POSZERZAMY HORYZONTY

TOM XXI

CZĘŚĆ III

Redakcja naukowa

Dr inż. Małgorzata Bogusz

Dr inż. Agnieszka Piotrowska-Puchała

Dr Monika Wojcieszak

MONOGRAFIA

SŁUPSK, WRZESIEŃ 2020

RECENZENCI:

Prof. dr hab. Maria Flis - Uniwersytet Jagielloński, Wydział Filozoficzny
Dr hab. Artur Jacek Kożuch prof. nadzw. UHP - Uniwersytet Przyrodniczo - Humanistyczny w Siedlcach, Wydział Nauk Ekonomicznych i Prawnych
Dr hab. Barbara Zwolińska, prof. nadzw. UG - Uniwersytet Gdański, Wydział Filologiczny
Dr hab. Wiesław Dyk, prof. nadzw. US - Uniwersytet Szczeciński, Wydział Teologiczny
Dr inż. Małgorzata Bogusz - Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny
Dr inż. Anna Sieczko - Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Nauk Ekonomicznych
Dr inż. Piotr Prus - Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii
Dr Jan Zawadka - Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Nauk Ekonomicznych
Dr Maciej Jewczak - Uniwersytet Łódzki, Wydział Ekonomiczno-Socjologiczny
Dr Anna Janicka - Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny
Dr Monika Wojcieszak - Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Ekonomiczno - Społeczny
Dr Lidia Jabłońska-Porzuczek - Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Ekonomiczno -Społeczny
Dr Agnieszka Żur - Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Instytut Ekonomii, Katedra Przedsiębiorczości i Innowacji
Dr Witold Trela - Prywatna działalność gospodarcza

WYDAWNICTWO:
Mateusz Weiland Network Solutions

Druk publikacji wykonano na podstawie dostarczonych oryginalnych tekstów, na odpowiedzialność autorów poszczególnych prezentacji.

ISBN: 978-83-63216-39-9

SPIS TREŚCI

I NAUKI TECHNICZNE, ŚCISŁE ORAZ PRZYRODNICZE

1. CZYNNIKI WARUNKUJĄCE ILOŚĆ CIEPŁA WPROWADZANEGO DO ZŁĄCZY W TRAKCIE PROCESU SPAWANIA
   Michał Macherzyński……...……...……10
2. PROJEKT I KONSTRUKCJA PŁASKIEGO LABORATORYJNEGO REAKTORA FOTOKATALITYCZNEGO Z IMMOBILIZOWANYM FILMEM KATALIZATORA
   Weronika Moskal……...…….……19
3. ROLA MIESZALNIKA GAZOWEGO W PROCESIE SPALANIA
   Mathias Romańczyk…….....……28
4. INOWACYJNA TECHNOLOGIA IGFC SEKTORA ENERGETYCZNEGO
   Mathias Romańczyk……...……43
5. ROZPOZNAWANIE GESTÓW INTERAKCJI CZŁOWIEK–KOMPUTER PRZY WYKORZYSTANIU REKURENCYJNYCH SIECI NEURONOWYCH TYPU LSTM
   Aleksander Sawicki…….....……60
6. PRZEGLĄD I PORÓWNANIE WYBRANYCH METOD ANALIZY DRGAŃ BELEK O ZMIENNEJ SZTYWNOŚCI
   Maciej Sobkiewicz……...……73
7. EKSPERYMENTALNE BADANIA ZMNIEJSZENIA OPORU AERODYNAMICZNEGO MODELU POJAZDU Z WYKORZYSTANIEM „SYNTHETIC JET”
   Dominik Wysocki……...…….……83
8. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PYŁU PM2,5 OD TEMPERATURY NA TERENIE MIEJSKIM POZA SEZONEM GRZEWCZYM
   Monika Załuska……..…...……100
9. BADANIE ZALEŻNOŚCI STĘŻENIA PYŁÓW ZAWIESZONYCH OD WILGOTNOŚCI WZGLĘDNEJ POWIETRZA
   Monika Załuska……...……..……108

10. PRÓBA POPRAWIENIA PARAMETRÓW EKSPLOATACYJNYCH ZAKŁADÓW GEOTERMALNYCH, POPRZEZ STYMULACJĘ CHEMICZNĄ SYSTEMÓW CHŁONNYCH
Tadeusz Szumiata, Jacek Zieliński……..117
11. METODA DEMATEL JAKO NARZĘDZIE UŁATWIAJĄCE DOBÓR TECHNOLOGII FUNDAMENTOWANIA POŚREDNIEGO
Katarzyna Gałek…….…..121
12. NANOKRYSTALICZNE WIELOWARSTWOWE POWŁOKI OSADZANE METODĄ ALD NA SOCZEWKI OKULAROWE
Adam Gorol, Adam Grala, Jakub Krężel, Patryk Mielniczek, Paweł Podsiedlik, Łukasz Zyg, Aleksandra Drygała, Magdalena Szindler……127
13. DYSKOMFORT CIEPLNY NA STANOWISKU GÓRNIKA-PRZYCZYNY I SKUTKI
Anna Lubosz, Piotr Mocek……...……137
14. PERSPEKTYWY ROZWOJU ARCHITEKTONICZNEGO I URBANISTYCZNEGO OBSZARU DOLINY PRĄDNIKA W KONTEKŚCIE OCHRONY DZIEDZICTWA ZABYTKOWEJ NADRZECZNEJ ZABUDOWY PRZEMYSŁOWEJ
Anna Pączek…….….145
15. ANALIZA WPŁYWU ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH NA WŁASNOŚCI FOTOWOLTAICZNE BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH
Ludwik Poniewiera, Katarzyna Broy, Natalia Feldek, Kamila Ksionsyk, Klaudia Niedziela, Daria Sudak, Magdalena Szindler, Aleksandra Drygała……156
16. WYZNACZANIE ENERGII CZĄSTECZEK H_2 ORAZ H_2^+ METODĄ PIMC
Filip Prątnicki……...….173
17. BADANIE I CHARAKTERYSTYKA PROMIENIOWANIA GAMMA W OPARCIU O POMIARY ROZPADÓW JĄDROWYCH IZOTOPU KOBALTU ^{60}CO
Filip Prątnicki……...…….185
18. POMIAR POLARYZOWALNOŚCI ORAZ WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA PRZY POMOCY INTERFEROMETRU RAYLEIGHA
Filip Prątnicki……...…….199
19. ODDZIAŁYWANIE ATOMU Z POLEM ELEKTROMAGNETYCZNYM W UJĘCIU PÓŁKLASYCZNYM
Filip Prątnicki……...…….210

20. DZIAŁANIA NAUKOWO-TECHNICZNE WPŁYWAJĄCE NA ZWIĘKSZENIE BEZPIECZEŃSTWA W RUCHU KOMUNIKACYJNYM
Paweł Rajczyk, Karolina Bednarczyk ……225
21. TECHNOLOGIA DRUKU 3D METODĄ FDM PRZYSZŁOŚCIĄ CYWILIZACJI
Paweł Rajczyk, Karolina Bednarczyk ……234
22. DYNAMICZNA SAMOORGANIZACJA NANOCZĄSTEK Z ZASTOSOWANIEM MATRYC ORAZ LIGANDÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH
Ewelina Tomczyk, Agnieszka Jędrych, Maciej Bagiński……..……245
23. WYKORZYSTANIE BAKTERII PROBIOTYCZNYCH W PROCESIE PRODUKCJI ŚMIETANY
Jakub Urban, Kamil Lutostański……..……..255
24. NIETYPOWE TWORZENIE WIĄZAŃ KOORDYNACYJNYCH W WYNIKU DOSTARCZENIA PARY ELEKTRONOWEJ PRZEZ ATOMY METALI ZIEM ALKALICZNYCH DO BH_3, ALH_3 I GAH_3
Dawid Faron……..265
25. FERROFLUIDY JAKO PRZYKŁADY MATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH. BUDOWA, ROZWÓJ ORAZ PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE
Anna Fenyk, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Agnieszka Łaska-Jesionowska, Agnieszka Skotowska……..……..274
26. FOTOPRZEŁĄCZALNE NANOMATERIAŁY HYBRYDOWE
Agnieszka Jędrych, Ewelina Tomczyk, Maciej Bagiński……..……283
27. ANALIZA WYBRANYCH SUBSTANCJI CZYNNYCH, CZYLI CO POWINNY ZAWIERAĆ PREPARATY PRZECIWTRĄDZIKOWE
Agnieszka Łaska-Jesionowska, Paulina Muskała,. Agnieszka Skotowska, Anna Fenyk……..294
28. BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ SIARKI W GLEBACH ORNYCH W ZLEWNI RZEKI BUG (1995 – 2015)
Urszula Tarasiuk……...……302
29. BADANIE ZAWARTOŚCI WWA W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO W OBRĘBIE ZLEWNI RZEKI BUG (1995 – 2015)
Urszula Tarasiuk……...……311

30. WPŁYW ZAGĘSZCZENIA OSOBNIKÓW MĘSKICH NA PIERWOTNY STOSUNEK PŁCI W NASIONACH POCHODZĄCYCH Z POPULACJI NATURALNYCH *RUMEX ACETOSA* L.
Barbara Pawełek……...…320
31. ZNACZENIE ZIÓŁ W PRODUKCJI MLEKA ORAZ PRZETWORÓW MLECZNYCH
Jan Zdulski, Witold Chabuz, Karolina Kasprzak-Filipek, Wioletta Sawicka-Zugaj, Aneta Krawiec……...…329
32. NEGATYWNE SKUTKI PRODUKCJI ROLNICZEJ I MOŻLIWOŚCI ICH OGRANICZANIA
Sebastian Krasuski……338
33. OPŁACALNOŚĆ PRODUKCJI RZEPAKU W GOSPODARSTWIE INDYWIDUALNYM
Sebastian Krasuski……345
34. UWARUNKOWANIA EKONOMICZNE UPRAWY OWOCÓW BORÓWKI WYSOIEJ
Sebastian Krasuski……353
35. NAWOŻENIE MINERALNE RZEPAKU OZIMEGO
Sebastian Krasuski……363

II NAUKI MEDYCZNE ORAZ WETERYNARYJNE

1. WYBRANE ZAGADNIENIA DOTYCZĄCE WPŁYWU WITAMINY C NA LUDZKI ORGANIZM
Katarzyna Kliniec, Marcin Dereziński, Krzysztof Przeorski, Mateusz Mendowski……371
2. OCENA WIEDZY SPOŁECZEŃSTWA NA TEMAT STOSOWANIA LEKÓW DOSTĘPNYCH BEZ RECEPTY ORAZ SUPLEMENTÓW DIETY WŚRÓD OSÓB DOROSŁYCH W POPULACJI POLSKIEJ. ROLA FARMACEUTY W EDUKACJI I SAMOLECZENIU PACJENTA
Laura Kokot, Katarzyna Kobryn, Sandra Kubatta, Magdalena Hurkacz……379

3. CUKRZYCA – CO WARTO WIEDZIEĆ ?
Aleksandra Maciejczyk, Magda Madoń……389
4. WPŁYW DIETY WEGETARIAŃSKIEJ NA PRZEBIEG CIĄŻY
Agata Orchel, Kacper Mika, Aleksandra Kozieł……398
5. NEUROTOKSYCZNE DZIAŁANIE TETRODOTOKSYNY I PERSPEKTYWA TERAPEUTYCZNEGO JEJ ZASTOSOWANIA
Katarzyna Pieklarz……405
6. WPŁYW INIEKCJI DOSZKLISTKOWYCH RANIBIZUMABU NA GRUBOŚĆ SIATKÓWKI W DOŁECZKU ORAZ FUNKCJE WZROKOWE PACJENTÓW Z CUKRZYCOWYM OBRZĘKIEM PLAMKI ŻÓŁTEJ
Bernadetta Płatkowska-Adamska, Magdalena Kal……414
7. WYKORZYSTANIE NANO- I MIKROSTRUKTUR JAKO NOŚNIKÓW SUBSTANCJI LECZNICZYCH
Bartłomiej Pyrak, Karolina Rogacka……422
8. ZNAJOMOŚĆ PODSTAW UDZIELANIA PIERWSZEJ POMOCY PRZEZ POLSKĄ MŁODZIEŻ
Agnieszka Maj, Dominika Gniewek……431
9. OCENA CZĘSTOTLIWOŚCI SPOŻYCIA ŻYWNOŚCI BĘDĄCEJ ŹRÓDŁEM PRZECIWUTLENIACZY W WYBRANEJ GRUPIE POPULACYJNEJ
Aleksandra Purkiewicz……444
10. ENZYM KATECHOLO-O-METYLOTRANSFERAZA (*COMT*) W ZESPOŁACH PSYCHOTYCZNYCH
Łukasz Grabowski……455
11. POLIETIOLOGICZNOŚĆ SYNDROMU ODDECHOWEGO CIELĄT
Karolina Grabowska, Estera Hul, Magdalena Kimla, Agnieszka Jankowska……467
12. RESUSCYTACJA KRĄŻENIOWO - ODDECHOWA I OPTYMALIZACJA OPIEKI PORESUSCYTACYJNEJ
Estera Hul, Agnieszka Jankowska, Karolina Grabowska, Magdalena Kimla……478
13. DYSPLAZJA U PSÓW
Agnieszka Jankowska, Karolina Grabowska, Estera Hul, Magdalena Kimla……489

14. SCHEMAT POSTĘPOWANIA PRZY PODEJRZENIU ROZSZERZENIA I SKRĘTU ŻOŁĄDKA U PSÓW
Magdalena Kimla, Agnieszka Jankowska, Karolina Grabowska, Estera Hul……..……498

I NAUKI TECHNICZNE, ŚCISŁE ORAZ PRZYRODNICZE

1. CZYNNIKI WARUNKUJĄCE ILOŚĆ CIEPŁA WPROWADZANEGO DO ZŁĄCZY W TRAKCIE PROCESU SPAWANIA

mgr inż. Michał Macherzyński
Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki
Katedra Technologii i Automatyzacji
ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-201 Częstochowa
Email: michalspaw1992@gmail.com

Abstrakt: Procesy spawania są procesami specjalnymi, co oznacza, że wynik końcowy w postaci spoiny nie zawsze jest powtarzalny. Ogólnie przyjęte zasady uznawania technologii spawania opierają się na obliczaniu energii liniowej spawania, która odzwierciedla ilość ciepła wprowadzonego do złącza podczas wykonywania spoiny. Według autora niniejszego artykułu dotychczasowy sposób określania tego parametru jest wysoce niedokładny z uwagi na nieuwzględnianie wielu zmiennych wpływających na ilość wprowadzanego do złącza ciepła. Niniejszy artykuł przybliża zagadnienie czynników warunkujących ilość ciepła wprowadzanego do złączy w trakcie procesu spawania, jak również opisuje dotychczasowy sposób wyznaczania energii liniowej spawania, konsekwencje błędnego jej określania oraz propozycję rozwiązania problemu niedoszacowania tego parametru.

Słowa kluczowe: spawanie, ciepło wprowadzone, energia liniowa

1. Wstęp

Spawanie polega na połączeniu minimum dwóch materiałów metalowych z zastosowaniem ciepła poprzez nadtopienie ich krawędzi i wymieszanie ciekłego metalu z dodatkiem, lub bez dodatku spoiwa. Takie połączenie nazywane jest spoiną. Aby sparametryzować procesy spawania przyjęto, iż dobrym wyznacznikiem efektu działania ciepła na metal jest energia liniowa spawania, która określa ilość ciepła wprowadzonego do złącza w trakcie procesu. Energia liniowa spawania została zawarta w specjalistycznych normach dotyczących wykonywania konstrukcji stalowych, a jej wartość wpływa bezpośrednio na zakres kwalifikacji technologii spawania, co przekłada się w konsekwencji na jakość wykonywanych konstrukcji. Bezpośrednia norma opisująca ten parametr, a do której odnoszą się kolejne, inne normy to PN-EN 1011 – *Zalecenia dotyczące spawania metali*. Poniżej przedstawiono obowiązujący wzór.

$$E_L = \frac{\eta UI}{v}, \frac{J}{mm} \quad (1)$$

gdzie:
E_L – energia liniowa spawania, *J/mm*
η – współczynnik sprawności cieplnej łuku spawalniczego, -
U – napięcie łuku, *V*
I – natężenie prądu spawania, *A*
v – prędkość spawania, *mm/s*

W trakcie parametryzowania rzeczywistego procesu spawania należy spisać z mierników urządzenia napięcie łuku oraz natężenie prądu spawania, a prędkość obliczyć z pomiarów pośrednich. W przypadku współczynnika sprawności cieplnej łuku spawalniczego należy skorzystać z tabeli zawartej w PN-EN 1011. Tabela ta z wybranymi wartościami przedstawiona została poniżej.

Tabela I. Wartości współczynnika sprawności procesu η wg normy PN-EN 1011 [10]

Metoda	**Wartości współczynnika sprawności procesu η**
111 – Ręczne spawanie łukowe elektrodą otuloną	0,8
121 – Spawanie łukiem krytym drutem elektrodowym litym	1,0
131 – Spawanie łukowe drutem elektrodowym litym w osłonie gazu obojętnego	0,8
135 – Spawanie łukowe drutem elektrodowym litym w osłonie gazu aktywnego	0,8
141 – Spawanie łukowe elektrodą nietopliwą w osłonie gazu obojętnego z dodatkiem drutu/pręta litego	0,6
15 – Spawanie plazmowe	0,6

Jak można zauważyć, współczynnik sprawności cieplnej łuku spawalniczego η jest jedynym współczynnikiem we wzorze (1). Zależy on od metody spawania i ma istotny wpływ na końcowy wynik obliczania E_L. Wprowadzenie η do wzoru (1) wynika z tego, iż różne metody spawania w różny sposób dostarczają ciepło do materiału. Współczynnik ten pozwala na korygowanie obliczonej wartości energii liniowej spawania o straty związane z oddawaniem ciepła przez daną metodę, co jednak, jak wykazują badania, jest niewystarczające aby dokładnie oszacować wartość E_L. Autor niniejszego artykułu przedstawia niemalże trzydzieści różnych czynników, które w większym lub mniejszym stopniu wpływają na ilość ciepła dostarczonego do złącza. Ich wpływ został poparty licznymi badaniami przeprowadzonymi przez niezależnych badaczy.

2. Materiał i metody

Czynniki nieujęte we wzorze (1), a wpływające na rzeczywistą wartość E_L można podzielić na trzy główne grupy, mianowicie ze względu na:

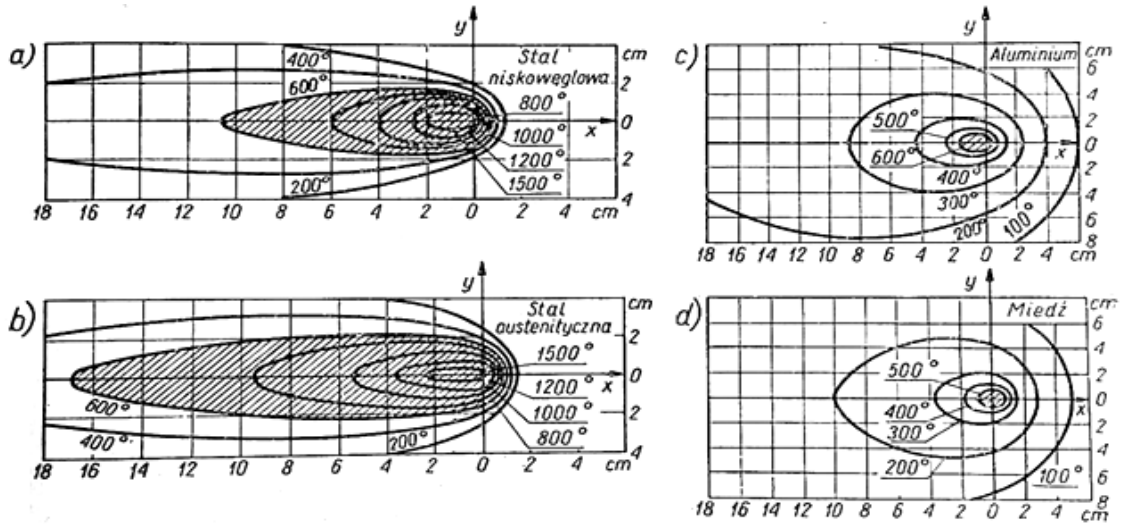
a) rodzaj materiału,
b) warunki i technikę spawania,
c) sposób wprowadzenia ciepła do złącza.

Poniżej przedstawiono charakterystyki najważniejszych zmiennych należących do wyżej wymienionych podgrup.

- **Skład chemiczny materiału podstawowego**

Skład chemiczny materiałów wpływa na własności fizyczne, jak przewodność cieplna Q lub pojemność cieplna C, które mają wpływ na szybkość nagrzewania się materiału

spawanego oraz na prędkość odprowadzenia ciepła ze strefy złącza. Wyższa przewodność cieplna przyspiesza stygnięcie, ponieważ ciepło przemieszcza się w głąb elementu. Może to powodować niezgodności spawalnicze, takie jak przyklejenia lub podhartowania. Pojemność cieplna warunkuje ilość energii, jaką należy doprowadzić do metalu w celu zmiany jego temperatury. Materiały o większej pojemności cieplnej wymagają bardziej skoncentrowanych źródeł ciepła, które szybciej nagrzewają spawany materiał. Wpływ powyższych można przestawić za pomocą rozkładu temperatury śladu cieplnego tworzącego się wokół jeziorka spawalniczego. Przykłady przedstawiono na rysunku 1.

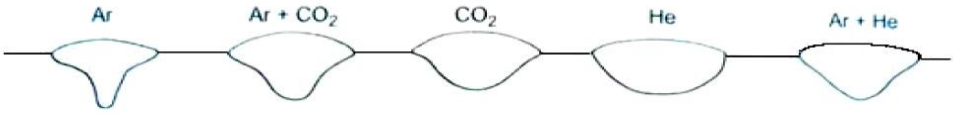


Rysunek 1. Wpływ własności fizycznych metalu na pole cieplne dla stałych parametrów spawania oraz stałej grubości blach [5]

Pola cieplne różnią w zależności od rodzaju materiału. W przypadku aluminium i miedzi ślad cieplny rozprzestrzenia się na większym obszarze niż w przypadku stali niskowęglowej i austenitycznej z uwagi na ich stosunkowo wysokie wartości przewodności cieplnej, a absorpcja ciepła powoduje zmniejszenie maksymalnej temperatury w punkcie nagrzewania.

- **Rodzaj gazu osłonowego**

Gazy osłonowe chronią jeziorko spawalnicze przed dostępem gazów zawartych w atmosferze. Mają one różne własności, co przekłada się na kształt geometryczny wtopienia spoiny. Jedną z nich jest potencjał jonizacji wpływający na koncentrację energii w słupie łuku spawalniczego. Wyższy potencjał jonizacji gazu powoduje szerszy rdzeń łuku co prowadzi do poszerzenia i spłycenia spoiny. Gazem posiadającym wysoki współczynnik jonizacji jest hel – 2372 [kJ/mol], a niski argon – 1520 [kJ/mol]. Spawanie w osłonie argonu powoduje wąskie i głębokie wtopienie, a w osłonie helu płytkie i szerokie, co prezentuje rysunek 2.



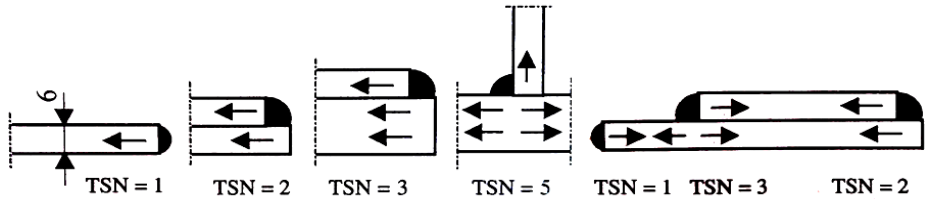
Rysunek 2. Kształt wtopienia w zależności od zastosowanego rodzaju gazu osłonowego [11]

- **Skład chemiczny aktywatora**

Innym przykładem wpływu zewnętrznego czynnika na geometrię wtopienia jest topnik stosowany w metodzie A-TIG. Nałożenie na spawany materiał warstwy specjalnego topnika pozwala zmniejszyć do 40% natężenie prądu spawania w stosunku do standardowej metody TIG osiągając jednocześnie identyczną głębokości wtopienia [6,7]. W metodzie A-TIG obserwuje się nawet dwukrotnie głębsze wtopienie przy tych samych parametrach spawania co w metodzie bez stosowania topnika.

- **Kształt i grubość złącza**

Spawanie elementów o różnej grubości oraz złączy o różnych geometriach połączenia są problematyczne z uwagi na inne szybkości odprowadzania ciepła w różnych kierunkach. W literaturze takie przypadki opisano pojęciem ostrości cieplnej, która jest zdefiniowana, jako *„ilościowe ujęcie wpływu grubości elementów spawanych na łatwość rozprowadzania w nich ciepła*". Przykłady wartości liczby TSN przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Przykładowe wartości liczby TSN [12, 13]

Liczba TSN, mimo istotnego wpływu na rozgrzewanie się elementów podczas spawania nie jest uwzględniana we wzorze (1).

- **Temperatura otoczenia**

Według badań [12] podczas spawania w ujemnej temperaturze następuje wychłodzenie zewnętrznej strefy łuku spawalniczego, co prowadzi do zwiększenia gęstości prądu spawania w słupie łuku i wpływa na zwiększenie głębokości wtopienia.

- **Temperatura podgrzewania wstępnego materiału podstawowego i spoiwa**

Podgrzewanie wstępne materiałów stosuje się przede wszystkim podczas spawania materiałów o grubościach >20mm, materiałów o wysokim równoważniku węgla oraz podczas spawania złączy o dużych dysproporcjach łączonych elementów. Zabieg ten powoduje wprowadzenie do materiału dodatkowego ciepła, które nie jest uwzględniane podczas obliczania energii liniowej ze wzoru (1). Czynnik ten znacznie wpływa na sumaryczną ilość energii dostarczonej do złącza. Spawalność niektórych materiałów jest uwarunkowana zastosowaniem podgrzewania wstępnego. W takim przypadku temperaturę Tp wyznacza się najczęściej ze wzoru (2).

$$T_p = 350\sqrt{C_E - 0,25} \quad (2)$$

Innym sposobem dostarczenia dodatkowej ilości ciepła do złącza jest podgrzanie wstępne materiału dodatkowego przed spawaniem. Stosowane jest to na przykład podczas spawania metodą TIG z tzw. gorącym drutem. Metoda polega na indukcyjnym podgrzewaniu spoiwa dostarczanego automatycznie do temperatur nawet rzędu 200-300°C.

- **Pozycja i kierunek spawania**

Pozycja spawania w istotny sposób wpływa na ilość ciepła dostarczonego do złącza [4]. Zastosowanie jednakowych parametrów spawania podczas wykonywania spoin w pozycjach podolnej (PA), pionowej z dołu do góry (PF) oraz w pułapowej (PE) skutkować będzie osiągnięciem różnych pól poprzecznych wtopienia. Spoina pachwinowa wykonana w pozycji PF osiągnie największe pole poprzeczne, a w pozycji PE najmniejsze, ponieważ spawanie w pozycji PF wymaga zastosowania ściegów zakosowych, które powodują zwiększanie głębokości wtopienia w blachy boczne powiększając ogólną objętość wtopienia. W przypadku pozycji PE duża część materiału dodatkowego spływa tworząc wypukłe lico spoiny, które ma negatywny spływ na wytrzymałość zmęczeniową złącza, a nadlew nie jest brany pod uwagę w przypadku określania użytkowego wymiaru spoiny.

- **Długość łuku**

W trakcie spawania łukowego, łuk elektryczny jarzy się pomiędzy końcówką elektrody a jeziorkiem spawalniczym. Jego długość jest zmienna. W przypadku procesów z płaską charakterystyką prądowo-napięciową (np. MIG, MAG) długość łuku jest stała podczas spawania dzięki zjawisku samoregulacji długości łuku spawalniczego, którego zmiana następuje dopiero w momencie zwiększania prądu spawania. W przypadku procesów z opadającą charakterystyką prądowo-napięciową (np. MMA, TIG) długość łuku jest zmienna w trakcie spawania. Dla przykładu w metodzie 141 (TIG) długość łuku podczas spawania można zmieniać o ±2mm bez znaczącego zaburzenia stabilności jarzenia się łuku. Zmniejszenie długości łuku o 1mm może nawet trzykrotne zwiększyć gęstośś prądu w plamce anodowej, co wpływa na kształt geometryczny wtopienia oraz w konsekwencji rzeczywistą energię liniową spawania [1].

- **Kształt geometryczny źródła ciepła**

Podczas spawania obserwuje się różne szerokości łuku spawalniczego, c zależne jest m.in. od zastosowanej metody. Przy szerokim łuku spoina będzie szeroka i płytka, a przy łuku zawężonym - wąska i głęboka. Zmiana geometrii łuku związana jest z wartością napięcia elektrycznego, częstotliwością prądu spawania, średnicą elektrody/drutu elektrodowego, zaostrzeniem elektrody wolframowej w metodzie TIG oraz z przebiegiem prądu elektrycznego. Zawężenie łuku wiąże się z koncentracją energii, co może prowadzić do zbyt szybkiego stygnięcia złącza i w przypadku spawania np. materiałów wrażliwych na pęknięcia gorące może dojść do powstania niezgodności [9].

- **Biegunowość prądu**

Biegunowość prądu spawania jest zależna od charakterystyki procesu, jednak niektóre metody spawania umożliwiają spawanie zarówno prądem przemiennym, jak i stałym z biegunowością ujemną lub dodatnią na uchwycie, np. metoda MMA. Elektrody rutylowe

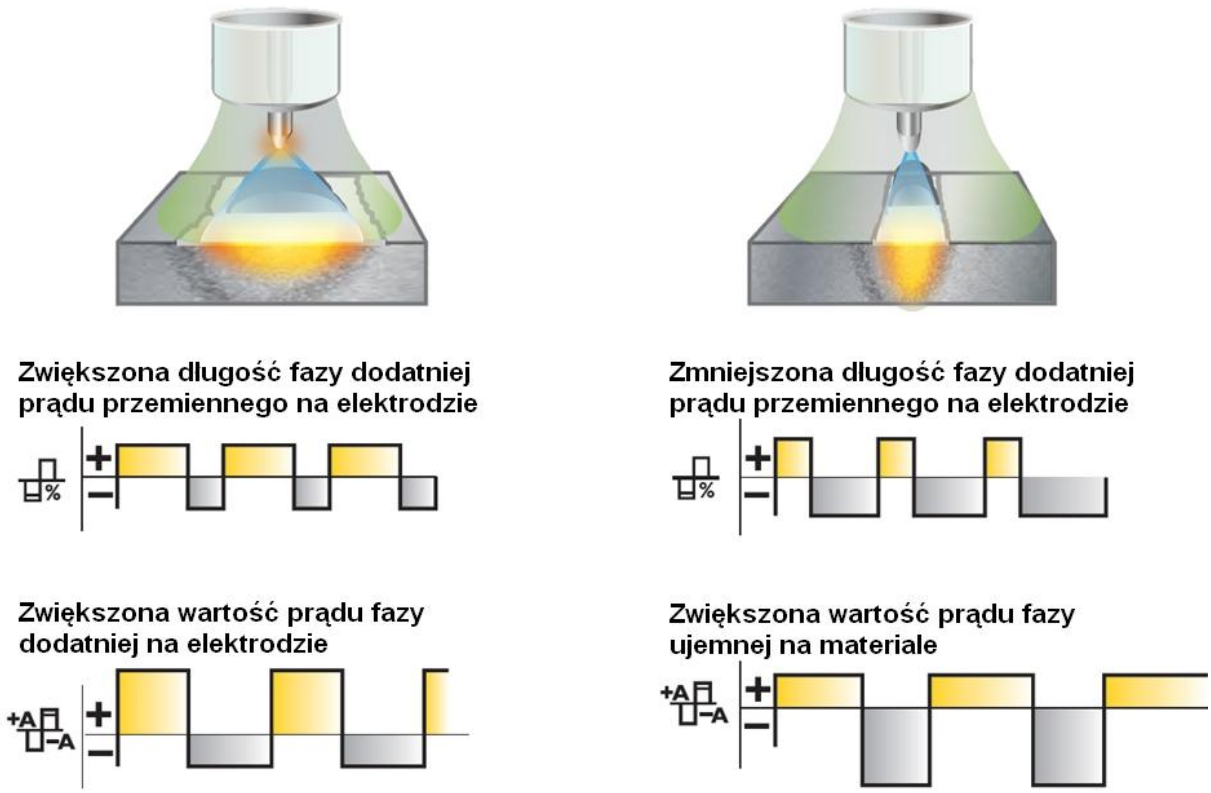
pozwalają na spawanie każdym typem biegunowości. Rozkład ciepła w łuku jest zależny od rodzaju i biegunowości prądu. Podczas spawania prądem przemiennym rozkład ciepła wynosi 50:50, tj. połowa ciepła z łuku trafia do jeziorka, a połowa do końcówki elektrody. Podczas spawania prądem stałym w strefie anodowej koncentruje się 60÷70% ciepła z łuku, a w strefie katodowej 30÷40%, zatem biegunowość prądu wpływa na ilość ciepła wprowadzonego do materiału. Wzór (1) nie uwzględnia tego czynnika, dlatego podczas spawania z biegunowością DC+ oraz DC- z zachowaniem tych samych parametrów prądowo-napięciowych oraz prędkości spawania można uzyskać identyczne wartości E_L, a zupełnie różniące się od siebie poprzeczne pola powierzchni wtopienia.

- **Częstotliwość impulsów**

Zaawansowane urządzenia spawalnicze umożliwiają kształtowanie kształtu przebiegu prądu spawania, co umożliwiło powstanie impulsowych metod przenoszenia metalu w łuku. Spawanie impulsowe polega częstych i krótkich wzrostach mocy w trakcie procesu, które powodują m.in.: zmianę gęstości prądu, zawężenie łuku spawalniczego oraz bezzwarciowe przenoszenie metalu w łuku. Liczne urządzenia spawalnicze umożliwiają zmianę częstotliwości pulsacji prądu. Badania wykazały [8], że częstotliwość pulsacji nie ma wpływu na natężenie i napięcie prądu, w związku z czym energia liniowa spawania obliczana według wzoru (1) pozostaje na stałym poziomie. Udowodnione jest jednak, że częstotliwość impulsów wpływa na wartość poprzecznego pola powierzchni spoin.

- **Balans prądu przemiennego**

W nowoczesnych inwertorowych urządzeniach spawalniczych do spawania metodą TIG stosowane są specjalne układy elektroniczne umożliwiające zmianę balansu prądu przemiennego. Poniżej przedstawiono 2 sposoby realizacji tego procesu [3].



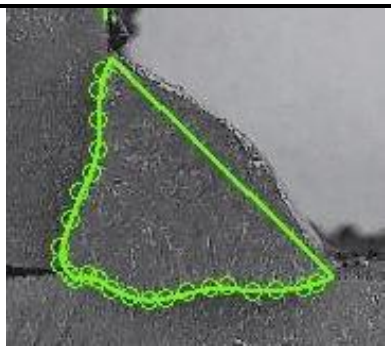
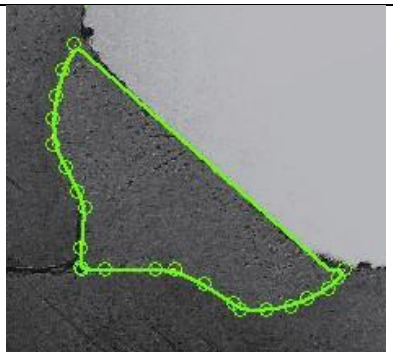
Rysunek 4. Wpływ balansu prądu przemiennego na kształt geometryczny wtopienia

Z powyższego rysunku wynika, że zmiana ilość ciepła generowanego w strefie jeziorka spawalniczego może być realizowana poprzez balansowanie długością czasu trwania fazy dodatniej, bądź poprzez balansowanie wartością prądu fazy dodatniej. Zmiany te skutkują zmianą rozkładu ciepła, co wpływa na szerokość oraz głębokość wtopienia. Stwarza to problem podczas szacowania rzeczywistej wartości E_L.

- **Rodzaj ściegu**

Technikę wykonywania spoin ze względu na typ ściegu można podzielić na dwa główne typy: spawanie prostoliniowe oraz spawanie zakosowe. Spoiny wykonane prostoliniowo są stosunkowo wąskie, głęboko wtopione i mają wypukłe lico. Dla porównania, spoiny wykonane taką samą E_L wg wzoru (1), lecz techniką zakosową są szersze, płycej wtopione i często mają płaskie lico. Zmiana techniki spawania wiąże się ze zmianą kształtu geometrycznego wtopienia, co przedstawiono poniżej [4].

Tabela II. Porównanie pól poprzecznych spoin wykonywanych różnymi technikami spawania

Dane wykonania spoiny	**Fotografia**
Metoda spawania: MAG Pozycja spawania: podolna Typ ściegu: prostoliniowy Natężenie prądu spawania: 158A Napięcie łuku: 22,5V Prędkość spawania: 3,3mm/s Poprzeczne pole powierzchni wtopienia P_W: 25,759mm2 Wartość E_L według wzoru (3): 862[J/mm]	
Metoda spawania: MAG Pozycja spawania: podolna Typ ściegu: zakosowy Szerokość oscylacji: 4mm Natężenie prądu spawania: 129A Napięcie łuku: 20,9V Prędkość spawania: 2,5 mm/s Poprzeczne pole powierzchni wtopienia P_W: 32,453mm2 Wartość E_L według wzoru (3): 863[J/mm]	

Pomimo prawie jednakowych wartości energii liniowych spawania obliczonych wg wzoru (1) różnica wartości pól poprzecznych powierzchni wtopienia wynosi o około 20%, co oznacza znaczny wpływ tej zmiennej na wartość rzeczywistej energii liniowej spawania.

3. Wyniki i dyskusja

Przedstawione powyżej czynniki nie są uwzględniane we wzorze (1), tak więc ich wpływ nie jest w żadnym stopniu brany pod uwagę podczas wyznaczania parametrów spawania. Jest to duży błąd, ponieważ istnieje szereg stali, które są bardzo wrażliwe na ilość wprowadzonego ciepła. Zbyt niska energia liniowa może prowadzić na przykład do podhartowań, natomiast zbyt wysoka do przegrzania się struktury i np. wypalenia części składników stopowych. W przypadku stali wysokostopowych wrażliwym składnikiem okazuje się być czasem chrom, który jest niezbędny do zapewnienia odporności korozyjnej stali w różnych niekorzystnych warunkach. Biorąc jednak pod uwagę liczbę opisanych czynników, nielogicznym jest wprowadzenie do wzoru (1) całego szeregu współczynników, ponieważ wiązałoby się to z bardzo dużym błędem wyniku.

Analizując powyższe można wnioskować, że szacowanie wartości energii liniowej spawania powinno zostać zmienione. Autor niniejszego artykułu pracuje nad rozwiązaniem, które pozwoli określać ilość ciepła wprowadzonego do złączy poprzez pomiar poprzecznego pola powierzchni spoiny, co pozwoli określić E_L z uwzględnieniem wszystkich czynników które miały wpływ na kształtowanie się wtopienia, ponieważ pomiar pola powierzchni przekroju jest pomiarem uzyskanego efektu. Każda zmienna mające wpływ na objętość wtopienia będzie brana pod uwagę w ostatecznym wyniku. Pozwoli to na wyznaczenie nie

tylko odpowiednich parametrów spawania, ale również na ich korygowanie względem zmian warunków spawania.

4. Wnioski

Po przeanalizowaniu wpływu różnych czynników na iść ciepła wprowadzonego do złączy można zauważyć, iż proces spawania jest dużo bardziej złożony niż można się tego spodziewać. Założenie, że wzór (1) jest kompletny i daje powtarzalny i rzeczywisty wynik może prowadzić do błędów, które mogą skutkować awarią konstrukcji, co z kolei może się okazać tragiczne w skutkach. Praca nad rozwiązaniem omawianego problemu jest zatem bardzo istotną kwestią, wartą uwagi i czasu.

Określenie i stabelaryzowanie wartości pól poprzecznych spoin w stosunku do rodzaju materiału, warunków i techniki spawania oraz sposobu wprowadzenia ciepła do złącza może okazać się bardzo szerokim i czasochłonnym zagadnieniem, jednakże uzyskane efekty pozwolą nie tylko na wydłużenie żywotności wykonywanych konstrukcji, ale również zwiększą bezpieczeństwo poprzez zmniejszenie ryzyka awarii.

Bibliografia:

1 Fan H.G., Na S.J., Shiz Y.W. (1997). Mathematical model of arc in pulsed current gas tungsten arc welding. J. Phys. D: Appl. Phys. 30.
2 Goworov I.I., Slepcov V.P., Argunova T.V. (1978). Tiempieratura dugi pri swarkie w usłowijach nizkich tiempieratur okružajaszczej sriedy. Svarocznoje Proizwodstwo 7.
3 Lincoln Global Inc. (2016). ASPECT 375 – Quick Reference Guide. Lincoln Electric
4 Macherzyński M. (2016). Charakterystyka spoin pachwinowych wykonywanych w różnych pozycjach metodą 135. Praca inżynierska pod kierunkiem dr inż. Kwiryna Wojsyka, Częstochowa.
5 Myśliwiec M. (1972). Cieplno-mechaniczne podstawy spawalnictwa. Warszawa, WNT.
6 Niagaj J. (2003). Wpływ parametrów spawania metodą A-TIG na kształt spoin i własności mechaniczne złączy ze stali austenitycznej. Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach, nr 5.
7 Niagaj J. (2010). Zalety spawania metodą A-TIG austenitycznych stali nierdzewnych. Przegląd Spawalnictwa, nr 12.
8 Ostromęcka M., Cegielski P., Kolasa A. (2018). Wpływ częstotliwości prądu pulsującego w metodzie TIG na wybrane aspekty doprowadzania ciepła podczas spawania stali 321. Przegląd Spawalnictwa, nr 3.
9 Pilarczyk J. Spawanie i napawanie elektryczne metali. Katowice. Wydanie drugie uzupełnione, Śląsk Spółka z o.o.
10 Polski Komitet Normalizacyjny. PN-EN 1011-1:2009 – Spawanie – Zalecenia dotyczące spawania metali – Część1: Ogólne wytyczne dotyczące spawania łukowego
11 Słania J. (2012). Wprowadzenie do spawania łukowego w osłonach gazowych. Kurs Międzynarodowego Inżyniera / Technologa / Mistrza / Instruktora spawalnika (IWE/IWT/IWS/IWP). Instytut Spawalnictwa w Gliwicach.
12 Tasak E. (2002). Spawalność stali. Kraków, FOTOBIT.
13 Tasak E., Ziewiec A. (2009). Spawalność materiałów konstrukcyjnych. Kraków, JAK. Tom I.

2. PROJEKT I KONSTRUKCJA PŁASKIEGO LABORATORYJNEGO REAKTORA FOTOKATALITYCZNEGO Z IMMOBILIZOWANYM FILMEM KATALIZATORA

Weronika Moskal
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
ul. Warszawska 24, 31 - 155 Kraków
Email: weronikamoskal96@gmail.com

1. Wstęp

Jednym z największych problemów dzisiejszego świata jest zanieczyszczenie środowiska. Rozwój gospodarki, przemysłu spożywczego, farmaceutycznego oraz chemicznego, jak również postęp technologiczny przyczyniają się do zwiększenia ilości zanieczyszczeń w powietrzu, w wodach powierzchniowych oraz gruntowych (Malato, Fernández-Ibáñez i Maldonado, 2009). Szczególnym zagrożeniem dla środowiska jest przedostawanie się antybiotyków do wód. Podstawowym źródłem tych substancji jest przemysł farmaceutyczny, szpitale, zakłady weterynaryjne oraz gospodarstwa domowe.

Znanych jest wiele metod oczyszczania wód z toksycznych substancji organicznych, jednakże techniki te nie eliminują zanieczyszczeń, tylko przenoszą je do innej fazy lub usuwają jedynie część z nich. Dlatego rozpoczęto poszukiwanie nowych metod, które pozwalają uzdatnić wodę do stanu ponownego użycia. Poczyniono szereg badań dotyczących oczyszczania na podstawie, których stworzono nowe metody przetwarzania oraz strategie kontroli niebezpiecznych odpadów i ścieków o wysokiej zawartości związków organicznych, o zmiennej toksyczności i niskiej biodegradacji, które nazwano AOP- zaawansowane procesy utleniania (Jefferson, Jeffrey, Palmer i Stuetz, 2004).

2. Materiały i metody

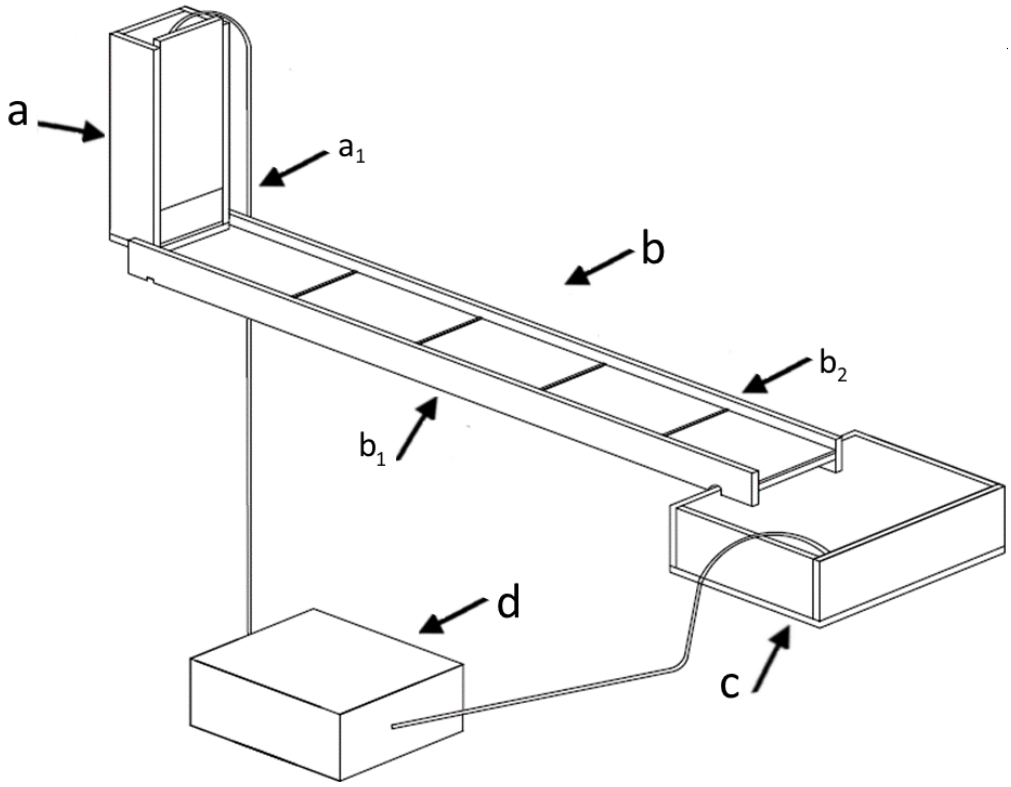
Zaawansowane procesy utleniania charakteryzują się użyciem silnych utleniaczy. W procesach tych wytwarzane są wolne rodniki hydroksylowe, które posiadają wysoki potencjał utleniający oraz charakteryzują się szybkością i nieselektywnym utlenieniem związków organicznych do dwutlenku węgla i wody. Podstawową zaletą procesów AOP jest neutralność w stosunku do środowiska, gdyż nie generują one szkodliwych produktów ubocznych (Ibhadon i Fitzpatrick, 2013).

Skuteczną, nowatorską metodą usuwania zanieczyszczeń organicznych jest heterogeniczna fotokataliza, czyli utlenianie fotokatalityczne, przy wykorzystaniu półprzewodników. Fotokataliza to zaawansowany proces utleniania wykorzystujący zdolność światła UV do pobudzenia fotokatalizatora, który inicjuje reakcje w obecności światła oraz bierze udział w przemianie chemicznej substratów reakcji, ale nie jest przy tym zużywany. Najczęściej jako półprzewodniki stosuje się tlenek tytanu TiO_2 (Blanco Gálvez, Malato Rodríguez, Peral, Sánchez i Cardona, 2015).

Fotokatalizę heterogeniczną można stosować w procesach prowadzonych w reaktorach fotokatalitycznych, które są modyfikowane w zależności od warunków, w jakich

prowadzone są zaawansowane procesy utleniania. Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów, które usprawniają i zwiększają efektywność prowadzonych w nich procesów (Hermann, 2005).

W artykule skupiono się na aspektach projektowych i opisie konstrukcji stanowiska laboratoryjnego, płaskiego reaktora fotokatalitycznego z immobilizowanym filmem katalizatora tytanowego. Rysunek 1 przedstawia projekt opisywanego stanowiska badawczego.



Rysunek 1. Konstrukcja płaskiego laboratoryjnego reaktora fotokatalitycznego z immoblizowanym filmem katalizatora. Oznaczenia: a - zbiornik wypływowy górny, a_1 - płytka do regulacji wysokości otworu wypływowego b - płyta, na którą nanosi się płytki z fotokatalizatorem, b_1 - osłony, b_2 - przelewy, c - zbiornik dolny, d – pompa perystaltyczna

Stanowisko składa się z czterech głównych elementów: zbiornika wypływowego górnego, płyty, na której znajdują się płytki szklane z naniesioną warstwą fotokatalizatora, zbiornika dolnego oraz pompy perystaltycznej. Materiałem konstrukcyjnym jest szkło akrylowe.

Podczas projektowania płaskich reaktorów fotokatalitycznych należy wziąć pod uwagę wiele czynników, które sprawiają, że reaktor działa efektywnie i ekonomicznie. Jednym z głównych aspektów jest uzyskanie jak największej powierzchni kontaktu katalizatora z degradowanym reagentem oraz odpowiednie ustawienie go na działanie światła słonecznego (Blanco-Gálvez, 2005). Na intensywność procesu wpływa również grubość filmu cieczy znajdującej się na powierzchni katalizatora. Im grubsza warstwa cieczy tym mniejsza ilość promieniowania dociera do katalizatora, a to wpływa na zmniejszenie się stopnia przereagowania (Grzechulska-Damszel, Orecki, Mozia, Tomaszewska i Morawski, 2006).

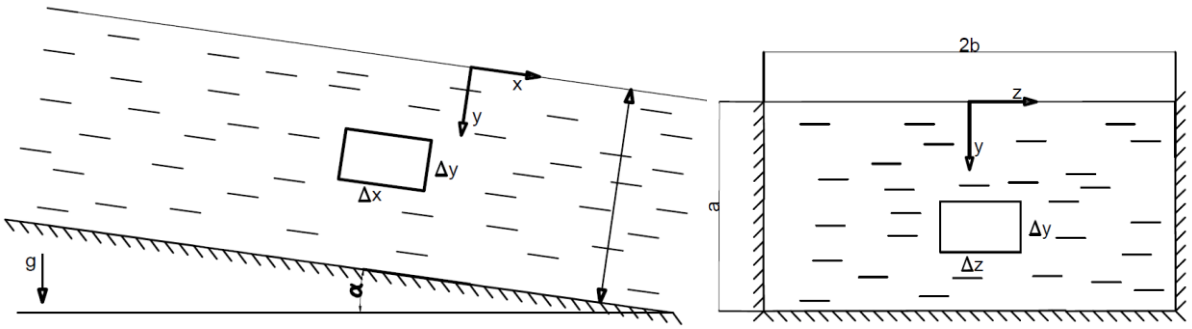
W pracy przeanalizowano działanie reaktora fotokatalitycznego, przez który ciecz przepływa cienkowarstewkowo ruchem laminarnym. W przypadku spływu cienkowarstewkowego cieczy ważny jest dobór odpowiedniej grubości filmu oraz równomierny rozpływ medium po całej powierzchni płytki z naniesionym katalizatorem (Doniec, 1989). Utrzymanie jednolitej struktury cienkiej warstwy cieczy spływającej po powierzchni płyty zależy od natężenia przepływu i właściwości ciecz oraz od charakterystyki powierzchni płaskiej i jej kąta nachylenia (Broniarz-Press, 2004).

Ponadto analizując teoretycznie spływ cienkiej warstewki cieczy w reaktorze bierze się pod uwagę jedynie parametry dotyczące spływu laminarnego. Dla ruchu cienkowarstewkowego przyjmuje się górną wartość krytyczną liczby Reynoldsa równą 50000 (Praca zbiorowa Instytutu Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej, 1994). Aby wyliczyć krytyczną wartość liczby Reynoldsa potrzebna jest znajomość właściwość fizycznych płynu oraz wartości prędkości średniej przepływającej cieczy.

Zależność prędkości średniej od parametrów fizykochemicznych i procesowych można obliczyć wykorzystując zależność wyprowadzoną z równania Naviera-Stokesa – postać wektorowa (1).

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + \rho g \tag{1}$$

Poniżej przedstawiono opis matematyczny spływu cienkiej warstewki cieczy w kanale otwartym, nachylonym do poziomu pod kątem α i o lepkości medium równej lepkości kinematycznej wody. Interpretacja graficzna spływu cienkiej warstewki cieczy po powierzchni pochyłej znajduje się na rysunku 2.



Rysunek 2. Spływ cienkiej warstewki cieczy po powierzchni pochyłej

Ze względu na geometrie spływającej warstwy zastosowano współrzędne prostokątne. Przepływ potraktowano jako ruch płaski, uwarstwiony i ustalony. Ze względu na fakt, iż stosunek szerokości warstwy płynu do grubości cienkiej warstewki cieczy jest duży spływ płynu sprowadza się do ruchu warstwy nieskończenie szerokiej. Również nie uwzględnia się wpływu ścianek bocznych na przepływ, a ruch cieczy odbywa się tylko w jednej płaszczyźnie. Po analizie przepływu oraz uwzględnieniu równania ciągłości i przyjętych założeń równanie ruchu sprowadza się do postaci równania różniczkowego zwyczajnego (Pohorecki, 1977).

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = -\rho g \sin \alpha \tag{2}$$

a) brak przepływu na powierzchni katalizatora

$$\frac{du_x}{\partial y} = 0 \;\; dla \;\; y = 0 \tag{3}$$

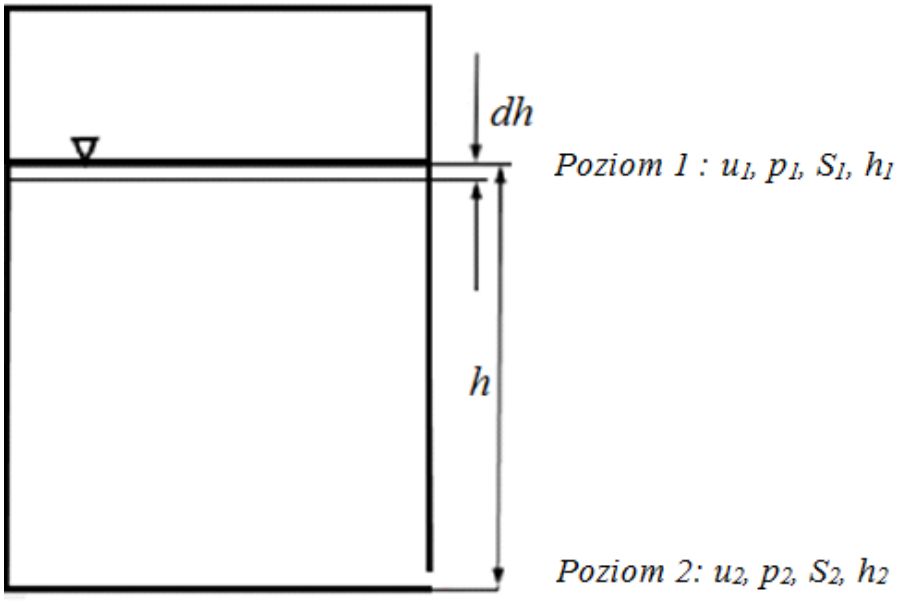
b) brak tarcia od strony powietrza

$$u_x = 0 \;\; dla \;\; y = a \tag{4}$$

Założono także stałą gęstość cieczy w trakcie prowadzenia doświadczenia oraz brak ścinania na styku gaz-ciecz, gdyż faza gazowa jest nieruchoma. Dodatkowo przyjęto, że proces przebiega w stanie ustalonym. Całkując równanie (2) z powyższymi warunkami brzegowymi, po wprowadzeniu przedstawionych założeń, wyznaczono zależność prędkości średniej od parametrów przepływu cieczy (Grzywacz i Szyman, 2018).

$$u_m = \frac{a^2 \rho g \sin \alpha}{3\mu} \tag{5}$$

Do zaprojektowania dystrybutora cieczy zastosowano równanie Bernoulliego i równanie ciągłości. Równanie Bernoulliego stosuje się dla przepływów płynów doskonałych, ale również dla płynów rzeczywistych, gdy mamy do czynienia z przepływem, w którym można pominąć lepkość i przyjąć brak zmiany parametrów hydrodynamicznych w czasie w konkretnym punkcie pola (Lamb, 1986). Jednym z przykładów tego przepływu jest wypływ cieczy przez otwory. Wykorzystując równanie Bernoulliego wyznaczono prędkości wypływu cieczy ze zbiornika górnego (Rysunek 3.).



Rysunek 3. Zbiornik z małym otworem wypływowym

Otrzymano zależność (6).

$$u_2 = \sqrt{\frac{2g(\frac{p_1 - p_2}{\rho g} + h)}{1 - (\frac{S_2}{S_1})^2}} \quad (6)$$

Równanie (6) można uprościć do równania (7) zakładając, że ciśnienie na powierzchni cieczy i u wylotu otworu jest równe ciśnieniu atmosferycznemu. Ponadto przyjmuje się przepływ stacjonarny, w którym prędkość cieczy na poziomie 1 równa jest zeru, a na poziomie 2 odpowiada wartości prędkości średniej wypływu wyznaczonej na postawie równania Naviera-Stoeksa (Bukowski, 1959). Zakłada się, że otwór, przez który wypływa ciecz jest na tyle mały, że stosunek pola przekroju otworu do powierzchni zbiornika może być zaniedbywalny. Ponadto do zależności na prędkości wypływu cieczy rzeczywistej ze zbiornika wprowadza się współczynnik prędkości, który uwzględnia tarcie wypływającej cieczy o ścianki zbiornika oraz opory wypływu. Również należy wziąć pod uwagę zjawisko kontrakcji związane ze zmianą przekroju strugi cieczy. Dla danego przypadku przyjęto współczynnik prędkości φ równy 0.98 oraz bezwymiarowy współczynnik zwężenia strugi α równy 0,62 (Praca zbiorowa Instytutu Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej, 1994).

Uwzględniając powyższe założenia i współczynniki otrzymano wzór (7) na rzeczywistą prędkość wypływu cieczy ze zbiornika:

$$u_2 = \varphi\alpha\sqrt{2gh} \quad (7)$$

Przekształcając powyższy wzór (7) wyznaczono równanie (8) opisujące wysokość cieczy znajdującej się w zbiorniku otwartym z małym otworem wypływowym.

$$h = \frac{{u_2}^2}{2g\alpha^2\varphi^2} \quad (8)$$

3. Wyniki i dyskusja

Stosując równanie (5) wyznaczono zależność prędkości średniej przepływu cieczy przez reaktor od parametrów fizykochemicznych i procesowych dla wybranych kątów nachylenia płyty oraz dla różnych wysokości filmu cieczy (Tabela 1.). Dostępna do zastosowania pompa perystaltyczna charakteryzowała się stosunkowo małą wydajnością co spowodowało, że niektóre prędkości należało odrzucić. Ograniczeniem była również wysokość pomieszczenia, w którym znajdowała się konstrukcja. Maksymalna wysokość zbiornika górnego nie mogła być większa jak 1,6 m.

Tabela 1. Prędkości średnie dla wybranych kątów nachylenia płyty oraz dla różnych wysokości filmu cieczy

Wysokość filmu cieczy [m]	**PRĘDKOŚĆ ŚREDNIA CIECZY** $\left[\frac{m}{s}\right]$				
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	1 °	**2 °**	**3 °**	**4 °**	**5 °**
0,001	0,0568	0,114	0,170	0,227	0,284
0,002	0,227	0,455	0,682	0,909	1,14
0,003	0,511	1,02	1,53	2,04	2,55
0,004	0,909	1,82	2,73	3,63	4,54
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				

	6 °	**7 °**	**8 °**	**9 °**	**10 °**
0,001	0,340	0,397	0,453	0,509	0,565
0,002	1,36	1,59	1,81	2,04	2,26
0,003	3,06	3,57	4,08	4,58	5,09
0,004	5,45	6,35	7,25	8,15	9,05
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	11 °	**12 °**	**13 °**	**14 °**	**15 °**
0,001	0,622	0,677	0,733	0,788	0,843
0,002	2,49	2,71	2,93	3,15	3,37
0,003	5,59	6,09	6,59	7,09	7,59
0,004	9,95	10,8	11,7	12,6	13,5

Wykorzystując dane z Tabeli 1 wyznaczono natężenia przepływu cieczy po pochyłej płycie reaktora (Tabela 2.).

Tabela 2. Natężenia przepływu dla wybranych kątów nachylenia płyty oraz dla różnych wysokości filmu cieczy

Wysokość filmu cieczy [m]	**NATĘŻENIE PRZEPŁYWU CIECZY** $\left[\frac{m^3}{s}\right]$				
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	1 °	**2 °**	**3 °**	**4 °**	**5 °**
0,001	0,341	0,682	1,02	1,36	1,70
0,002	2,73	5,45	8,18	10,9	13,6
0,003	9,21	18,4	27,6	36,8	45,9
0,004	21,8	43,6	65,4	87,2	108
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	6 °	**7 °**	**8 °**	**9 °**	**10 °**
0,001	2,04	2,38	2,72	3,06	3,39
0,002	16,3	19,0	21,7	24,5	27,1
0,003	55,1	64,3	73,4	82,5	91,6
0,004	130	152	174	195	217
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	11 °	**12 °**	**13 °**	**14 °**	**15 °**
0,001	3,73	4,06	4,39	4,73	5,06
0,002	29,8	32,5	35,2	37,8	40,5
0,003	101	108	119	128	137
0,004	239	260	281	303	324

Jak wcześniej wspomniano wzór na prędkość średnią można zastosować tylko dla przepływu laminarnego. Aby wyznaczyć zakres prędkości, w którym przepływ płynu jest laminarny wyliczono jego liczbę Reynoldsa (Tabela 3.).

Tabela 3. Krytyczne liczby Reynoldsa dla wybranych kątów nachylenia płyty oraz dla różnych wysokości filmu cieczy

Wysokość filmu cieczy [m]	**LICZBA REYNOLDSA**				
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	1 °	**2 °**	**3 °**	**4 °**	**5 °**
0,001	57	113	170	226	283
0,002	453	906	1358	1810	2262
0,003	1528	3056	4583	6109	7633
0,004	3623	7245	10865	14481	18093
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	6 °	**7 °**	**8 °**	**9 °**	**10 °**
0,001	339	395	451	507	563
0,002	2712	3162	3611	4059	4506
0,003	9154	10673	12189	13700	15208
0,004	21699	25299	28891	32475	36048
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	11 °	**12 °**	**13 °**	**14 °**	**15 °**
0,001	619	675	730	785	840
0,002	4954	5398	5840	6281	6719
0,003	16719	18218	19711	21198	22677
0,004	39630	43183	46722	50246	53752

Wysokości cieczy znajdującej się zbiorniku górnym w zależności od kąta nachylenia płyty i wysokości filmu cieczy spływającej po powierzchni katalizatora (Tabela 4.) została wyliczona na podstawie równania (8) z wykorzystaniem obliczonej wartości prędkości średniej przepływającego płynu (Tabela 1.).

Tabela 4. Wysokości płynu znajdującego się w zbiorniku dla wybranych kątów nachylenia płyty oraz dla różnych wysokości filmu cieczy

Wysokość filmu cieczy [m]	**WYSOKOŚĆ PŁYNU W ZBIORNIKU [m]**				
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	1 °	**2 °**	**3 °**	**4 °**	**5 °**
0,001	0,000432	0,00173	0,00388	0,00690	0,0108
0,002	0,00691	0,0276	0,0621	0,111	0,172
0,003	0,0350	0,140	0,314	0,559	0,872
0,004	0,111	0,442	0,994	1,77	2,76
	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	6 °	**7 °**	**8 °**	**9 °**	**10 °**
0,001	0,0155	0,0211	0,0275	0,0347	0,0427
0,002	0,248	0,337	0,439	0,555	0,684
0,003	1,25	1,71	2,22	2,81	3,46
0,004	3,96	5,39	7,03	8,88	10,9

	Kąt nachylenia płyty względem poziomu				
	11 °	**12 °**	**13 °**	**14 °**	**15 °**
0,001	0,0516	0,0613	0,0718	0,0831	0,0950
0,002	0,827	0,981	1,15	1,33	1,52
0,003	4,18	4,97	5,82	6,73	7,69
0,004	13,2	15,7	18,4	21,3	24,3

Poniżej podano wymiary wewnętrzne i zewnętrzne elementów wchodzących w skład reaktora (Tabela 5.), przyjmując że jest on wykonany ze szkła akrylowego o grubości 10 mm.

Tabela 5. Wymiary wewnętrzne i zewnętrzne głównych elementów stanowiska

Parametr	**Zbiornik górny**		**Zbiornik dolny**		**Płyta**	
	Wymiar wewnętrzny [mm]	**Wymiar zewnętrzny [mm]**	**Wymiar wewnętrzny [mm]**	**Wymiar zewnętrzny [mm]**	**Wymiar wewnętrzny [mm]**	**Wymiar zewnętrzny [mm]**
Wysokość	300	310	100	110	-	-
Szerokość	100	120	220	240	125	145
Długość	50	70	280	300	1000	1000
Wysokość otworu	1	1	-	-	-	-

Tabela 6. Wymiary części dodatkowych projektowanego stanowiska

Parametr	**Wymiar przelewów [mm]**	**Wymiary ścianek ochronnych płyty [mm]**	**Wymiary płytki ograniczającej wypływ cieczy ze zbiornika [mm]**
Grubość	4	10	4
Długość	125	1000	100
Wysokość	5	50	50

4. Podsumowanie

Uwzględniając przyjęte założenia hydrodynamiczne i wprowadzając rozwiązania konstrukcyjne reaktora obliczono prędkość średnią dla wybranych kątów nachylenia płyty oraz dla różnych wysokości filmu cieczy. Obliczenia te wykonano korzystając z wyprowadzonej z równania Naviera – Stokesa zależność (5) obowiązującej jedynie dla przepływu laminarnego. Na bazie wykonanych obliczeń wyznaczono konieczne do uzyskania natężenia przepływu cieczy po płycie reaktora.

Wykonane obliczenia posłużyły do wyznaczenia wymiarów konstrukcyjnych reaktora fotokatalitycznego. Na postawie przedstawionego projektu wykonano stanowisko laboratoryjne cienkowarstewkowego reaktora fotokatalitycznego, które znajduje się w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Krakowskiej. Stanowisko będzie zastosowane do przeprowadzenia cyklu doświadczeń mających na celu sprawdzenie założeń hydrodynamicznych oraz po wyposażeniu w płytki katalizatora i oświetlenie diodowe do

przeprowadzenia procesów degradacji barwnika wzorcowego. Rozruch stanowiska został przeprowadzony z sukcesem.

Bibliografia:

1. Blanco-Gálvez J. (2005).El reactor solar fotocatalítico. Solar Safe Water. La Plata. Argentyna. 277–302.
2. Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Peral J., Sánchez B. & Cardona A. I. (2015). Diseño de reactores para fotocatálisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones.
3. Broniarz-Press L. (2004). Hydrodynamika spływu filmowego cieczy i zjawiska przenoszenia w aparatach warstewkowych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.
4. Bukowski Jerzy (1959). Mechanika płynów. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
5. Doniec A. (1989).Spływ cienkiej błonki i strugi o minimalnej grubości po płaszczyźnie pionowej.
6. Grzywacz R. & Szyman J. (2018). Surface reactors for photocatalytic water purification – A mass transfer evaluation. Desalin. Water Treat. 108, 76–80.
7. Herrmann J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. Top. Catal. 34, 49–65.
8. Honda A. F. & K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 238, 37–40.
9. Ibhadon A. O. & Fitzpatrick P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. Catalysts 3, 189–218.
10. Jefferson Bruce, Jeffrey P., Palmer A., Stuetz Richard M. (2004). Grey Water Characterization and Its Impact on the Selection and Operation of Technologies for Urban Reuse. Water Sci. Technol. 50, 64–157.
11. Lamb H. (1986). Hydrodynamics. Cambridge University Press.
12. Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado J. B., Maldonado W. G. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catal. Today 147, 1–60.
13. Owiecka-Kabsch K. J. E. Ż. & Szewczyk H. (2001). Mechanika płynów.
14. Pohorecki R.S. (1979). Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
15. Pohorecki R.S.,Wroński J. S. (1979). Przykłady obliczeń z termodynamiki i kinetyki procsów inżynierii chemicznej. 100–115.
16. Praca zbiorowa Instytutu Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej (1994). Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii chemicznej: skrypty dla studentów wyższych szkół technicznych. Politechnika Krakowska.
17. Włodzimierz J. Prosnak. (1970). Mechanika płynów Statyka płynów i dynamika cieczy. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.

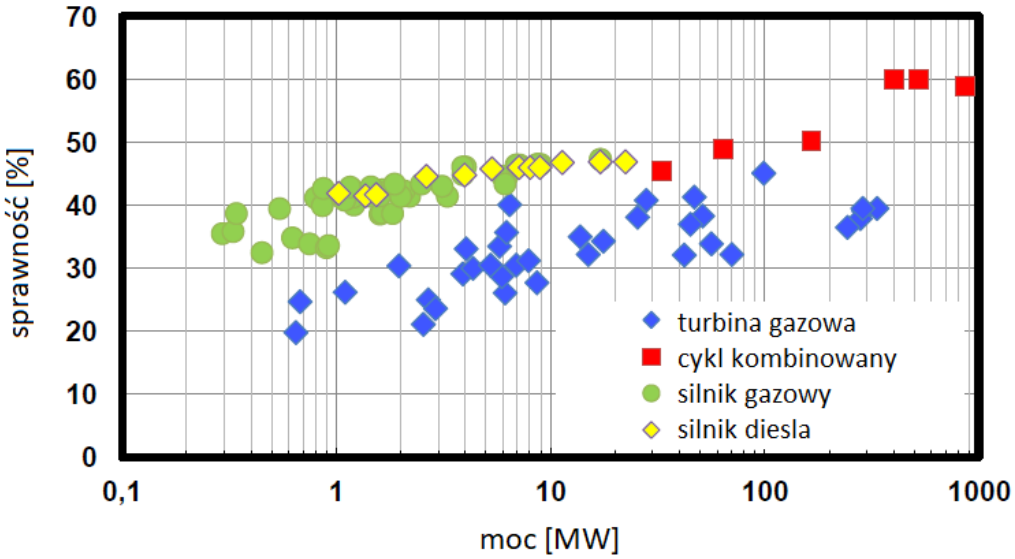
3. ROLA MIESZALNIKA GAZOWEGO W PROCESIE SPALANIA

Mathias Romańczyk
Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki
Katedra Maszyn Cieplnych
al. Armii Krajowej 21; 42-201 Częstochowa
Promotor: Prof. dr hab. inż. WitoldElsner
Email: mathias@imc.pcz.czest.pl

1. Wstęp

W przemysłowych silnikach gazowych wydajność zależy przede wszystkim od jakości wymieszania powietrza i paliwa, a więc jednorodności mieszanki. Za jakość przygotowanej mieszaniny odpowiada mieszalnik znajdujący się przed wlotem do komory spalania silnika gazowego. Gwałtowne zmiany koncentracji paliwowo-powietrznych tzw. AFR changes (Air-Fuel-Ratio) mają negatywny wpływ na emisję spalin jak również zużycie paliwa w przemysłowych silnikach gazowych [1]. Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na wysoką efektywność procesu spalania w silniku gazowym, wzrasta potrzeba dostarczania do silnika dokładnie określonej, jednorodnej mieszanki paliwowo-powietrznej, tak aby całkowity proces spalania przebiegał w sposób prawidłowy zgodnie z normami środowiskowymi Unii Europejskiej [2]. Niewłaściwa homogeniczność mieszaniny może prowadzić do niestabilnej pracy silnika gazowego oraz nadmiernej emisji spalin, wykraczającej poza obowiązujące normy środowiskowe. Warto zaznaczyć, że dla przemysłowych silników gazowych anomalia procesów spalania znacznie różnią się od tych występujących podczas konwencjonalnych procesów spalania. Procesy te mogą w sposób negatywny wpłynąć na pracę całego silnika gazowego, co się jednocześnie wiąże z występowaniem wszelkiego rodzaju niepożądanych zjawisk [3]. O tym, jak całkowity proces spalania będzie przebiegał, decyduje jakość mieszaniny paliwa z powietrzem. Kiedy mieszanka paliwowo-powietrzna jest zbyt uboga (tzn. posiada więcej powietrza niż potrzebne), wtedy może dojść do braku zapłonu mieszaniny. W rezultacie w kanale wydechowym pojawiają się niespalone frakcje paliwowe. Dodatkowym niepożądanym zjawiskiem może być spadek temperatury procesu i obniżenie prędkości spalania. Wiąże się to niestabilnością całego procesu spalania oraz z wysokimi emisjami tlenku węgla CO i węglowodorów aromatycznych THC. Z drugiej strony, gdy mieszanka paliwowo-powietrzna jest zbyt bogata (tzn. posiada więcej paliwa niż potrzebne) mogą zajść nagłe, gwałtowne niepożądane procesy samozapłonu opisywane jako spalanie stukowe. Najczęściej dochodzi do nich podczas pracy silnika przy maksymalnym obciążeniu. Samozapłon powoduje silną niestabilność procesu spalania, wyższe emisję tlenków azotu NOx a dodatkowo jest bardzo niebezpieczny dla samego silnika gazowego. Różne przyczyny samozapłonu zostały analizowane oraz przebadane w okresie ostatnich lat, jednak najczęstszą przyczyną występowania samozapłonu okazała się właśnie niewłaściwa proporcja mieszanki paliwowo-powietrznej [4]. Spalanie paliw gazowych jest szczególnie popularne w przemyśle energetycznym w silnikach kogeneracyjnych CHP. Tylko dzięki wykorzystaniu potencjału tak zwanego spalania ubogiego (przy podwyższonej zawartości utleniacza) silnik gazowy jest w stanie dogonić silnik wysokoprężny, zwłaszcza w przemyśle energetycznym. Rysunek

1 przedstawia efektywność różnych koncepcji w zależności od zainstalowanej mocy. Największą zaletą silnika gazowego nad silnikiem wysokoprężnym (diesla) są doskonałe emisje szkodliwych substancji do atmosfery.



Rysunek 1. Efektywność różnych koncepcji w zależności od zainstalowanej mocy [1]

Analizując Rysunek 1 można zauważyć, że spalanie paliw gazowych pozwala na uzyskiwanie wysokich sprawności już przy niskich mocach poniżej 0,3 MW. Przez długi czas turbiny gazowe dominowały w segmencie energetycznym o mocy 1-3 MW. Ze względu na coraz ważniejszy aspekt wydajności, który jest powiązany z kosztami eksploatacji poprzez koszty zużycia paliwa, wyraźnie widoczne są zalety silnika gazowego w tym segmencie osiągów, zwłaszcza gdy na pierwszym planie stoi energia elektryczna. Szukano dalszych rozwiązań technologicznych, które miałyby pozytywnie wpłynąć na efektywność procesu spalania. Zaobserwowano, że istotny wpływ na całkowity proces spalania posiada jakość wstępnie przygotowanej mieszanki gazowo-powietrznej. Za proces przygotowania mieszanki gazowo-powietrznej dla przemysłowych silników gazowych odpowiada mieszalnik paliwowy. Koncepcji mieszalników jest dużo, jednakże do dnia dzisiejszego ośrodki badawcze na całym świecie zastanawiają się nad różnymi technologiami pozwalającymi na idealne wymieszanie obu komponentów paliwa wraz z powietrzem, aby . W przeciągu wieku skonstruowano kilkanaście rozwiązań technologicznych, które następnie optymalizowano. Jednym z najbardziej korzystnych rozwiązań technologicznych okazał się być mieszalnik typu Venturiego, który jest najczęściej stosowanym mieszalnikiem w obecnie pracujących przemysłowych silnikach gazowych. W pracy tej przedstawiony zostanie zarys technologiczny mieszalników gazowo-powietrznych trzech najbardziej innowacyjnych oraz najczęściej stosowanych mieszalników paliwowych przy współpracy z przemysłowymi silnikami gazowymi [1,2,3,4].

2. Przygotowanie mieszanki paliwowo-powietrznej

Proces przygotowania mieszanki paliwowo-powietrznej jest procesem dość złożonym, ponieważ nie tylko sam proces jest ważny, ale również zastosowane w nim paliwo. Paliwa

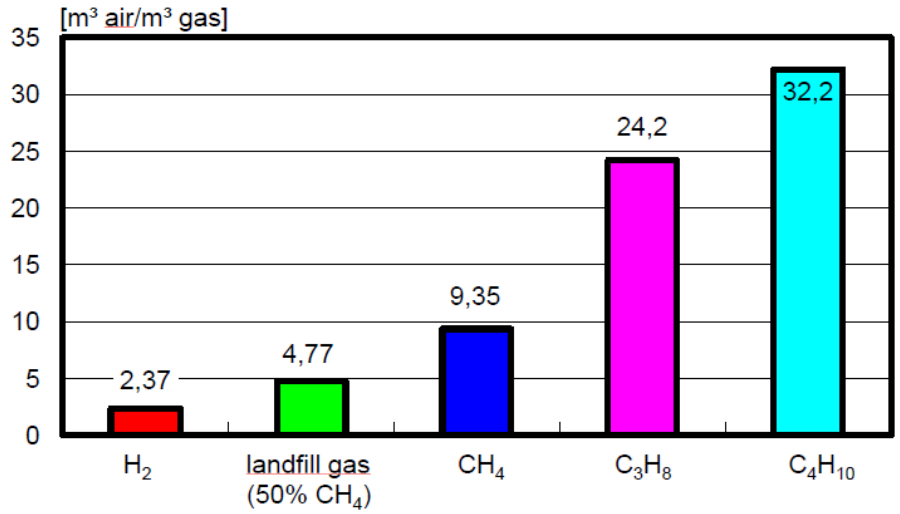
gazowe występują w różnych składach o różnych właściwościach fizyko-chemicznych. Warto tutaj przytoczyć „Indeks Wobbego", który jest ilorazem wartości opałowej lub kalorycznej i pierwiastkiem kwadratowym gęstości względnej. Gęstość względna jest ilorazem gęstości paliwa gazowego i gęstości suchego powietrza w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Indeks Wobbego jest potrzebny do oceny zamienności paliw gazowych. Paliwa o tym samym indeksie Wobbe'a dają takie samo obciążenie cieplne w silniku przy tym samym ciśnieniu. W tym przypadku dysza palnika nie wymaga wymiany [1.5].

Tabela 1. Indeks Wobbego dla różnych typów paliw gazowych [5]

Paliwo gazowe	Indeks Wobbego [MJ/m³]
wodór, H_2	48,34
metan, CH_4	53,45
Propan, C_3H_8	81,18
Gaz ziemny	51,55
Biogas (65 Vol% CH_4)	28,44

Jeżeli przykładowo gaz ziemny ma być zastąpiony przez mieszaninę propanu oraz powietrza, nie wystarczy wytworzyć mieszaniny o tej samej wartości opałowej, ponieważ ta mieszanina miałaby inną gęstość, co powodowałoby przepływ przez palnik inną ilością, a przez to zachodziła by inna konwersja energii. Jak można łatwo zauważyć w Tabeli 1, prawidłowe ustawienie wymaganego stosunku AFR (Air-Fuel Ratio), czyli powietrze/paliwo jest o wiele trudniejsze w przypadku silników gazowych niż w przypadku silników na paliwa ciekłe (w przypadku paliw ciekłych różnica w wartościach opałowych wynosi maksymalnie 5%). Różne wartości opałowe paliw gazowych stawiają wysokie wymagania urządzeniom odpowiedzialnym za przygotowanie tej mieszaniny, szczególnie w przypadku pracy z dwoma różnymi gazami naraz. Najwyższą wartość opałową (Hu) paliw wykorzystywanych w silnikach gazowych posiada butan, która wynosi 34,3 [kWh/Nm^3], zaś najniższą, indywidualną wartość opałową posiada wodór wynoszący 2,99 [kWh/Nm^3]. Są to różnice pomiędzy wartościami opałowymi przekraczające faktor 11, co niewątpliwie utrudnia bardzo sytuację. Kolejne utrudnienia pojawiają się, jak chcemyuzyskać mieszaninę gazów z gazami inertnymi (tzw. gazamiobojętnymi), takimi jak dwutlenek węgla CO_2oraz azot N_2. Warto tutaj podkreślić, że "najsłabsze" mieszaniny gazowe, które mogą być używane przez duże stacjonarne silniki gazowe, posiadają wartości opałowe rzędu 0,5 [kWh/Nm^3] z odpowiednią proporcją wodoru H_2. Różnice tzw. "od słabego do mocnego gazu" mogą wynosić nawet w proporcji 1:60. Tak duże różnice należy rekompensować właściwościami fizyko - chemicznymi paliw. Ze spalaniem stechiometrycznymmamy do czynienia wtedy, kiedy do paliwa podawana jest idealna (minimalna) proporcja zapotrzebowania na powietrze do całkowitego procesu spalania. Jest to spalanie w teorii idealne, gdzie w produktach spalania nie mamy części stałych tego paliwa.Na rysunku 2 przedstawiono zapotrzebowanie powietrza na stechiometryczne (całkowite) spalanie różnych gazów. Analizując rysunek 2 można zauważyć, że najmniej powietrza do całkowitego procesu spalania potrzebuje wodór → H_2, natomiast największe zapotrzebowanie, piętnastokrotnie wyższe od zapotrzebowania

wodoru posiada butan → C_4H_{10} wynoszące aż 32,2 [m^3]. Metan → CH_4 jako główny składnik Biogazu, paliwa stosowanego w dużych kogeneracyjnych przemysłowych silnikach gazowych CHP plasuje się na środkowej pozycji. Jego zapotrzebowanie na powietrze wynosi 9,35 [m^3], aby całkowicie (idealnie) spalić 1 [m^3] metanu [1,5].



Rysunek 2. Zapotrzebowanie powietrza na stechiometryczne spalanie różnych gazów [1]

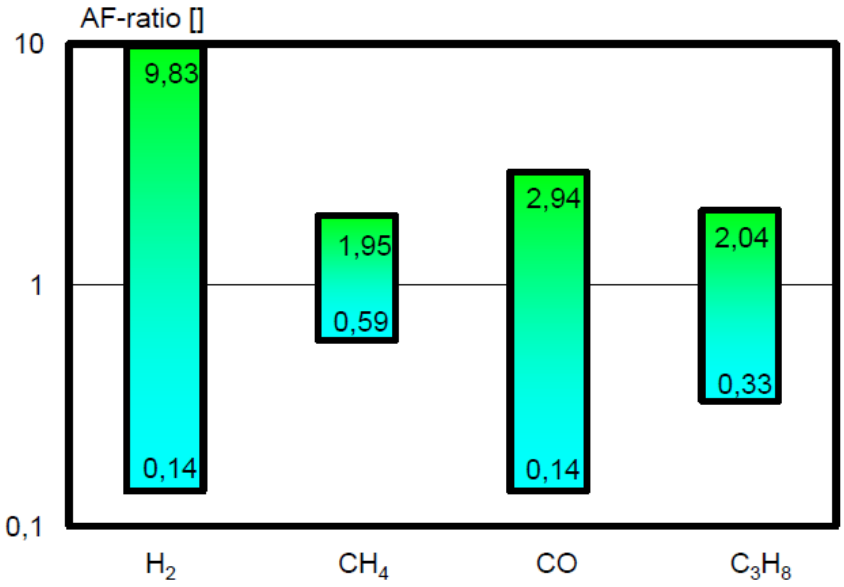
Analizując zapotrzebowanie powietrza na stechiometryczne spalanie różnych gazów, warto porównać te wartości z wartościami opałowymi tych gazów. Wartości opałowe tychże gazów przedstawiono w tabeli 2. Można zaobserwować pewną tendencję, im więcej powietrza jest potrzebne w procesie spalania, tym większa wartość opałowa tego paliwa. Dla wodoru → H_2 zapotrzebowanie powietrza wynosi 2,37 [m^3], a wartość opałowa tego gazu wynosi 2,996 [kWh/Nm^3]. W przypadku butanu → C_4H_{10} zapotrzebowanie powietrza wynosi aż 32,2 [m^3], również wartość opalowa jest tutaj najwyższa i wynosi 34,34 [kWh/Nm^3]. Minimalne różnice pomiędzy wartościami w wartości kalorycznej (wartości opałowej → H_u) wynikają z różnych frakcji wiązania chemicznego węgla → C oraz wodoru → H_2 [1,5].

Tabela 2. Wartości opałowe H_u najważniejszych gazów paliwowych [5]

Paliwo	**H_u [kWh/Nm^3]**
H_2	2,996
CH_4	9,971
C_2H_4	16,521
C_2H_6	17,89
C_3H_8	26,00
C_4H_{10}	34,34
CO	3,51

Innym kryterium dotyczącym gazów palnych są granice zapłonu (rysunek 3). Granice zapłonu określają, w jakich warunkach zapotrzebowania powietrza „pod lub nadstechiometrycznego" może nastąpić zapłon tego paliwa. Wodór → H_2 posiada najszersze

granice zapłonu wynoszące od 0,14 do 9,83 [AF-ratio]. W przeciwieństwiemetan → CH_4 posiada stosunkowo mały zakres zapłonu wynoszący od 0,59 do 1,95 [AF-ratio]. W przypadku warunków zapłonu mieszaniny w komorze spalania istotne jest zatem dokładne zrozumienie procesów fizyko-chemicznych powstawania mieszaniny, a tym samym ustalenie odpowiednich środków bezpieczeństwa, co w szczególności dotyczy granic zapłonu (wybuchu)[1].

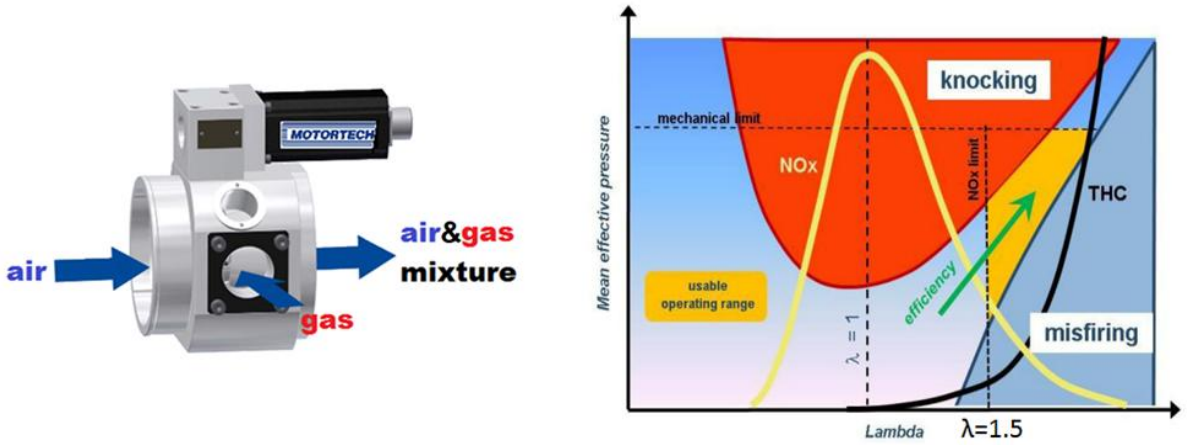


Rysunek 3. Granice zapłonu różnych gazów [1]

Gdy jako paliwo zastosuje się wodór → H_2, wtedy wymagania dla zespołu mieszającego są stosunkowo niewielkie, gdyż posiada on szerokie granice zapłonu. Należy jednak pamiętać, że tak szerokie granice zapłonu czynią to paliwo szczególnie niebezpieczne jeżeli chodzi o proces spalania. Często w trakcie ekstremalnych testów spalania lub współspalania wodoru dochodzi do wybuchów. Spalanie wodoru charakteryzuje się również wysokimi temperaturami, dlatego też wodór jest traktowany bardziej jako paliwowy dodatek do mieszaniny palnej (w granicach 10-20[%]) gdyż powyżej tych wartości wybuchowość mieszaniny drastycznie wzrasta. W przypadku gazu ziemnego (metanu → CH_4) wymagania dotyczące zespołu mieszającego tzw. homogeniczności mieszanki, szczególnie w przypadku ekstremalnie ubogiej eksploatacji, są bardzo wysokie.

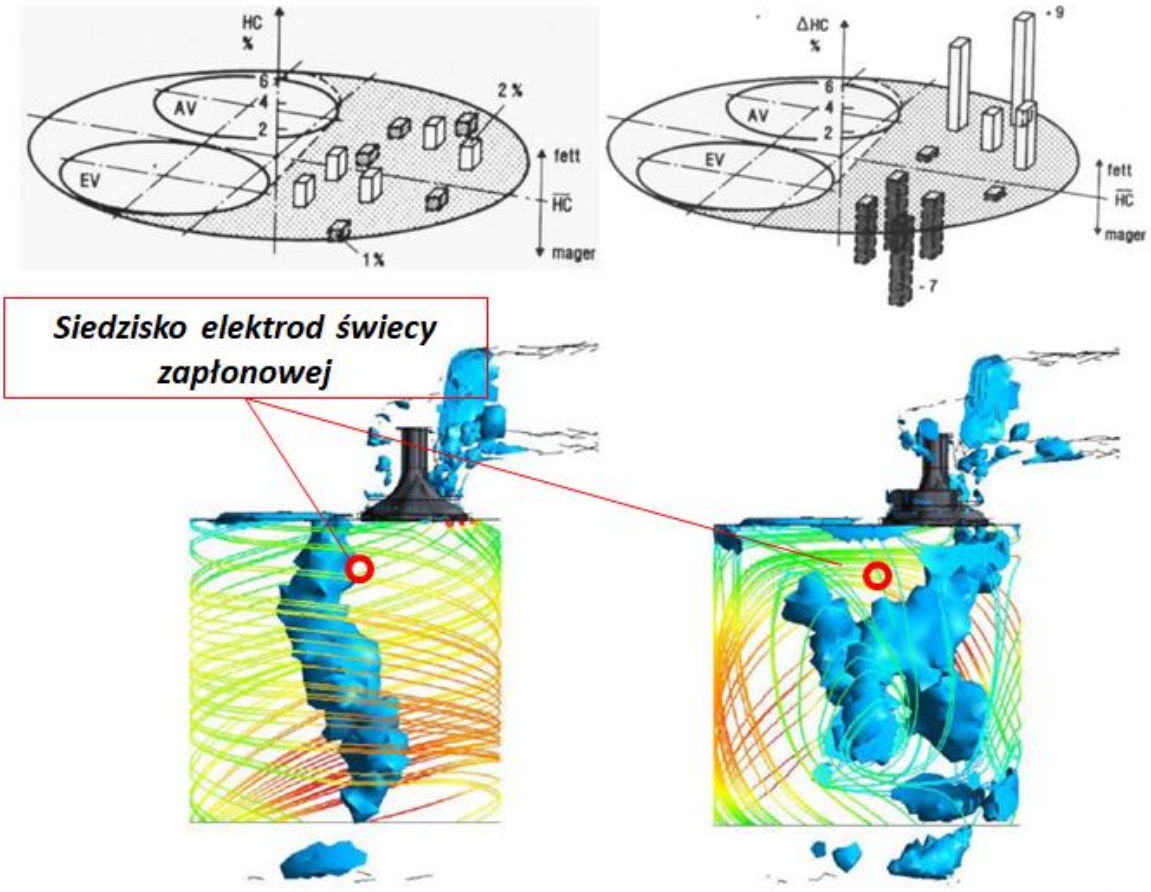
Za jednorodność(homogeniczność)mieszaniny odpowiada mieszalnik znajdujący się przed wlotem do komory spalania. Aby zapewnić odpowiednią sprawność całego procesu spalania w silniku gazowym, mieszalnik ten powinien zostać tak skonstruowany, aby zapewnił jak najlepsze wymieszanie obu komponentów. Na przełomie ostatnich lat opracowano kilka koncepcji mieszalników gazowych wykorzystujących różne technologie mieszania, które zostaną przedstawione w rozdziale 3 „Typy mieszalników gazowych”. We współczesnych silnikach gazowych dużych mocy coraz częściej wprowadza się mieszalniki bazujące na zasadzie działania zwężki Venturiego, tzw. mieszalniki Venturiego, które teoretycznie są w stanie przygotować optymalną mieszaninę paliwowo-powietrzną w szerokim zakresie obciążenia silnika, od rozruchu aż do jego pełnego obciążenia [6]. Jak

wskazują to jednak dotychczasowe badania efektywność tych urządzeń zależy od szeregu parametrów geometrycznych i przepływowych [7]. Dodatkowo, uzyskanie homogenicznej mieszanki wymaga dość długiego odcinka kanału wylotowego za tego typu mieszalnikiem, co w warunkach przemysłowych nie zawsze jest możliwe do uzyskania. Na rysunku 4 przedstawiono mieszalnik Venturiego firmy MOTORTECH, oraz granice stuku wraz z granicami niewypału mieszanki, które są szczególnie ważne podczas procesu przygotowania mieszanki paliwowo-powietrznej [1,7].



Rysunek 4. Mieszalnik Venturiego firmy MOTORTECH wraz z„Granicą stuku" oraz „Granica niewypału" [1]

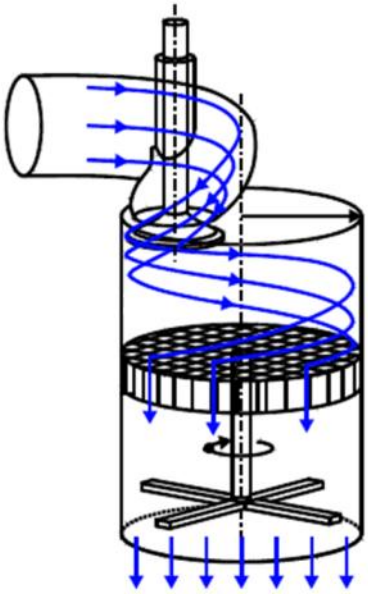
Głównym celem mieszalnika gazowego jest przygotowanie takiej mieszaniny, aby w przemysłowym silniku gazowym dochodziło do optymalnego procesu spalania. Wysoka sprawność oraz niskie emisje to decydujące parametry optymalizacyjne, zgodnie z obowiązującymi normami środowiskowymi Unii Europejskiej. Bardzo ważne w przypadku spalania różnych mieszanin paliw gazowych, jest wiedza o granicach zapłonu każdego z komponentów mieszaniny, w celu określenia idealnych warunków procesowych spalania, by proces spalania przebiegał w sposób prawidłowy zgodnie z normami emisji środowiskowych Unii Europejskiej. Przesuwając się w coraz to zubożałą mieszaninę paliwowo-powietrzną, wymagania dotyczące procesu mieszania drastycznie wzrastają, gdyż granice pomiędzy stukiem a niewypałem mieszaniny maleją (patrz na Rysunek 4). [1].



Rysunek 5. Rozkład AFR mieszaniny w komorze spalania [8]

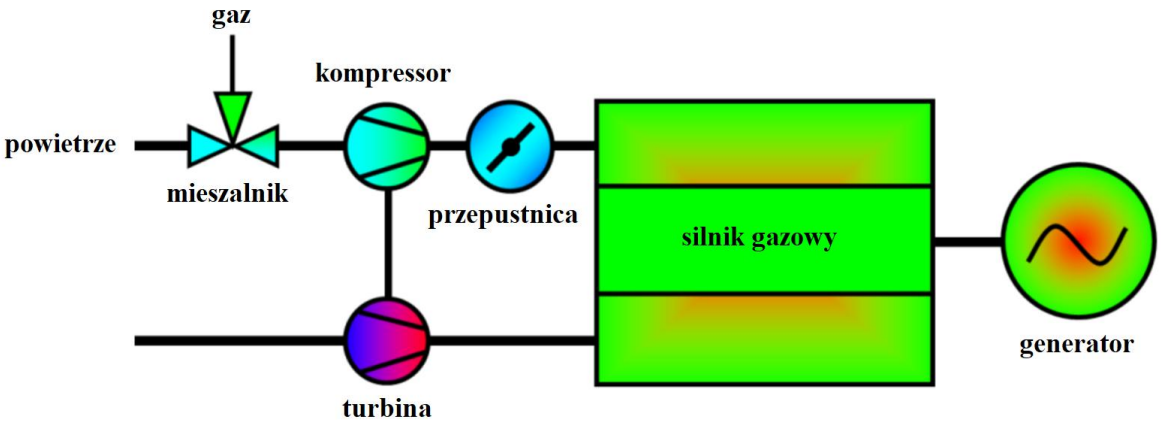
Na powyższym rysunku przedstawiono rozkład AFR mieszaniny w komorze spalania. Można tam zaobserwować wpływ mieszaniny paliwowo-powietrznej do komory spalania homogenicznej – po lewej stronie, czyli idealnie wymieszanej oraz mieszaniny niehomogenicznej – po prawej stronie, czyli wymieszanej w sposób nieprawidłowy. W przypadku mieszaniny homogenicznej (lewa strona) wlot do komory spalania następuje jednorodnie w tzw. strudze wirowej. Sytuacja ta się zmienia, gdy mamy do czynienia z mieszaniną niehomogeniczną (prawa strona), wtedy wlot mieszaniny do komory spalania następuje w sposób chaotyczny, a co za tym idzie nierównomierny rozkład mieszaniny, która posiada w sobie bogate oraz ubogie frakcje paliwowe. Bogate, czyli więcej paliwa co utleniacza (powietrza) w mieszaninie, a ubogie na odwrót. Jeżeli dochodzi do zapłonu takiej mieszaniny za pomocą elektrod świecy zapłonowej, wtedy w przypadku mieszaniny homogenicznej spalanie przebiega w sposób prawidłowy, jednorodny a zapłon następuje równomiernie w całej objętości. Sytuacja ta się zmienia w przypadku próby zapłonu mieszaniny niehomogenicznej. Zapłon nie następuje równomiernie, co w efekcie może skutkować, że w niektórych miejscach może dojść do przedwczesnego samozapłonu (ze względu na zbyt bogate frakcje paliwowe) natomiast w niektórych miejscach mieszanka może być zbyt uboga i w tych warunkach może dojść do nie zapłonu tejże frakcji paliwowej, co wiąże się z silną niestabilnością całego procesu spalania. Taki niestabilny proces spalania ma również bardzo negatywny wpływ na środowisko naturalne, gdyż wytrącanych jest więcej emisji szkodliwych substancji do atmosfery. Co warto podkreślić, w celu uzyskania jeszcze

lepszego wymieszania producenci silników gazowych wprowadzają już na etapie projektowania takiego silnika dodatkowe możliwości zawirowania mieszaniny paliwowo - powietrznej już w kolektorze dolotowym, jak również na denku tłoka, poprzez odpowiednie wyżłobienia, co w efekcie zmniejsza możliwość powstawania niewymieszanych frakcji paliwowych [8].



Rysunek 6. Proces zawirowania mieszaniny paliwowo-powietrznej kolektorem dolotowym [8]

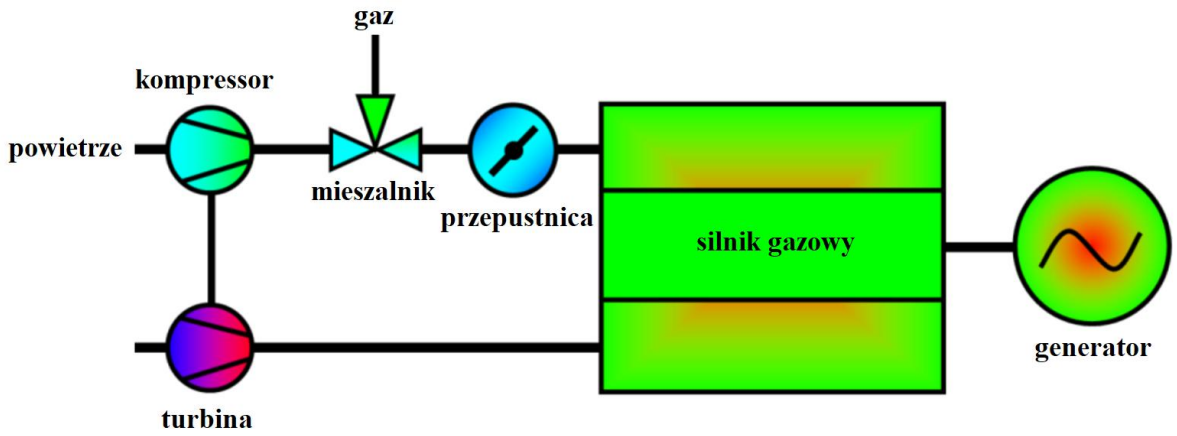
Dodatkowe zawirowanie mieszaniny ma na celu intensyfikację całego procesu mieszania jeszcze w komorze spalania. Jest o proces dość powszechnie stosowany, gdyż pozwala uniknąć występowania stref mieszaniny zbyt bogatych oraz zbyt ubogich (rysunek 6). Dodatkowe zawirowanie strugi realizowane jest często za pomocą kolektora dolotowego, jak również geometrią samej komory spalania silnika gazowego [1,8].



Rysunek 7. Mieszalnik gazowy przed sprężarką (strona ssąca) [1]

Jednostka formująca mieszaninę gazowo-powietrzną (mieszalnik gazowy) może być umieszczona w silnikach gazowych przed lub za sprężarką doładowującą. Układ mieszalnika

gazowego przed sprężarką po stronie ssania (Rysunek 7) charakteryzuje się taką zaletą, że musi występować w nim tylko bardzo małe ciśnienie, jak ma to miejsce w przypadku gazu ściekowego lub gazu wysypiskowego (30-100 [mbar]).Kolejna korzyść wynika z homogenizacji mieszaniny w sprężarce, tak że w silnikach o układzie V każdy rząd otrzymuje dokładnie taką samą wartość lambda, a więc w teorii taką samą jakość mieszaniny.



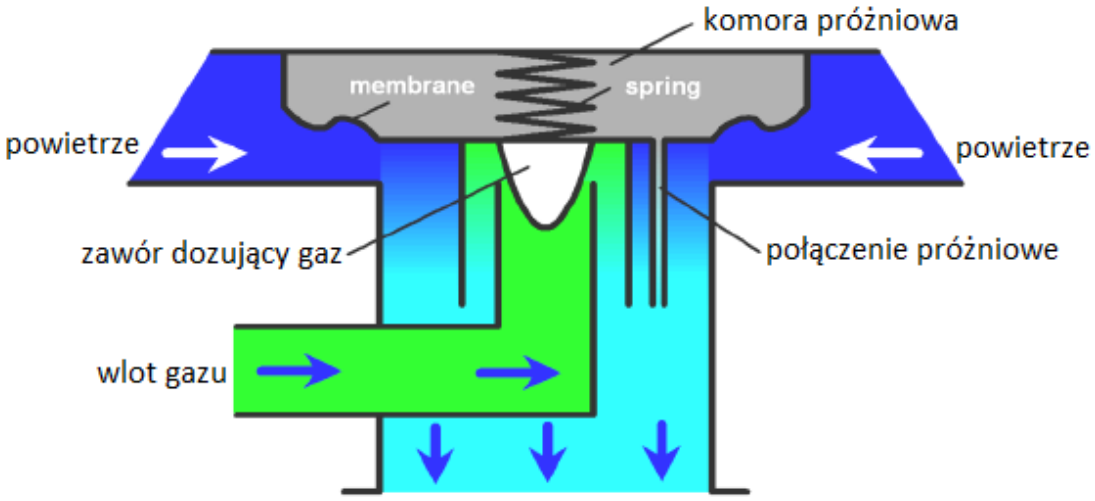
Rysunek 8. Mieszalnik gazowy za sprężarką (strona ciśnieniowa) [1]

Jeżeli natomiast mieszalnik gazowo-powietrzny ustawiony jest po stronie ciśnieniowej (Rysunek 8), wymagane jestna wejściu odpowiednio wyższe ciśnienie czynnika gazowego do mieszalnika, które musi być generowane dodatkowo na osobnej sprężarce gazu. Dlatego też układ taki wymaga dodatkowych urządzeń w instalacji gazowej CHP. Należy tutaj jednak podkreślić, że każda propozycja usytuowania mieszalnika gazowego posiada swoje wady i zalety [1].

3. Typy mieszalników gazowych

W przemysłowych silnikach gazowych pracujących w środowisku z niskimi wymaganiami emisyjności spalin, często wykorzystywany zostaje mieszalnik gazowy o zmiennej restrykcyjności mieszania „VariableRestrictionImpco". Zasada działania została pokazana na rysunku 9. Osobliwością tego typu mieszalnika jest "zawór dozujący gaz", którego zewnętrzny kształt sprawia, że stosunkowo łatwo uzyskuje się krzywą lambda zależną od przepływu masowego. Jeżeli pożądana jestinna charakterystyka krzywej lambda (lambda – stosunku powietrza do paliwa), kształt "zaworu dozującego gaz" jest dostosowany do wymaganego lambda. Dodatkowa możliwość interwencji w proces mieszający wynika z wbudowanej sprężyny znajdującej się w komorze próżniowej. Ten typ mieszalnika gazu może być stosowany po stronie ssącej lub stronie ciśnieniowej. Istotną zaletą tego typu mieszalnika jest prosty mechanizm działania, ponieważ nie posiada sterowania elektronicznego w postaci siłownika. Wadą jednak jest ustawienie ustalone zgodnie z daną geometrią zaworu dozującego gaz, a tym samym określoną wartością lambda podczas procesu ustalania. W przypadku małych wymagań środowiskowych, które nie odpowiadają normom środowiskowym TA-Luft, np. US-2g NOx/hph koncepcja takiego mieszalnika jest w pełni wystarczająca. Dzięki takiej koncepcji nie jest wymagana ingerencja kontrolna w celu

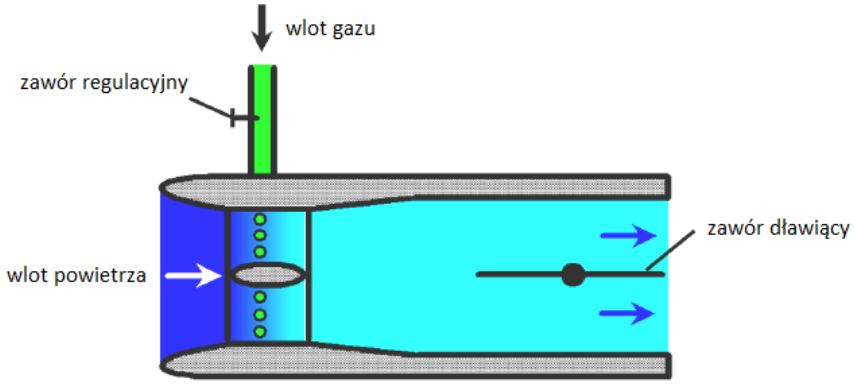
kompensacji zmiennych wartości opałowych lub zmieniających się warunków otoczenia (temperatura powietrza wlotowego wraz z ciśnieniem powietrza). Mieszalniki tego typu stosowane były dawniej często w silnikach gazowych kiedy obowiązywały niższe wymagania emisyjności środowiskowych. W dzisiejszych czasach już praktycznie takich rozwiązań nie uświadczymy, gdyż (przynajmniej w Europie) obowiązują coraz to wyższe wymagania emisyjności spalin emitowanych do atmosfery [1].



Rysunek 9. Mieszalnik Variable Restriction IMPCO [1]

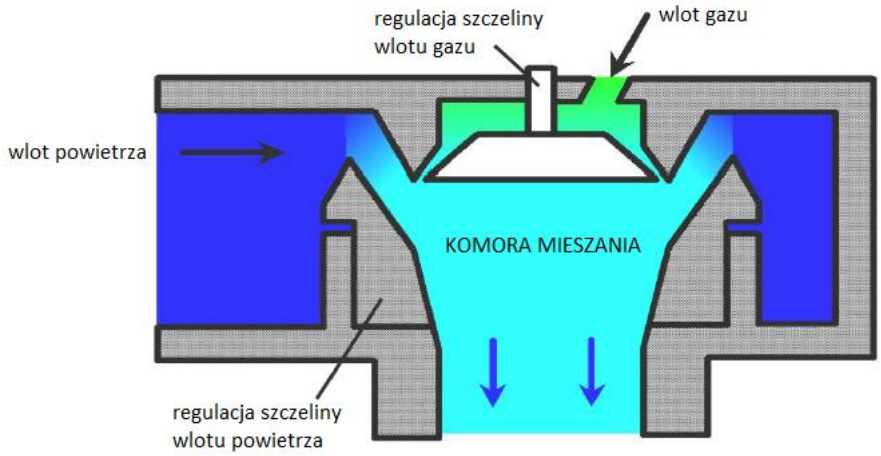
W przypadku nowoczesnych stacjonarnych silników gazowych o wysokim średnim ciśnieniu roboczym kompromis przepływu masy i oporu jest najbardziej niekorzystny dla tego typu mieszalnika paliwowego.

Inną dość powszechnie stosowaną koncepcją mieszania paliw gazowych jest mieszalnik typu Venturiego (rysunek 10). Zasada jego działania polega na zasadzie działania prostej zwężki Venturiego, gdzie powietrze przepływające przez mieszalnik generuje podciśnienie w najmniejszym przekroju, co powoduje zassanie odpowiedniej ilości gazu i w ten sposób otrzymywana jest mieszanina paliwowo-powietrzna. Wymagana, odpowiednia wartość lambda ustawiana jest przez dostosowanie ciśnienia na wlocie gazu do przekrojów wlotowych. Sterowanie dopływem gazu za pomocą korpusu przepustnicy (główna śruba regulacyjna zaworu). Od różnych producentów oferowane są najróżniejsze możliwości doprowadzania gazu do przekroju dyszy, jednak najczęściej gaz dostarczany jest za pośrednictwem zewnętrznego pierścienia rozdzielacza. Zaletą tego rodzaju mieszalnika jest względnie łatwe optymalizowanie strat ciśnienia, co w efekcie powoduje, że ten typ mieszalnika może być również stosowany do wysokich średnich ciśnień pracy [1].



Rysunek 10. Mieszalnik typu Venturiego [1]

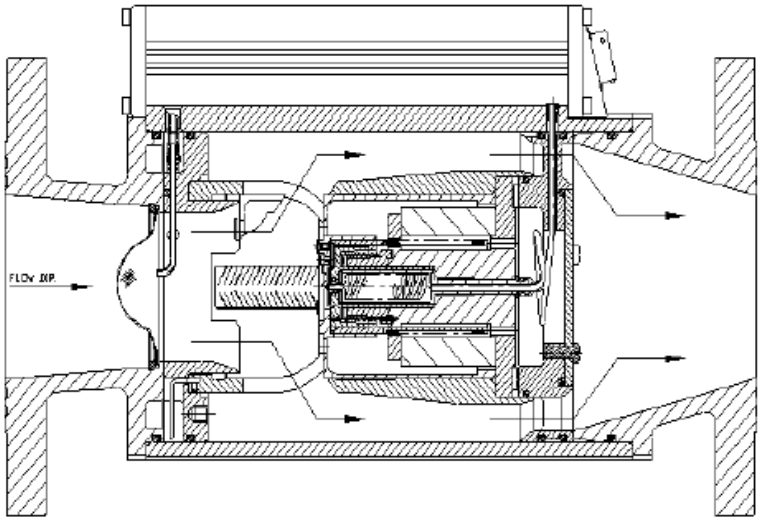
Trzecią podstawową koncepcją mieszalników gazowych jest mieszalnik z tzw. "kryzą", w którym lambda (stosunek powietrza do paliwa) jest ustawiana za pomocą stosunku powierzchni komory mieszania do ilości wpuszczonego gazu (rysunek 11). Podstawowa idea działania jest już stosunkowo stara (rok 1925) i została zoptymalizowana w połowie lat 90, gdzie przybrała oficjalną nazwę mieszalnika „HOMIX".



Rysunek 11. Mieszalnik z kryzą (HOMIX) [1]

W przypadku silników z ubogą mieszanką koncepcja ta ma tę zaletę, że stosunek powierzchni powietrza do gazu można regulować podczas pracy przy stosunkowo niewielkim nakładzie pracy. Jednakże ten typ mieszalnika gazowego zawsze wymaga regulatora ciśnienia (regulator ciśnienia zerowego), który dostosowuje warunki ciśnienia w doprowadzaniu gazu do ciśnienia w kolektorze dolotowym przed sprężarką.

Najnowszym osiągnięciem w mieszalnikach gazowych jest system „TecJet".



Rysunek 12. Mieszalnik paliwowy „TecJet" pierwszej generacji [1]

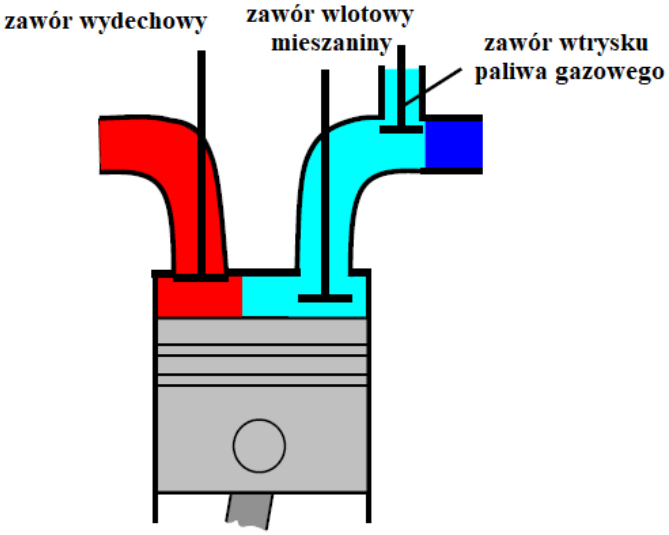
Zasada działania również opiera się na zasadzie działania mieszalnika HOMIX. Mieszalnik paliwowy „TecJet" pokazano na rysunku 12 (TecJet - pierwsza generacja). Koncepcja taposiadawielką zaletę, że w przypadku nagłego pogorszenia warunków pracy silnika, istnieje możliwość skorygowania powierzchni mieszania (interakcji paliwa i powietrza) w bardzo krótkim czasie, wynoszącym zaledwie 100 [ms]. Z ubiegiem lat koncepcja z osiowo przesuwanym tłokiem siłownika została zastąpiona bardzo precyzyjnie regulowanym zaworem dławiącym co przedstawiono na rysunku 13 [1].



Rysunek 13. Nowa generacja rozwiązania firmy Woodward – TecJet [1]

W przypadku dużych silników gazowych możliwe jest również tworzenie mieszanki paliwowo-powietrznej bezpośrednio przed zaworem wlotowym (poprzez dodatkowy wtrysk paliwa gazowego). W przypadku pojemności cylindrycznych silnika gazowego większych niż 10 litrów koncepcja taka, w połączeniu z napełnioną komorą wstępną jest używana przez kilku czołowych producentów silników gazowych (rysunek 14). Zawór wtryskowy może być uruchamiany mechanicznie za pomocą napędu zaworu (zawór wtrysku paliwa gazowego) lub

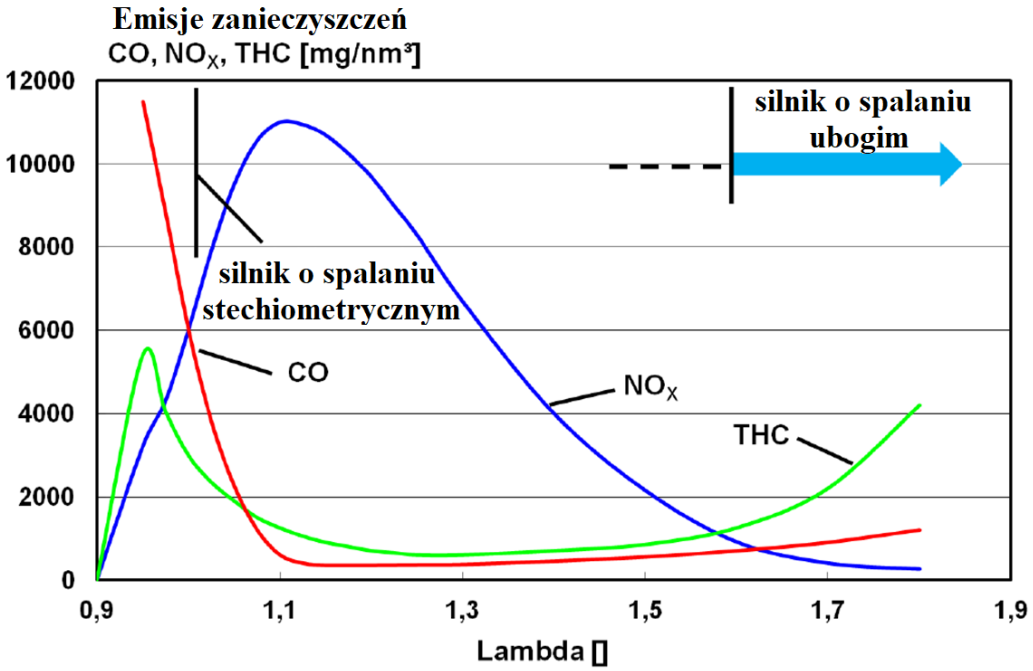
sterowany elektrycznie. W tym przypadku jednak uzyskana jednorodność mieszaniny gazowo-powietrznej nie odpowiada jakości wymaganej do optymalnego procesu spalania [1].



Rysunek 14. Lokalizacja wtrysku paliwa gazowego przed zaworem wlotowym mieszaniny [1]

W obszarze stechiometrycznego procesu spalania (Lambda = 1) wydajność pracy ograniczona jest tzw. limitami stuku. Stuk, inaczej spalanie stukowe lub spalanie detonacyjne. Jest to zjawisko nieprawidłowego, nierównomiernego oraz wybuchowego spalaniapaliw w silnikach tłokowych o zapłonie iskrowym. Jest to najbardziej niepożądane zjawisko podczas procesu spalania paliwa w przemysłowych silnikach gazowych. Maksymalna możliwa do uzyskania moc zmienia się w zależności od użytego paliwa gazowego tj. metanu → CH_4, wodoru → H_2 czy butanu → C_4H_{10}). W bardzo ubogich warunkach „okno" możliwych średnich ciśnień pracy przesuwa się do wyższych wartości, ale maksymalnie do pewnych limitów. Następuje dostosowanie się limitu ubogiego, limit ten wyznacza tzw. nie palną mieszankę paliwowo-powietrzną (za wysoki nadmiar powietrza w tej mieszaninie). Rysunek 4 pokazuje te efekty. Oba zjawiska „stuku" oraz „niewypału" są zjawiskami bardzo niepożądanymi, co producenci nowych koncepcji mieszalników gazowych starają się unikać.

W przypadku biogazów obciążonych substancjami zanieczyszczającymi jak na przykład chlorem → Cl, Fluorem → F, Krzemem → Si, lub siarkowodorem → H_2S, pozostaje tylko możliwość stosowania silników o spalaniu ubogim, ponieważ wymienione pierwiastki są tak zwanymi„truciznami" katalizatora i powodują, że w efekcie katalizator przestaje działać prawidłowo. Dlatego teżwymagania dla mieszalników paliwowych pracujących w stechiometrycznym obszarze spalania są bardzo wysokie [1].



Rysunek 15. Emisyjność spalania mieszaniny ubogiej [1]

Niewątpliwą zaletą silników o spalaniu ubogim jest ich emisyjność szkodliwych substancji w porównaniu do silników o spalaniu stechiometrycznym. Analizując rysunek 15 można zauważyć, że w przypadku stechiometrycznego procesu spalania emisyjność jest na znacznie wyższym poziomie niż w przypadku spalania mieszanki w ubogich warunkach (tj. przy Lambda ≈ 1,6). Dlatego też jednostki kogeneracyjne silników gazowych CHP pracują na ubogich mieszaninach Biogazu, co wiąże się z wyższymi sprawnościami oraz niższą emisyjnością całego procesu spalania.

4. Podsumowanie

W pracy tej przedstawiono istotnąrolę mieszalnika gazowego, jaką odgrywa w procesie przygotowania mieszanki paliwowo-powietrznej oraz w procesie spalania zważywszy na emisyjność całego procesu. Dodatkowo przedstawiono zarys technologiczny koncepcji najczęściej stosowanych mieszalników gazowo-powietrznych oraz wpływ poszczególnych właściwości paliwowych, w tym granice zapłonu oraz wartości opałowe rożnych gazów, na jakość procesu spalania. Pokazano, że wydajność przemysłowych silników gazowych mocno zależy od jakości wymieszania powietrza i paliwa, a więc jednorodności mieszanki. Gwałtowne zmiany koncentracji paliwowo-powietrznych tzw. AFR changes (Air-Fuel-Ratio) mają negatywny wpływ na emisję spalin jak również zużycie paliwa. Bardzo istotną rolę również odgrywa umieszczenie mieszalnika, przed – czy po sprężarce. Idealny mieszalnik paliwowy powinien przygotować mieszankę o optymalnym stosunku powietrza i paliwa tzw. „Optimal AFR” w zależności od zapotrzebowania silnika gazowego. Niezbędnym nurtem prac związanych z optymalizacją mieszalników paliwowych jest głębsze poznanie podstawowych własności fizyko-chemicznych procesu mieszania gazów o różnych własnościach oraz analiza konstrukcji współcześnie stosowanych mieszalników i ich optymalizacja.

Bibliografia:

1. HERDIN G. *Grundlagen Gasmotoren*, PGES-Skriptum, Germany, 2012.
2. GORJIBANDPY M., MEHDI KAZEMI SANGSEREKI: *Computational Investigation of Air-Gas Venturi Mixer for Powered Bi-Fuel Diesel Engine*. World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering Vol:4, No:11, (2010).
3. HAN K-M.: *Lichtleiterbasierte Methoden zur optischen Analyse von räumlichen Verbrennungsprozessen und Verbrennungsanomalien in Ottomotoren*. Technische Universität Karlsruhe, Dissertation Germany 2010.
4. GÜNTHER M. et al.: *Pre-ignition and glow-ignition of gasoline biofuels*. RESEARCH FUELS MTZ 1212013 Volume 74: page 46-53, 2013.
5. Mollenhauer, Klaus. *Handbuch Dieselmotoren.* Berlin : Springer, 2007. 9783540721642.
6. DEVARAJAN R.: *Comparative Evaluation of a Two Stroke Compressed Natural Gas Mixer Design using Simulation and Experimental Techniques*. International Conference on Association of Science and Technology for Development, Power and Energy Systems, Langkawi: 359–362, 2008.
7. DANARDONO D. et al.: *Optimization the design of venturi gas mixer for syngas engine using three-dimensional CFD modeling*. *J MECH SCI TECHNOL* **25** (9) 2285-2296, (2011).
8. Auer M., Erstellung phänomenologischer Modelle zur Vorausberechnung des Brennverlaufes von Magerkonzept-Gasmotoren, Technische Universität München, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, Dissertation München 07.07.2010.

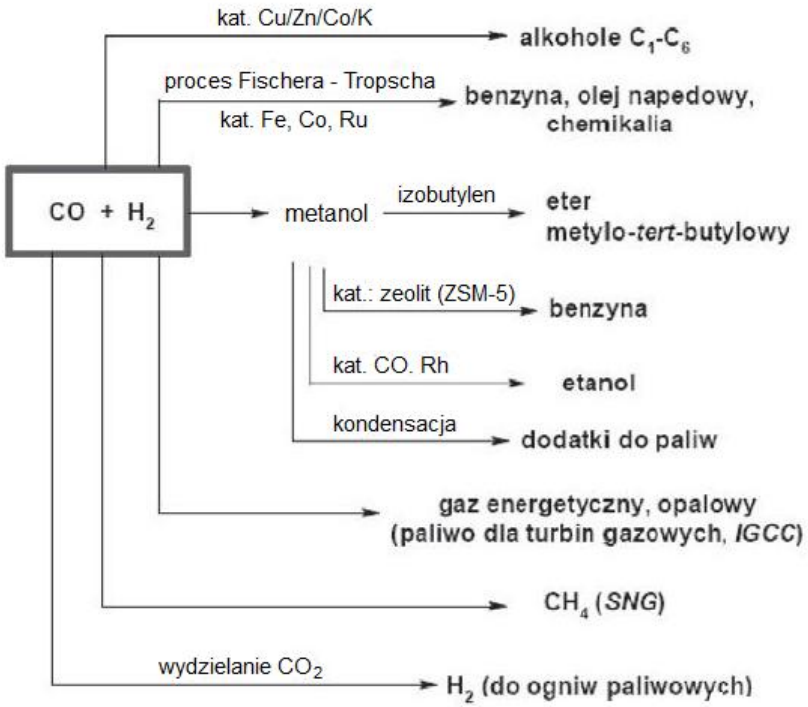
4. INOWACYJNA TECHNOLOGIA IGFC SEKTORA ENERGETYCZNEGO

Mathias Romańczyk
Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki
Katedra Maszyn Cieplnych
al. Armii Krajowej 21; 42-201 Częstochowa
Promotor: Prof. dr hab. inż. Witold Elsner
Email: mathias@imc.pcz.czest.pl

1. Wstęp

Współcześnie bardzo duży nacisk stawia się na uwarunkowania formalno – prawne w Unii Europejskiej, dotyczące ochrony środowiska, czyli emisji szkodliwych zanieczyszczeń do atmosfery, w szczególności dwutlenku węgla [CO_2]. Stąd też technologieczystego spalania węgla mają tak bardzo duże znaczenie ekologiczne, gdyż gaz otrzymany w procesie zgazowania węgla jest oczyszczany jeszcze przed procesem spalania. Jest to znacznie bardziej skuteczna metoda niż metody stosowane w technologiach dotychczasowych. Technologieczystego spalania posiadają szereg innych zalet. Należałoby tutaj wspomnieć również o braku odpadów paleniskowych, które w tradycyjnych instalacjach pochodzą z procesu spalania węgla.Zgazowanie węgla jest to proces wielokierunkowych przemian pod względem termicznym jak i chemicznym, które zachodzą przy podwyższonej temperaturze, jaka towarzyszy w reakcji między częścią organiczną węgla a czynnikami chemicznymi jak tlen (O_2), para wodna (H_2O) oraz dwutlenek węgla (CO_2). Podstawowa, powszechnie dobrze znana, wysokosprawna technologia wykorzystująca procesy zgazowania węgla to technologia IGCC (IntegratedGasificationCombinedCycle)[1,2]. Możliwości modyfikacji technologii IGCC zależne są od sposobu zastosowania gazu otrzymanego w procesie zgazowania. Gaz ten, możemy wykorzystać do produkcji energii elektrycznej za pomocą turbiny gazowej, jak również zastosować go do różnych syntez chemicznych. Klasyczny układ technologiczny IGCC znany jest głównie z tego, że otrzymany gaz kierowany jest najpierw do turbiny gazowej, czego efektem jest uzyskanie spalin wylotowych o wysokiej entalpii, które służą do podgrzewania wody znajdującej się w kotle odzysknicowym, czego para stosowana jest zaś do napędu turbiny parowej. Jednocześnie występuje za turbiną gazową jak również za turbiną parową proces generowania prądu. Układ ten nazywany jest również, układem kombinowanym gazowo – parowym. Celem takich modyfikacji technologicznych jest uzyskanie wzrostu sprawności, ale nie tylko sprawności samego procesu, ale również sprawności wytwarzania energii elektrycznej. Na poniższym rysunku przestawione zostały możliwości wykorzystania gazu otrzymanego w procesie zgazowania. Jak widać, jest ich bardzo dużo. Większość z nich poddawana jest różnym syntezom chemicznym. Jedną z bardziej obiecujących modyfikacji technologii IGCC w celu otrzymania większej sprawności wytwarzania energii elektrycznej jest modyfikacja układu z ogniwami paliwowymi. Można zauważyć, że wydzielony wodór [H_2] z gazu, może być przeznaczony,

jako paliwo do ogniw paliwowych. Taki układ technologiczny nazywany jest IGFC (ang. Integrated Gasification Fuel Cell) [3,4,5].



Rysunek 1. Możliwości wykorzystania gazu otrzymanego w procesie zgazowania [5]

2. Technologia IGFC

Technologia IGFC (ang. IntegratedGasificationFuel Cell) jest technologią z pewnością przyszłościowa. Dodatkowym urządzeniem przeznaczonym do wytwarzania energii elektrycznej oprócz kombinacji turbiny gazowej z turbiną parową w takim układzie jest ogniwo paliwowe (ang. Fuel Cell). Ogniwa paliwowe charakteryzują się tym, że zachodzi w nich bezpośrednia konwersja energii chemicznej paliwa na energię elektryczną. Jest to zaleta ogniw, ponieważ efektywność zamiany energii z jednej postaci w drugą nie podlega żadnym ograniczeniom, jakie to wynikają z teorii silników cieplnych. Istnieje zatem możliwość uzyskania większych sprawności, które przekraczają efektywność konwersji ciepła na energię mechaniczną obecnie stosowanych silników cieplnych (turbina gazowa, turbina parowa). Działanie ogniw paliwowych opiera się na prostej zasadzie działania. Polega ona bowiemna rozdzieleniu ruchu jonów i elektronów tak, aby płynęły one w odrębnych obwodach elektrycznych. Elektrony, które płyną w obwodzie zewnętrznym służą dowykonywaniapracy (powstaje prąd elektryczny), natomiast jony są transportowane przez elektrolit do wnętrza ogniwa (następuje tam przewodnictwo jonowe elektrolitu). To właśnie elektrochemiczne reakcje zachodzące w ogniwie paliwowym umożliwiają osiągnąć tak wysokie sprawności konwersji energii chemicznej paliwa na energię elektryczną i z tego powodu są ciągle intensywnie rozwijane na całym świecie [3,4].

Intensywny ich rozwój nastąpił dopiero po roku 1960. Prace naukowe jak również prace rozwojowe na temat ogniw paliwowych były prowadzone głównie w dwóch kierunkach zastosowań, w transporcie oraz w energetyce. W energetyce na czas dzisiejszy planuje się stosowania ogniw paliwowych w jednostkach małej, jak i średniej mocy, w tym również jako

rozproszone źródła ciepła i energii elektrycznej. Dwie technologie ogniw paliwowych są w szczególności szerzej rozpowszechnione. Są nimi ogniwa polimerowe PEFC (PolymerElectrolyteFuel Cell) oraz tlenkowo-ceramiczne ogniwa paliwowe (SOFC – Solid OxideFuel Cell). Ogniwa polimerowe PEFC mają intensywny rozwój w przemyśle motoryzacyjnym, podczas gdy ogniwa tlenkowo-ceramiczne SOFC znajdują coraz to większe zastosowanie w energetyce [3,4,6].

Podział podstawowy ogniw paliwowych stanowią dwie grupy. Do pierwszej grupy możemy zaliczyć ogniwo, w którym następuje bezpośrednie wykorzystanie danego paliwa i pośrednie wykorzystanie jego konwersji (tzw. reformingu). Typowym ogniwem zaliczanym do pierwszej grupy jest ogniwo paliwowe, które zasilane jest wodorem i tlenem. Do drugiego rodzaju ogniw możemy zaliczyć ogniwo do którego doprowadzany jest metan (lub biogaz) wraz z utleniaczem. Także istotnym, a właściwie najważniejszym kryterium podziału ogniw paliwowych jest ich temperatura pracy [3,4].Wyróżniamy cztery rodzaje ogniw paliwowych ze względu na ich temperaturę pracy, ogniwa niskotemperaturowe (25–100[°C]), ogniwa średniotemperaturowe (100–500[°C]), ogniwa wysokotemperaturowe (500–1000[°C]) oraz ogniwa szczególnie wysokotemperaturowe (>1000[°C]). Do technologicznego kryterium podziału ogniw paliwowych należy stosowany w nich elektrolit. Elektrolit może być w postaci stałej, ale również w postaci ciekłej, co może powodować problem związany z korozją lub wyciekaniem elektrolitu. Istniejące kryteria podziału ogniw paliwowych przedstawiono w tabeli poniżej.

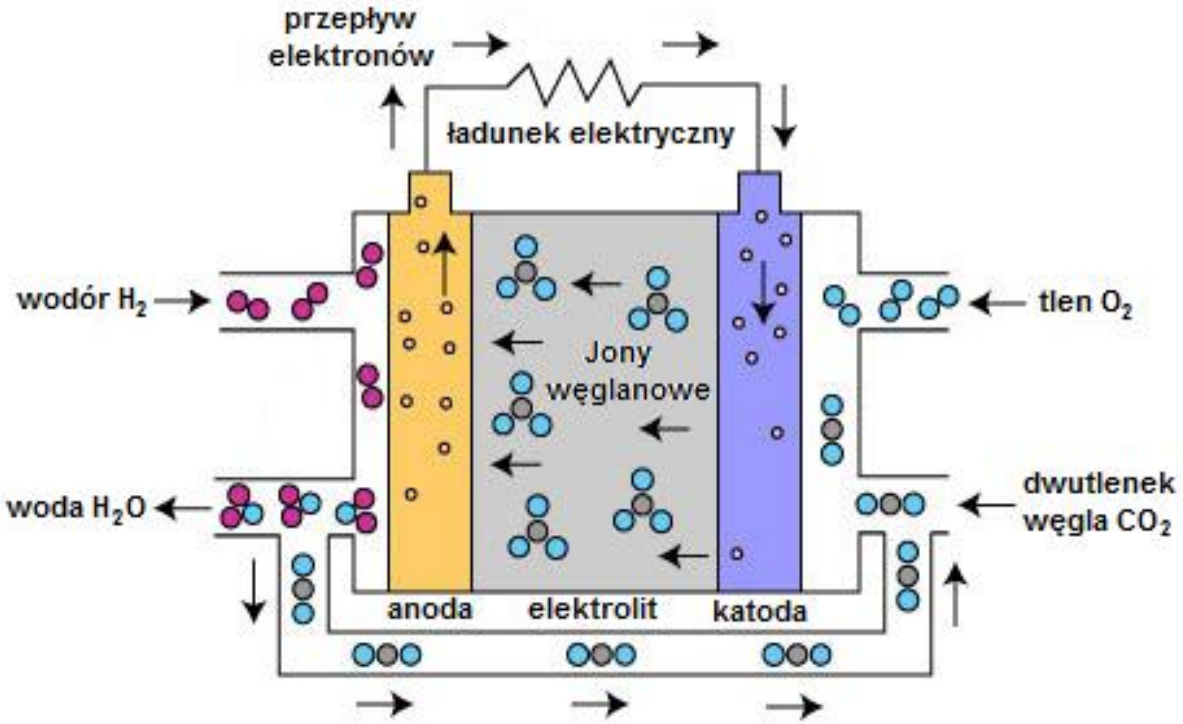
Tabela 1. Rodzaje ogniw paliwowych – porównanie parametrów [4,5]

Rodzaj ogniwa	Elektrolit	Temperatura pracy	Sprawność (HHV)	Surowiec - paliwo	Zakres możliwych zastosowań
Ogniwa alkaliczne (AFC - Alkaline Fuel Cell)	Roztwór KOH (35-50%)	60-90°C	48% - 55%	gaz ziemny, metanol, ciężka benzyna	Transport, Astronautyka
Ogniwa polimerowe (PEFC - Polymer Electrolyte Fuel Cell)	Membrana polimerowa (np.polimer sulfano-fluoro-węglowy)	50-80°C	30% - 40%	gaz ziemny, metanol, ciężka benzyna	Transport, Astronautyka, Energetyka
Ogniwa z kwasem fosforowym jako elektrolitem (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell)	Kwas fosforowy o dużym stężeniu	160-220°C	35% - 42%	gaz ziemny, metanol, ciężka benzyna	Energetyczne źródła rozproszone
Ogniwa węglanowe (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell)	Stopiona mieszanina węglanów litu i sodu (Li_2CO_3/Na_2CO_3) lub litu i potasu (Li_2CO_3/K_2CO_3)	620-700°C	45% - 60%	gaz ziemny, metanol, ciężka benzyna, gaz ze zgazowania węgla	Energetyka
Ogniwa tlenkowo-ceramiczne (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell)	Dwutlenek cyrkonu stabilizowany itrem (ZrO_2/Y_2O_3)	800-1000°C	45% - 65%	gaz ziemny, metanol, ciężka benzyna, gaz ze zgazowania węgla	Energetyka

Z tabeli powyżej wynika, że najwyższą temperaturę pracy mają ogniwa tlenkowo-ceramiczne (SOFC – Solid OxideFuel Cell) wynoszącą od 800 do 1000 [°C]. Również wysoką temperaturę pracy mają ogniwa węglanowe (MCFC – MoltenCarbonateFuel Cell), która wynosi od 620 do 700 [°C]. Natomiast najwyższą sprawność konwersji energii elektrycznej spośród wyżej przedstawionych ogniw paliwowych posiadają ogniwa paliwowe SOFC dochodzącą do 65 [%]. Trochę mniejszą sprawnością dysponują ogniwa typu MCFC. Ponadto można zauważyć w powyższej tabeli, że oba te ogniwa mogą być zasilane gazem ze zgazowania węgla co kwalifikuje je do współpracy z układem IGCC [4,5].

Z ogniwami węglanowymi MCFC i tlenkowo – ceramicznymi SOFC wiąże się bardzo duże nadzieje w instalacjach energetycznych przy uzyskaniu wysokich sprawności konwersji paliw. Głównym powodem tego jest ich wysoka temperatura pracy, która daje możliwości budowania hierarchicznych układów energetycznych. Ogniwa węglanowe MCFC posiadają natomiast kilka szczególnych wad, które powodują, że bardziej obiecujące staje się być w przyszłości stosowanie ogniw tlenkowo-ceramicznych SOFC w instalacjach energetycznych. Wady ogniw węglanowych MCFC zostaną dokładniej przybliżone w następnym podpunkcie [3,5].

2.1. Ogniwa paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów MCFC



Rysunek 2. Schemat działania ogniwa paliwowego MCFC [7]

Ogniwa z elektrolitem ze stopionych węglanów (MCFC – MoltenCarbonateFuel Cell) są zaliczane do ogniw wysokotemperaturowych. Pracują one bowiem w temperaturze około 620 do 700 [°C]. Elektrolitem w tego typu ogniw paliwowych jest zazwyczaj mieszanina stopionych węglanów alkalicznych litu i potasu (62 %mol Li_2CO_3 oraz 38 %mol K_2CO_3) lub litu i sodu (50 %mol Li_2CO_3 oraz 50 %mol Na_2CO_3), które umieszczone są w ceramicznej matrycy składającej się z [$LiAlO_2$] [4,7].Dzięki wysokiej temperatury pracy szybkość reakcji tzw. kinetyka katody jest bardzo sprawna, więc nie potrzebne jest stosowanie metali szlachetnych przy produkcji katalizatorów reakcji elektrodowych (anody, katody). Anodę stanowi spiek niklu [Ni], który jest wzbogacony chromem, natomiast katodę stanowi spiek tlenku niklu [NiO] z litem. Porowatość anody wynosi 50 – 70 [%] przy rozmiarach porów od 3–6 [µm]. Są to wystarczająco dobre katalizatory reakcji elektrodowych. Dzięki używaniu niklu jako katalizatora oraz wysokiej temperatury pracy ogniwa, nie potrzebny jest proces służący do oczyszczenia paliwa z tlenku węgla [CO] jak również dwutlenku węgla [CO_2].

Także wiele powszechnie stosowanych węglowodorów w tego typu ogniw paliwowych może ulegać wewnętrznemu reformingowi [3,4].

Zalety ogniw paliwowych MCFC:

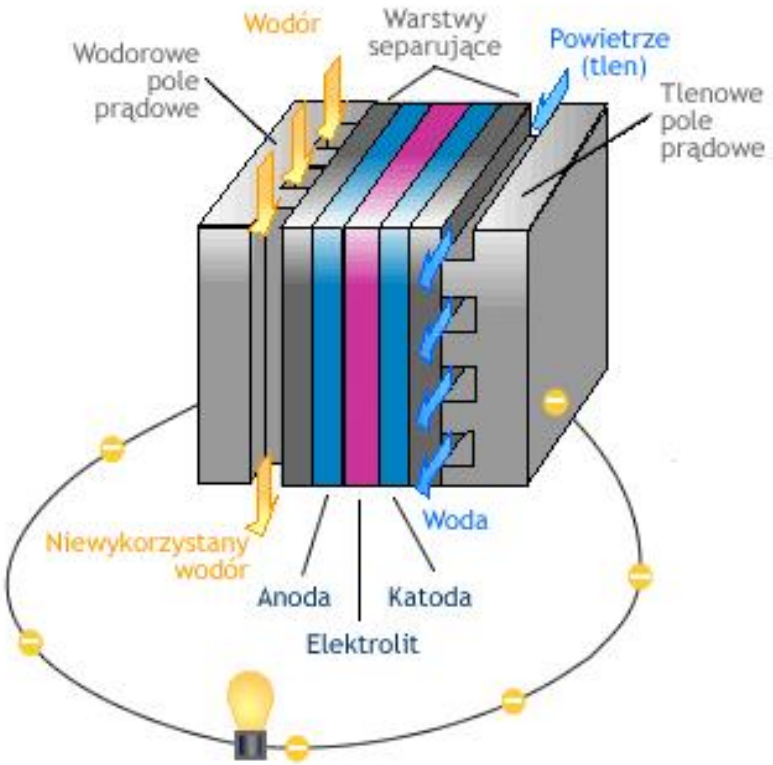
- Wysoka temperatura pracy dochodzącą do 700 [°C], dzięki której reforming paliwa zachodzi wewnątrz ogniwa co pozwala osiągnąć sprawność elektryczną dochodzącą nawet do 60 [%].
- Stosowanie elektrod na bazie niklu [Ni] eliminuje stosowanie drogich katalizatorów z metali szlachetnych.
- Główną zaletą ich jest, że mogą pracować jak już wyżej opisałem w skojarzeniu razem z turbiną gazową i parową.

Wady ogniw paliwowych MCFC:

- Konieczność chłodzenia elektrod ogniwa gazem, który przepływa z dużą prędkością.
- Ogniwa te są ogromnym źródłem hałasu.
- Wymagana jest konieczność stosowania stali nierdzewnej przy wykonywaniu elementów konstrukcji ogniwa, co prowadzi do podwyższenia kosztów całej produkcji.
- Elektrolit posiada bardzo dużą agresywność jak i korozyjność, co powoduje roztwarzanie elektrod.
- Do wad także należy zaliczyć dużą wrażliwość stosowanego elektrolitu na zmiany temperatury.

Główną przyczyną w opóźnieniu komercjalizacji ogniw paliwowych MCFC była ich awaryjność. Często następował spadek mocy urządzenia przy długotrwałych eksploatacjach. Z powodu stosowania ciekłego elektrolitu występowały problemy z korozją jak i również wyciekaniem [3,7].

2.2. Ogniwa paliwowe tlenkowo – ceramiczne - SOFC



Rysunek 3. Zasada działania ogniwa tlenkowo-ceramicznego SOFC [8]

Ogniwa tlenkowo-ceramiczne SOFC zaliczane są również do ogniw paliwowych wysokotemperaturowych. Elektrolitem stosowanym jest tlenek cyrkonu (ZrO_2) razem z domieszką itru (Y_2O_3 – około 8 do 10 mol/%). Rozpatruje się także zamiast stosowania tlenku itru (Y_2O_3) stosowania dwutlenku cezu (CeO_2). Anodę stanowi porowata struktura związku $NiZrO_2$ (cermet niklowo-cyrkonowy) o porowatości około 20 – 40 [%]. Katoda natomiast zbudowana jest z materiału o strukturze perowskitowej (grupa nieorganicznych związków chemicznych), tlenków takich jak $La_{1-X}Sr_X\ MO_3$ (M-oznacza mangan lub kobalt). Katoda posiada taką samą porowatość jak Anoda [4].

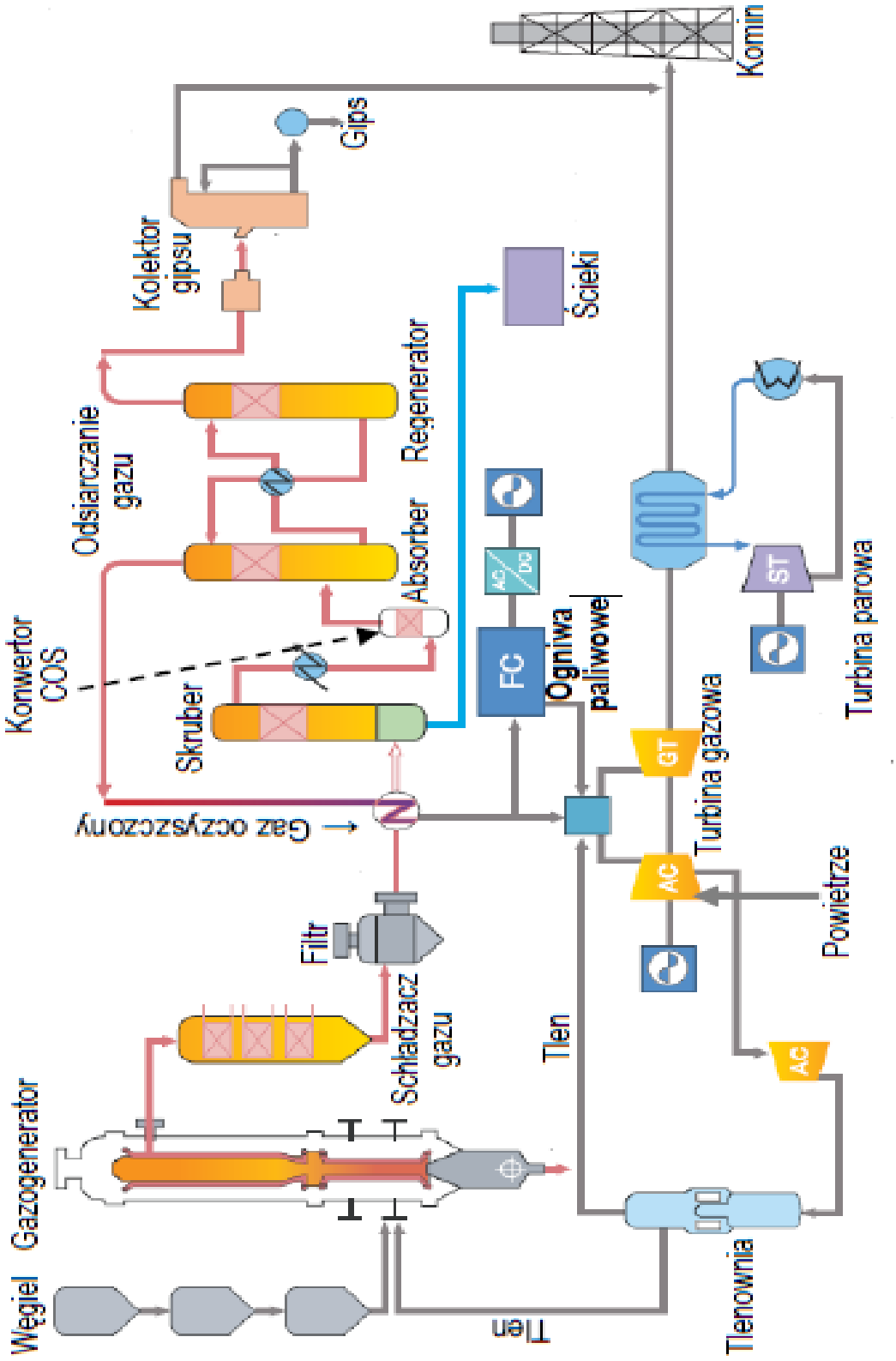
Procesy, które zachodzą w ogniwie paliwowym tlenkowo-ceramicznym SOFC można opisać w bardzo prosty sposób. Najpierw paliwo (najczęściej wodór) dostarczane jest do anody, natomiast do katody dostarczany jest tlen, który został wcześniej wydzielony z powietrza. Na katodzie elektrony wchodzą w reakcje z tlenem tworząc przy tym naładowane jony tlenowe. Poprzez elektrolit trafiają te jony tlenowe do anody. Na anodzie wodór wchodzi w reakcję z jonami tlenu. W efekcie powstaje woda (produkt uboczny) jak i również wolne elektrony. Elektrony te próbują się przedostać do dodatnio naładowanej katody, czego jednak uniemożliwia im elektrolit, więc muszą płynąć zewnętrznym obwodem co prowadzi w efekcie do wytwarzania prądu elektrycznego [3,8].

Zalety ogniw paliwowych tlenkowo ceramicznych SOFC:

- najwyższa sprawność konwersji energii elektrycznej wśród ogniw dochodzącej nawet do 65 [%] lub w układach kogeneracyjnych tzw. CHP – CombinedHeat and Power – dochodzi ta sprawność do 85 [%] przy wykorzystaniu ciepła z procesu,
- możliwość uzyskania wysokiej gęstości mocy tzn. występuje wysoki stosunek uzyskiwanej mocy do objętości i wagi ogniwa,
- nie istnieje konieczność stosowania metali szlachetnych przy produkcji elektrod,
- możliwość stosowania różnorodnych paliw,
- dość wysoka tolerancja zanieczyszczeń w paliwie dostarczanym, więc występują mniejsze wymagania wstępnej obróbki paliw,
- wytrzymałość mechaniczna,
- nie posiadają one ciekłego elektrolitu jak w przypadku ogniw typu MCFC. Dzięki temu rozwiązany jest problem z korozją jak również wyciekaniem elektrolitu [6].

3. Schemat układu technologicznego IGFC firmy General Electric

Przykład zastosowania układu technologicznego IGFC firmy General Electric, który może w perspektywie najbliższych lat doczeka się do wdrożenia, został przedstawiony poniżej. Firma General Electric przedstawia schemat tlenowego zgazowania węgla zintegrowane z ogniwami paliwowymi. Zawiera on bowiem trzy urządzenia, które przeznaczone są do wytwarzania energii elektrycznej. Są nimi turbina gazowa, turbina parowa oraz ogniwa paliwowe. Przewidywania dotyczące technologii IGFC wskazują na to, że będzie ona w przyszłości rozpowszechnionym źródłem pozyskiwania energii o sprawności sięgającej około 55 [%] przy redukcji emisji dwutlenku węgla [CO_2] dochodzącej do 30 [%]. Zgodnie ze schematem przedstawionym poniżej gaz uzyskany w procesie zgazowania węgla ulega najpierw schłodzeniu a później podlega procesowi odsiarczania. W kolejnym etapie uzyskany gaz oczyszczony kierowany jest jednocześnie do turbiny gazowej oraz ogniwa paliwowego. Tak jak już wiadomo z technologii IGCC gorące spaliny pochodzące z turbiny gazowej przepływają do kotła odzysknicowego HRSG – HeatRecoverySteam Generator. Spaliny te są wykorzystywane do produkcji pary w tymże kotle, która niezbędna jest do napędzania turbiny parowej. Tlen pozyskany z powietrza w tlenowni zostaje kierowany jednocześnie w trzy miejsca. Oprócz gazogeneratora jak i turbiny gazowej tlen jest kierowany do ogniwa paliwowego. W ogniwie paliwowym przy obecności elektrolitu tlen reaguje wraz z wodorem, który zawarty jest w gazie ze zgazowania węgla. Produktami w tym procesie są woda, ciepło jak i prąd stały. Wynika to z różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami. General Electric zastosowało jedno stopniowe zgazowanie emulsji wodno – węglowej, schładzacz gazu, odsiarczanie za pomocą instalacji Selexol, kriogeniczna instalacja pozyskiwania tlenu, turbinagazowa GE typu 7FA. Blok G-E (dawniej Texaco) o konfiguracji z 2003 roku został przez nich uznany jako blok referencyjny [9].

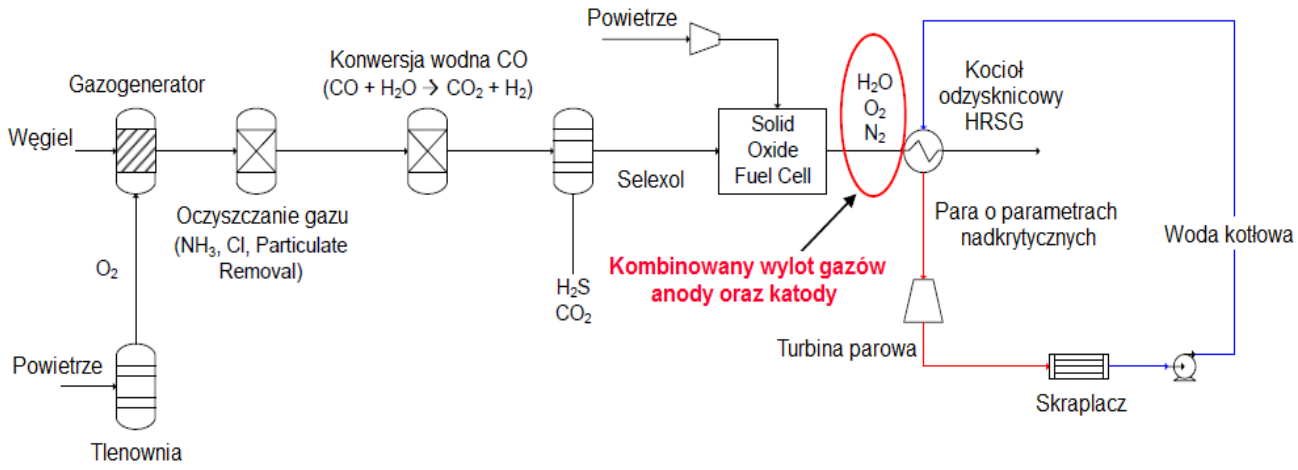


Rysunek 4. Schemat blokowy układu IGFC na gaz z tlenowego zgazowania węgla [9]

Jak widać na powyższym schemacie, już w roku 2007, firma General Electric podjęła plany w celu przeanalizowania możliwości jakie daje technologia IGFC. Tlenowe zgazowanie

węgla zintegrowane z ogniwami paliwowymi. Blok GE (dawniej Texaco) o konfiguracji z roku 2003 został przez nich uznany jako blok referencyjny. Niestety niewiele na temat badań lub symulacji tej technologii zostało opublikowane. Prace nad metodami polepszania efektywności technologii IGFC, jak również w aspekcie zużycia wody całej instalacji są przeprowadzane przez różne instytuty badawcze na całym świecie, między innymi przez US Department of Energy (DOE), NationalEnergy Technology Laboratory (NETL), Science Application International Corporation (SAIC). Poniżej zostały przedstawione schematy przeprowadzonych symulacji przez NationalEnergy Technology Laboratory (NETL) w roku 2008, przedstawiające technologię IGFC w różnych konfiguracjach pozwalające na uzyskiwanie większych sprawności z jednoczesnym obniżeniem zużycia wody. A dlaczego zużycie wody jest tak ważne? Organizacja USGS (z ang. U.S. GeologicalSurvey), jest to amerykańska agencja naukowo – badawcza, która zajmuje się problemami z zakresu czterech dyscyplin, związanych z nauką o Ziemi. Po pierwsze biologii, geografii, geologii oraz hydrologii. Do najważniejszych badań prowadzonych w niej zaliczyć można ryzyko występowania zagrożeń naturalnych. Informują, żeenergetyka,jest drugim co do wielkości, w całkowitejkonsumpcji w USA wód słodkowodnych oprócz rolnictwa. Prognozowania wskazują, żeliczba ludnościprzeniesie się dozachodnich jak również południowychUSA, cospowodujewzrost zapotrzebowania na energiętermo – elektryczną. Ograniczone w nie obszary słodkowodne mogą być niewystarczające do spełnienia przewidywanych potrzeb energetycznych, stąd woda odgrywa dość istotną rolę przy produkowaniu energii elektrycznej jak również ciepła [9,10,11].

Jednocześnie prowadzona jest analiza symulacyjna różnych układów technologicznych. Schematy przeprowadzonych symulacji przez NationalEnergy Technology Laboratory (NETL) zostały również porównane z technologią IGCC jak również technologią konwencjonalną stosująca kotły na parametry nadkrytyczne, w odniesieniu do sprawności oraz zużycia wody. Pierwszy schemat dotyczy bazowego bloku IGFC.

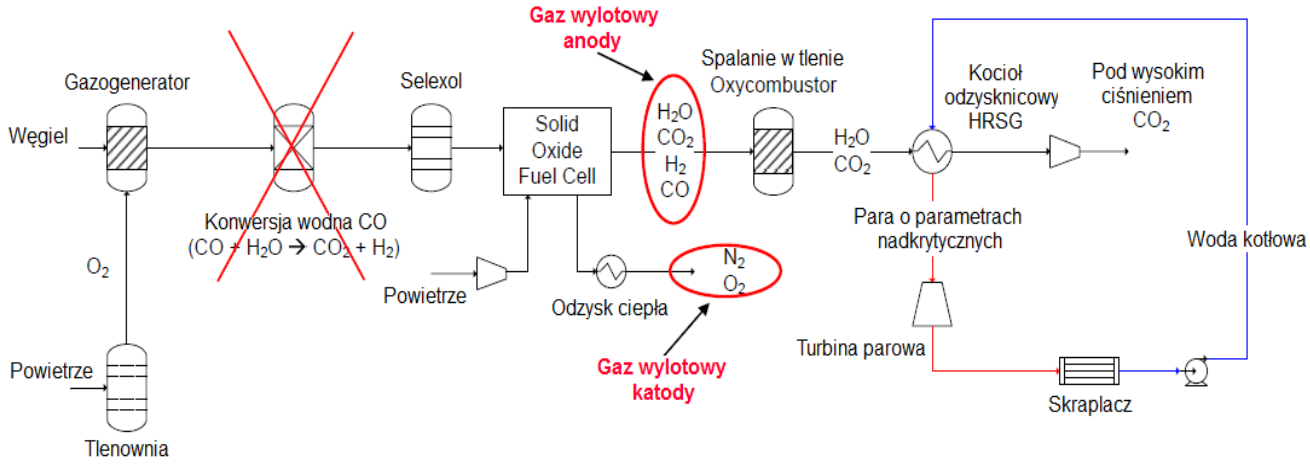


Rysunek 5. Bazowy blok IGFC [10]

Jak widać na powyższym schemacie został wykorzystany proces tworzenia się gazu syntezowego jak to jest znane z tradycyjnej technologii IGCC. Gaz składający się głównie z wodoru [H_2], po oczyszczeniu w instalacji Selexol z siarczku wodoru [H_2S] oraz dwutlenku węgla [CO_2], zostaje wprowadzony do ogniwa paliwowego SOFC (Solid OxideFuel Cell),

gdzie następuje jego bezpośrednia konwersja energii chemicznej na energię elektryczną. W schemacie tym zastosowano wspólny wypływ gazu odlotowego z anody oraz katody, czego efektem jest powstanie składu gazu zawierającego parę wodną [H_2O], tlen [O_2] oraz azot [N_2]. Odzysk ciepła odpadowego następuje w nadkrytycznym cyklu parowym. Sprawność całego procesu wynosi 43,3 [%] (HHV – jest to skrót określający ciepło spalania) [8,10].

Drugi schemat dotyczy już bardziej zaawansowanegosystemu, ponieważ w schemacie tym zastosowano oddzielny wypływ gazu odlotowego z anody oraz katody, czego efektem jest oddzielenie pary wodnej [H_2O] od tlenu [O_2] oraz azotu [N_2]. Zaletą tego jest możliwość odzysku pary wodnej [H_2O], którą kolejno można wykorzystać w procesie, czego efektem końcowym jest mniejsze zużycie wody niż w przypadku wcześniejszym, gdzie był wspólny wypływ gazu odlotowego z anody oraz katody, gdzie produkty były rozcieńczone azotem [N_2] [10].

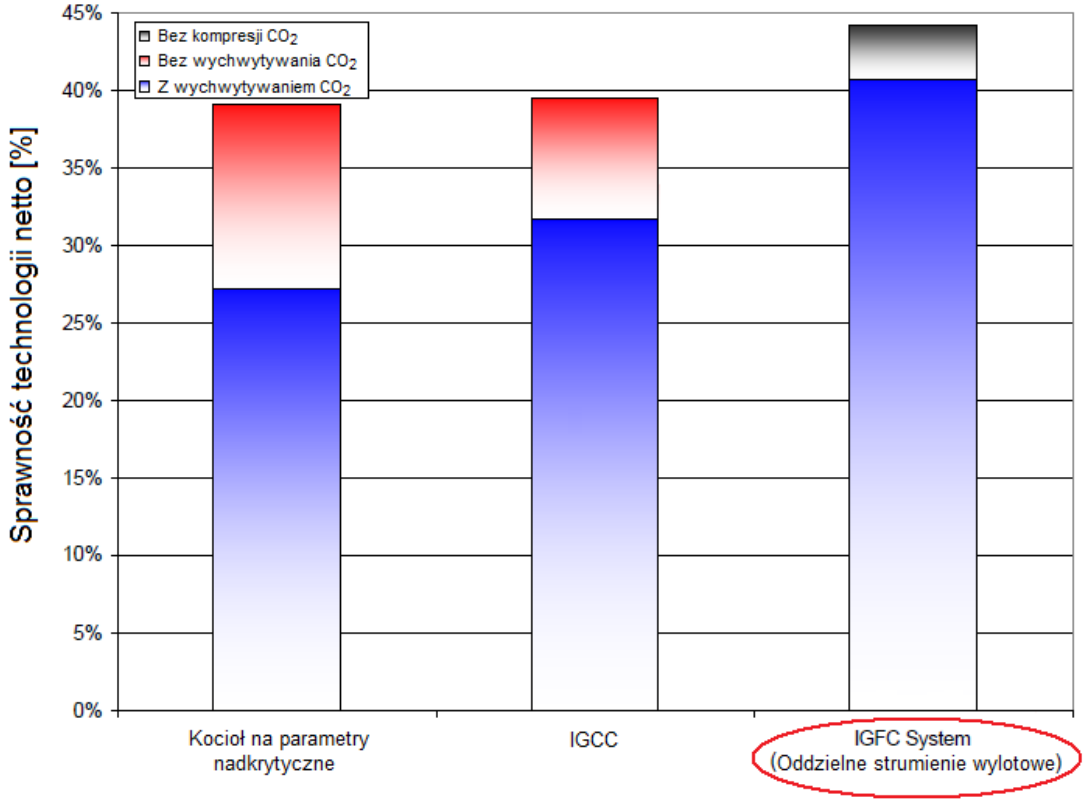


Rysunek 6. IGFC System – oddzielne strumienie wylotowe anody oraz katody [10]

Jak widać na powyższym schemacie, proces konwersji wodnej [CO] jest w tej opcji technologicznej niepotrzebny, poprzez likwidację wstępnego wymoguwychwytywania dwutlenku węgla [CO_2]. Gaz powstały w wyniku zgazowania węgla składający się w większości z tlenku węgla [CO] oraz pary wodnej [H_2O] kierowany jest prosto do instalacji Selexol, w której następuje odsiarczanie gazu. Następnie dzięki zastosowaniu oddzielnego wypływu gazu odlotowego z anodyoraz katody, gaz wylotowy anody przedstawia się w następującym składzie: tlenek węgla, [CO], para wodna [H_2O], dwutlenek węgla [CO_2] oraz wodór [H_2], a gaz wylotowy z katody składa się głównie z azotu [N_2] oraz tlenu [O_2]. Gaz wylotowy anody następnie kierowany jest do procesu spalania w tlenie. Produktami tego procesu sądwutlenek węgla [CO_2] oraz para wodna[H_2O], którepóźniej mogąbyć skondensowane [10].

Sprawność całego procesu wynosi 44,2 [%]HHV. Więc skutkowało to już polepszeniem układu IGFC, ponieważ została poprawiona sprawność, choć tylko o niecały 1 [%] poprzez zastosowanie oddzielnego wypływu gazu odlotowego z anodyoraz katody.

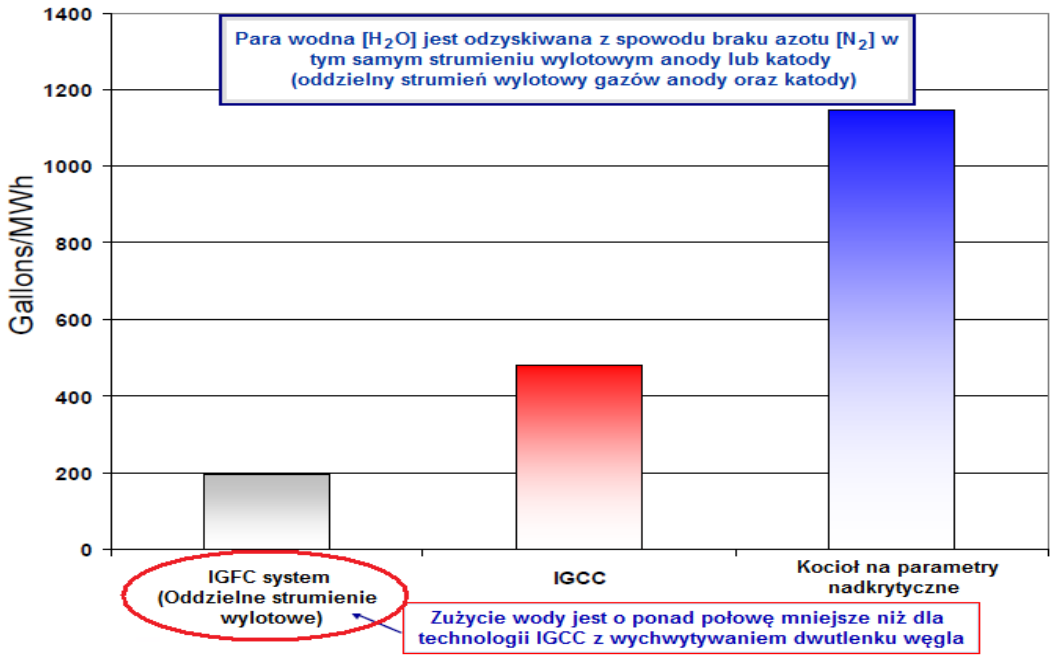
Poniżej została porównana sprawność systemu IGFC, przy zastosowaniu oddzielnych wypływów gazu odlotowego z anody oraz katody,dokotła na parametry nadkrytyczne oraz technologii IGCC [10].



Rysunek 7. Porównanie sprawności netto [%] poszczególnych technologii [10]

Jak widać na powyższym rysunku sprawność systemu IGFC (oddzielne strumienie wylotowe) jest prawie o 10 [%] wyższa niż w przypadku technologii IGCC z wychwytywaniem dwutlenku węgla [CO_2] zaznaczony kolorem niebieskim. W przypadku technologii na parametry nadkrytyczne różnice w sprawności sięgają nawet 15 [%]. Bez kompresji dwutlenku węgla [CO_2] oznacza, że nie poddaje się jego składowaniu w pokładach geologicznych, lecz najistotniejsza jest na dzisiejszej energetyki informacja, jaką sprawność [%] można uzyskać przy jednoczesnym sprężaniu dwutlenku węgla [CO_2] oraz jego późniejszego składowania, w celu wyeliminowania go z obiegu naturalnego w ekosystemie [10].

Poniżej został przedstawiony wykres przedstawiającyzużycie wody technologii IGFC (Oddzielne strumienie wylotowe)dokotła na parametry nadkrytyczneoraz technologii IGCC. Zużycie wody podane jest w [Gallons/MWh]. Galon jest to miara objętości (tzw. pojemności) płynów oraz ciał sypkich stosowaną w krajach anglosaskich. Galon amerykański dla płynów wynosi = 3,78 litra [10,12].



Rysunek 8. Porównaniezużycia wody [Gallons/MWh] poszczególnych technologii [10]

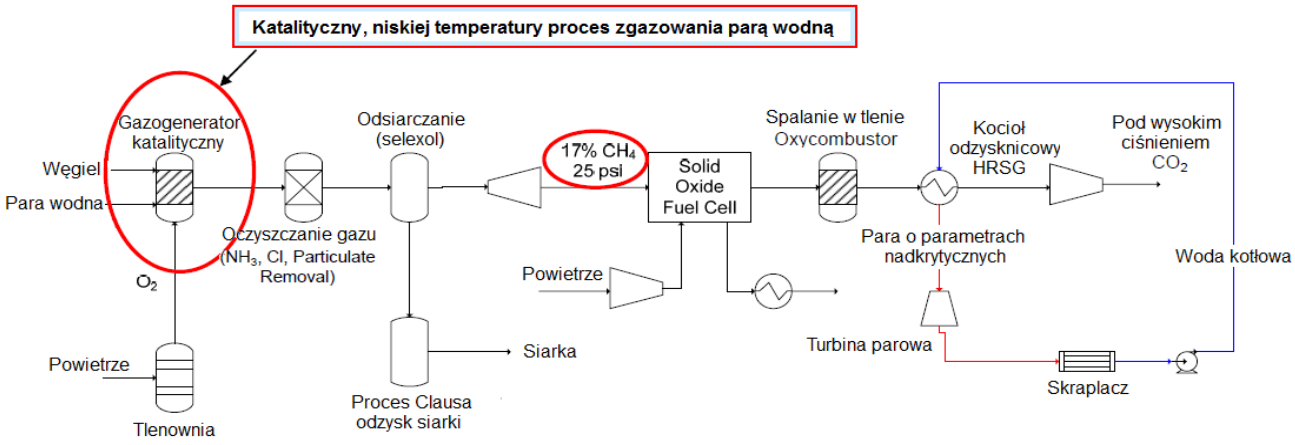
Analizując wyżej przedstawione porównanie zużycia wody w [Gallons/MWh], można zauważyć, że zużycie wody w technologii IGFC (oddzielne strumienie wylotowe) jest o ponad o połowę mniejsze niż dla technologii IGCC z wychwytywaniem dwutlenku węgla [CO_2]. Natomiast w przypadku porównania z technologią konwencjonalną stosującą kocioł na parametry nadkrytyczne jest ona mniejsza prawie sześciokrotnie [10].

Jaki wpływ posiadawysoka zawartości metanu[CH_4] **w gazie syntezowym?**

Jednym z ważnych pytań przy analizie zastosowania ogniw SOFC jest pytanie, jak wysoka zawartości metanu [CH_4] w gazie syntezowym wpływa na proces. Otóż, dla technologii wykorzystujących ogniwa paliwowe typu SOFC gaz syntezowy powinien posiadać wysoką zawartość metanu [CH_4], ponieważ wpływa to znacznie na sprawność całego procesu. Metan [CH_4] może służyć jako rozpraszacz ciepła do egzotermicznego utleniania wodoru [H_2], zmniejszając jednocześnie temperaturę wyjściową gazu, co w efekcie wpływa na zmniejszenie obciążenia dmuchawy powietrza, która ma na celu ochładzania gazu syntezowego [8,10].

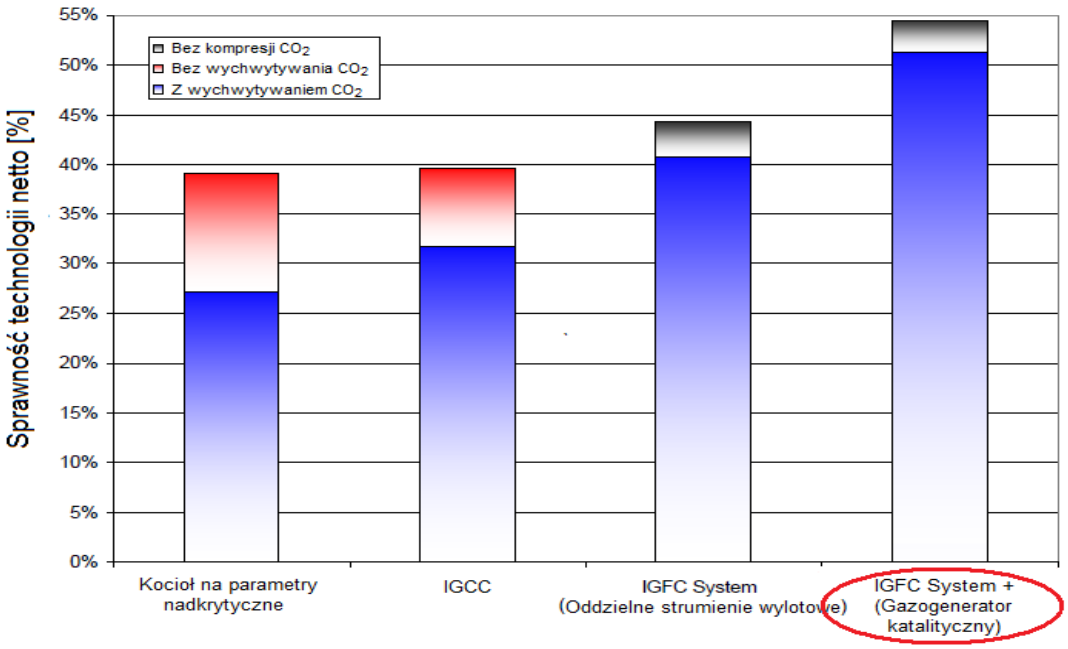
Należy zatem wybraćgazogenerator,który produkujegaz syntezowyz wysoką zawartościąmetanu [CH_4].Koncepcja jaka tutaj się nasuwa to katalityczne zgazowanie węgla. Produktem tego typu zgazowania jest gaz syntezowy o wysokiej zawartości metanu [CH_4], powstałejw niskiej temperaturze gazyfikacji. Koncepcja katalitycznego zgazowania węgla w celu wytworzenia Syngazu nie jest nowa, ponieważ znana jest już od kilkudziesięciu lat. Założone zostało w tej analizie, że SOFC może obsłużyć maksymalnie do 25 [%]zawartości metanu [CH_4] [10].

Poniżej został przedstawiony kolejny schemat technologii IGFC, lecz z zastosowaniem, zamiast zwykłego generatora gazu, jak w metodach poprzednich, gazogeneratora katalitycznego.



Rysunek 9. Schemat IGFC przy zastosowaniu gazogeneratora katalitycznego [10]

Niska temperatura w przebiegu procesu katalitycznego zgazowania węgla pozwala osiągnąćwysokąsprawnośćcałego procesu.Wysokazawartość metanu [CH_4] w gazie syntezowym o wynosząca 17 [%] oraz pod ciśnieniem 25 [psi], wpływa znacząco na zmniejszenie obciążenie procesu chłodzenia gazu syntezowego. Również w tej metodzie został zastosowany oddzielny wypływ gazu odlotowego z anodyoraz katody. Gaz wylotowy anody następnie kierowany jest do procesu spalania w tlenie. Produktami tego procesu sądwutlenek węgla [CO_2] oraz para wodna[H_2O], którepóźniej mogąbyć skondensowane. Odzysk ciepła odpadowego następuje w nadkrytycznym cyklu parowym. Sprawność całego procesu wynosi 54,5 [%](HHV) [10].

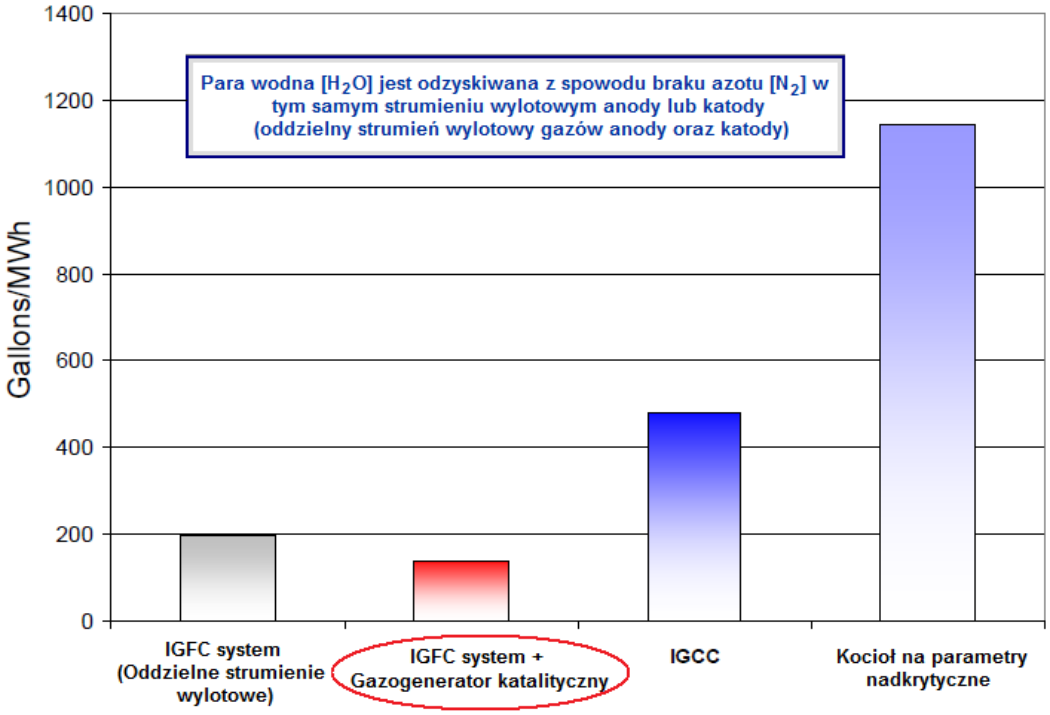


Rysunek 10. Porównanie sprawności netto [%] poszczególnych technologii [10]

Jak widać na powyższym schemacie sprawność w technologii IGFC z zastosowaniem gazogeneratora katalitycznego, w porównaniu z poprzednią technologią IGFC z zastosowaniem zwykłego gazogeneratora, wzrosła o ponad 10 [%]. Również można

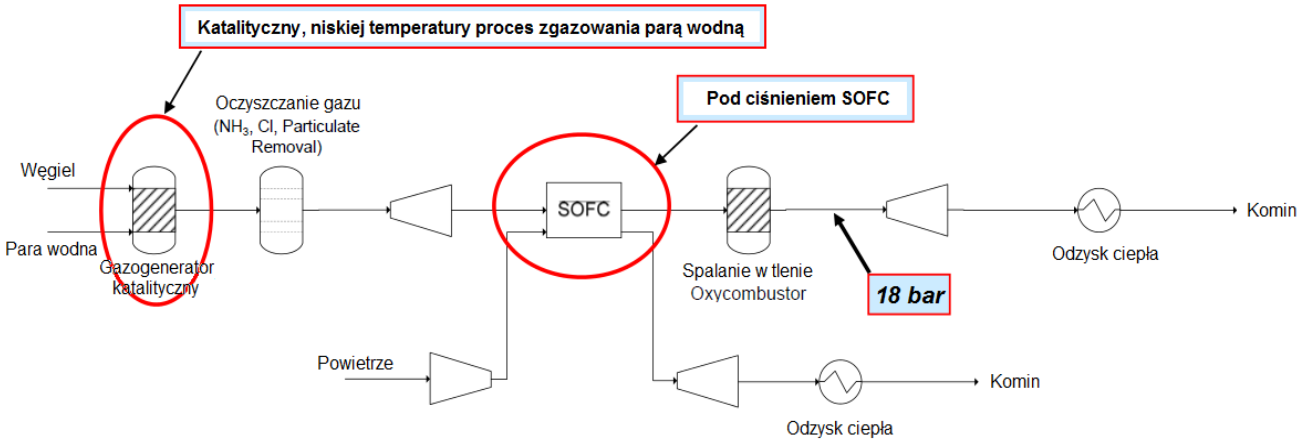
zauważyć znaczące różnice przy porównywaniu tej technologii z innymi technologiami. W porównaniu z technologią IGCC sprawność ta jest większa o ponad 15 [%], jeżeli będzie brana pod uwagę instalacja IGCC bez wychwytywania dwutlenku węgla [CO_2]. W przypadku uwzględniania wychwytu oraz transportu dwutlenku węgla [CO_2] do składowisk geologicznych to różnice w sprawności technologii IGFC z zastosowaniem gazogeneratora katalitycznego do technologii IGCC wynosi około 20 [%] [10].

Poniżej zostało przedstawione porównaniezużycia wody [Gallons/MWh] technologii IGFC z zastosowaniem gazogeneratora katalitycznegow porównaniu z poprzednimi przedstawionymi technologiami.



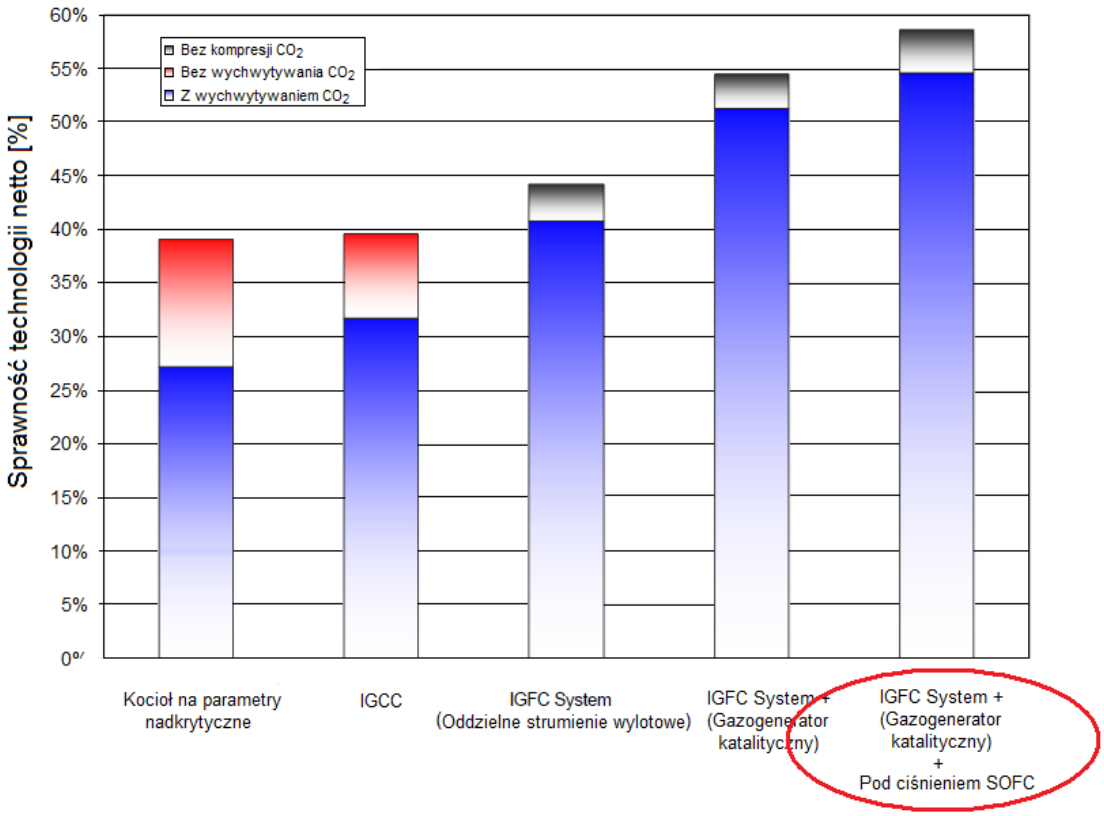
Rysunek 11. Porównanie zużycia wody [Gallons/MWh] poszczególnych technologii [10]

Można zauważyć, że zużycie wody [Gallons/MWh] w technologii IGFC z gazogeneratorem katalitycznym, jest o prawie jedną trzecią mniejsze niż zastosowanie takiego samego układu technologicznego IGFC ze zwykłym gazogeneratorem w procesie zgazowania węgla. Wpływ mający na celu obniżenia zużycia wody w procesie został już opisany powyżej. Wnioski stąd takie, że użycie gazogeneratora katalitycznego korzystnie wpływa, jednocześnie zwiększając sprawność netto [%] oraz zmniejszając znacząco zużycie wody. Ostatnim schematem badanym było zastosowanie przebiegu procesu SOFC pod ciśnieniem, który został przedstawiony na kolejnej stronie [10].



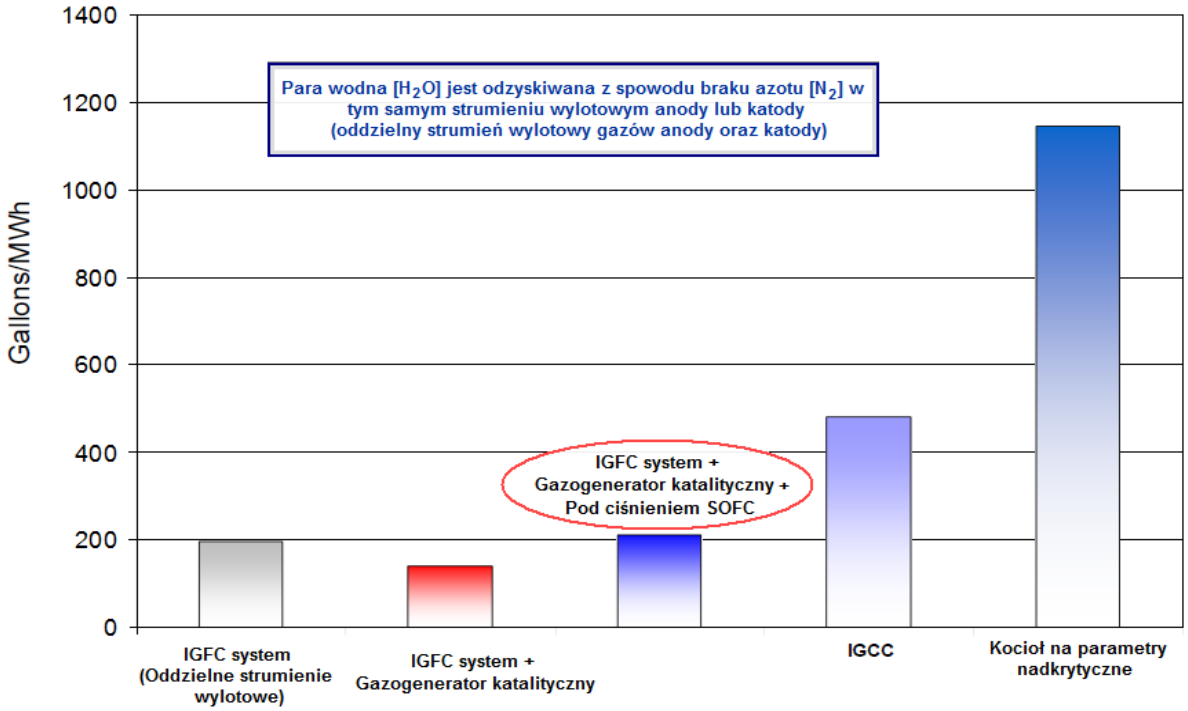
Rysunek 12. Schemat IGFC, gazogenerator katalityczny oraz pod ciśnieniem SOFC [10]

Jak można zauważyć na powyższym schemacie układ ten jest prawie identyczny co do poprzedniego układu zasymulowanego. Posiada oddzielne strumienie wylotowe gazów odlotowych z anodyoraz katody, gazogenerator katalityczny, lecz inny schemat pracy układu ogniw paliwowych SOFC. Pracuję one bowiem pod ciśnieniem. W takiej konfiguracji układ SOFC posiada wysoką efektywność, z minimalnym nadpotencjałem strat. Gaz wylotowy z anody, którego produktami są dwutlenek węgla [CO_2] oraz para wodna[H_2O], jest kolejno sprężany do ciśnienia wynoszącego 18 [bar]. Sprawność całego procesu wynosi 58,6 [%](HHV), jak zostało to również przedstawione na poniższym rysunku [10,11].



Rysunek 13. Porównanie sprawności netto [%] poszczególnych technologii [10]

Sprawność tej technologii, sięgająca prawie 60 [%] jest dotychczas jedną z największych możliwych sprawności, które można uzyskać w procesach energetycznych z wykorzystaniem węgla jako paliwa do procesu. Należy tutaj dodać, że jak na razie jest to technologia, która zostanie w perspektywie najbliższych lat dopiero testowana w instalacjach pilotażowych, a następnie jeżeli będzie dawała zadowalające wyniki to zostanie wdrożona komercyjnie. W przypadku zużycia wody sprawa tutaj wygląda następująco [10].



Rysunek 14. Porównanie zużycia wody [Gallons/MWh] poszczególnych technologii [10]

Jak można zauważyć na powyższym rysunku zużycie wody, przy zastosowaniu technologii IGFC z układem pracy ogniw paliwowych SOFC pod ciśnieniem jest ponad dwukrotnie mniejszy od zużycia wody w technologii IGCC [10].

4. Podsumowanie

Technologia IGFCjest atrakcyjną technologiązarówno w stosunku dowychwytywania dwutlenku węgla [CO_2], zużycia wodyoraz efektywności przebiegu procesu, czyli wysokich sprawności. Należy pamiętać, że jest to jak na razie technologia przyszłościowa, która znajduje swoje miejsce póki co w fazie badań. Technologią, która umożliwiła powstanie technologii IGFC, była technologia IGCC. Dzięki możliwością, które posiada technologia IGCC układy technologiczne można rozbudowywać w dowolny sposób. Najefektywniej, jak zostało to pokazane w tym rozdziale, sprawuje się obecnie technologia zgazowania węgla IGCC w połączeniu z tlenkowo – ceramicznymi ogniwami paliwowymi SOFC – Solid OxideFuel Cell.

Bibliografia:

1. Romańczyk M. (2019), *Technologie czystego spalania oraz związane z tym koszty*, Monografia Poszerzamy Horyzonty T.15. Cz.2 str. 243–254, Mateusz Weiland Network Solutions, ISBN 978-83-63216-20-7.
2. Romańczyk M. (2019), *Wysokosprawna technologia IGCC sektora energetycznego*, Monografia Poszerzamy Horyzonty T.15. Cz.2 str. 255–270, Mateusz Weiland Network Solutions, ISBN 978-83-63216-20-7.
3. http://ogniwa-paliwowe.info/download/mariusz_krauz_sofc.pdf.
4. Technologie Energetyczne Tadeusz J. Chmielniak - Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2004 – ogniwa paliwowe.
5. Karcz A., Ściążko M. 2008, „Zaawansowane bezemisyjne technologie wytwarzania elektryczności oraz paliw gazowych i ciekłych, Przemiany środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony", Wydawnictwo TBPŚ „Geosfera", 2008, s. 111-122.

Lista stron internetowych:

6. http://www.molin.pl/phd_molin.pdf.
7. http://www.ogniwa-paliwowe.info/mcfc.php.
8. http://www.ogniwa-paliwowe.com/.
9. http://www.nowe-technologie-w-energetyce.cire.pl/pliki/2/persp_mozliw.pdf.
10. http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/08/seca/Presentations/Grol.pdf.
11. Estimating Freshwater Needs to Meet Future Thermoelectric GenerationRequirements, http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/pubs/2007%20Water%20Needs%20Analysis%20-%20Final%20REVISED%205-8-08.pdf.
12. http://pl.wikipedia.org/wiki/Galon_%28miara%29.

5. ROZPOZNAWANIE GESTÓW INTERAKCJI CZŁOWIEK–KOMPUTER PRZY WYKORZYSTANIU REKURENCYJNYCH SIECI NEURONOWYCH TYPU LSTM

Aleksander Sawicki
Politechnika Białostocka
Wydział Informatyki
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
Email: a.sawicki@pb.edu.pl

1. Wstęp

Zastosowanie algorytmów z dziedziny tzw. Uczenia Głębokiego (*ang. Deep learning*) w wielu przypadkach pozwala uzyskać bardzo dobre rezultaty klasyfikacji. Szczególnie pomyślne są aplikacje w dziedzinach takich jak: przetwarzanie języka naturalnego, analiza mowy czy też rozpoznawania serii czasowych [Wen i in., 2020].

W niniejszej pracy zaprezentowano kompleksowy algorytm rozpoznawania gestów interakcji człowiek-komputer, oparty o rekurencyjne sieci neuronowe typu LSTM (*ang. Long short-term memory*). W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano ogólnodostępny korpus gestów [Van Diepen, Cox, de Vries, 2018], który dotychczas używany był do badań klasycznych metod klasyfikacji. Wśród nich wymienić należy: Niejawne Modele Markova (*ang. Hidden Markov Models*) oraz Dynamiczną Transformatę Czasową (*ang. Dynamic Time Warping*). Akwizycja gestów przeprowadzona została przy pomocy noszonej na przedramieniu opaski *MYO* [Nymoen, Haugen, Jensenius, 2015], wyposażonej w sensory IMU (*ang. Inertial Measurement Unit*). Udostępnione w bazie dane reprezentują orientację przedramienia w formie serii czasowych kwaternionów. Korpus danych składał się łącznie 340 nagrań ruchu, należących do 17 klas.

Dużą wartość pracy stanowi zestawienie metod przetwarzania sygnałów orientacji. Wśród nich wymienić należy: analityczne wyznaczenie pozycji nadgarstka oraz odtworzenie sygnału prędkości kątowej żyroskopu. Badania właściwe dotyczyły wpływu reprezentacji sygnałów na skuteczność rozpoznawania gestów. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że największą skuteczność klasyfikacji gestów osiągnięto dla wykorzystania sygnałów znormalizowanej pozycji nadgarstka (92.51%), uzyskując wyniki zbliżone do literaturowych. Natomiast najmniejszą skutecznością charakteryzował się klasyfikator wykorzystujący nieprzetworzone sygnały orientacji (45.80 %).

Publikacja podzielona został na siedem rozdziałów. Opis wstępny przedstawiony jest w punkcie 1. Krótki przegląd literatury w dziedzinie rozpoznawania ruchu z użyciem sieci LSTM oraz generacji syntetycznych sygnałów IMU umiejscowione zostały w sekcji 2. Materiały i metody zawarto w sekcji 3. Wyniki klasyfikacji gestów zaprezentowano w punkcie 4. Podsumowanie oraz plany dalszych prac opisano w sekcji 5. Afiliację zawarto w punkcie 6, a bibliografię ujęto w punkcie ostatnim.

2. Przegląd literatury

Klasyfikacja ruchu

Dokonując przeglądu literatury w dziedzinie klasyfikacji ruchu zauważyć można wzrost liczebności aplikacji metod uczenia głębokiego, ze szczególnym uwzględnieniem odmian rekurencyjnych sieci neuronowych.

W pracy [Sawicki i Zieliński, 2020] do rozpoznawania gestów interakcji człowiek-komputer wykorzystano jednokierunkową sieć rekurencyjną typu LSTM. Na wejście sieci podawano sygnał położenia wybranych stawów animacji szkieletowej, wyodrębnionej przy pomocy urządzenia MS Kinect. W pracy [Chevalier, 2016] również wykorzystano architekturę sieci LSTM, w tym wypadku w zagadnieniu rozpoznawania wykonywanej czynności (ang. Human Activity Recognition). Na wejście klasyfikatora podawano odfiltrowane sygnały pomiarowe trójosiowego akcelerometru oraz trójosiowego żyroskopu.

W pozycji [Núñez i in., 2018] dotyczącej rozpoznawania gestów dłoni, zastosowano natomiast połączenie sieci CNN (*ang. Convolution Neural Network*) oraz sieci LSTM. W pracy wykorzystano architekturę sieci, w której dane wejściowe przetwarzane były przez naprzemienne warstwy CNN oraz pooling, a finalnie przez komórki LSTM. Eksperymenty przeprowadzono z wykorzystaniem ogólnodostępnej bazy danych *DHG-14/28*, zawierającej animacje szkieletowe dłoni zarejestrowane przy użyciu kamery głębi Intel Realsense.

Generowanie sygnałów IMU

Aktualnie można dostrzec dwa główne trendy w zakresie generowania sygnałów IMU: przetwarzanie analityczne oraz wykorzystanie modeli regresyjnych. Znacząca różnica pomiędzy ww. podejściami polega na tym, że w procesie nauki modeli regresyjnych wymagane są zarówno dane pomiarowe IMU jak i sygnały innych modalności. Pozyskanie sygnałów z niezależnych źródeł nie zawsze jest możliwe, w wyniku czego druga grupa rozwiązań jest rzadziej stosowana.

Do pierwszej grupy rozwiązań zaliczyć można oprogramowania takie jak *IMUsim* [Young, Ling, Arvind, 2011] czy *Tsim* [MSIG, 2016]. Aplikacje te umożliwiają m.in. odtworzenie wartości pomiarowych żyroskopu przy dostępności jedynie sygnału orientacji. W obu przypadkach jest to otwarte oprogramowania, w których bazując na przekształceniach w dziedzinie kwaternionów [Diebel, 2006], sygnały generowane są w sposób analityczny. Oprogramowanie tego typu jest szeroko stosowane w tym m.in. w pozycji [Kwon i in., 2020], gdzie wykorzystane zostało do wygenerowania sygnałów IMU z nagrań wideo.

Do drugiej grupy rozwiązań bazującej na modelach regresyjnych zaliczyć można pozycję [Rey, Hevesi, Kovalenko, Lukowicz, 2019], w której autorzy opracowali algorytm generowania sygnałów IMU na podstawie nagrań wideo. Do nauki modeli wykorzystany został autorski korpus danych, zawierający sygnały sensorów IMU, jak i animacje szkieletowe (wyodrębnionych z nagrań wideo). Z kolei w pracy [Banos i inni,2012] wykorzystano liniowy system identyfikacji MIMO (*ang. multi-input multi-output*) do mapowania danych pomiędzy animacją szkieletową (zgodną ze specyfikacją urządzenia MS Kinect) a wartościami pomiarowymi IMU. Autorzy zbadali możliwość wykorzystania metody do dwukierunkowej translacji pomiędzy modalnościami.

3. Materiały i metody

Z uwagi na obszerność prezentowanych w rozdziale treści, podzielony został on na następujące podrozdziały:

- „*Opis bazy danych*”. Szczegółowa charakterystyka użytego korpusu danych. Specyfikacja urządzenia *MYO armband* wykorzystanego w procesie akwizycji danych.
- „*Przetwarzanie sygnałów*”. Opis metod z dziedziny przetwarzania kwaternionów, wykorzystanych do wyznaczenia sygnału pozycji nadgarstka oraz sygnału prędkości kątowych;
- „*Augmentacja danych*”. Charakterystyka metody zwiększenia liczebności danych w zbiorze treningowym;
- „*Podział danych*”. Opis użytej metody walidacji. Porównanie liczebności próbek w zbiorach treningowym i testowym;
- „*Architektura sztucznej sieci neuronowej*”. Charakterystyka użytego klasyfikatora. Opis wymiarowości danych podawanych na wejście sztucznych sieci neuronowych.

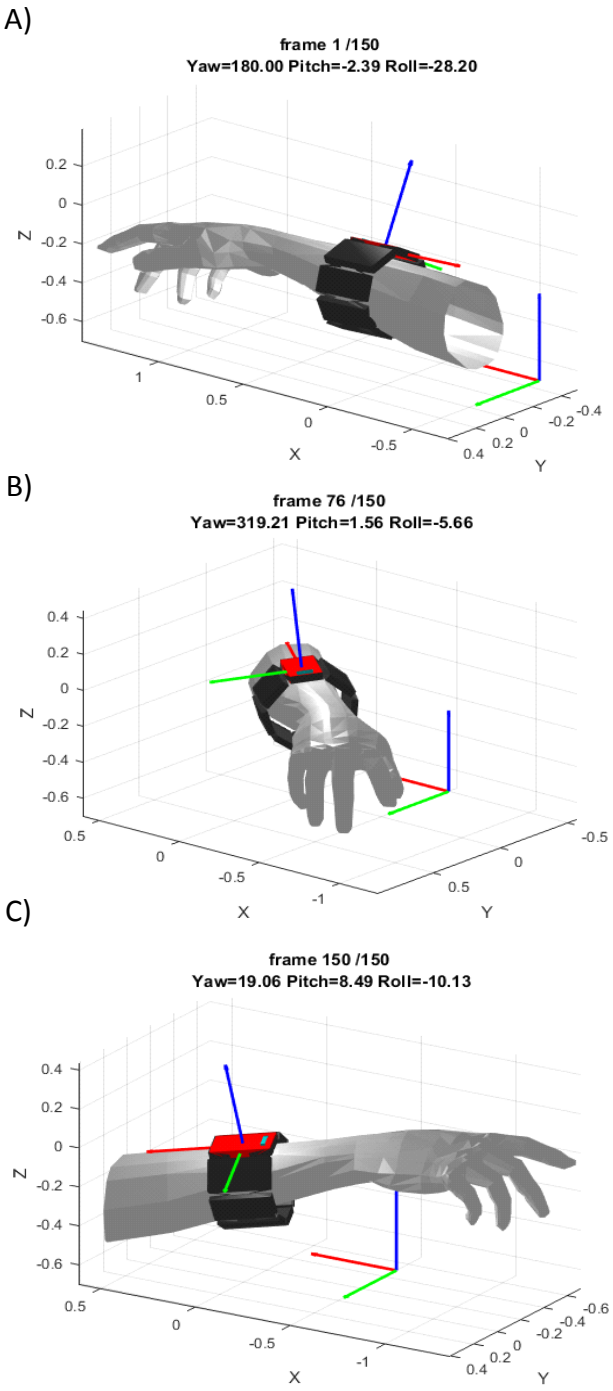
Opis bazy danych

Badania opisywane w niniejszej pracy zrealizowano z wykorzystaniem korpusu danych dedykowanego do rozpoznawania gestów interakcji człowiek–komputer (*ang. Human Computer Interaction*). Dane w nim zawarte stanowią materiały dołączone do publikacji naukowej [Van Diepen i in., 2018] i udostępnione są na zasadach otwartej licencji.

Oryginalny korpus zawiera zbiór sygnałów orientacji zarejestrowanych przy użyciu sensorów IMU. Akwizycja danych przeprowadzona została przy użyciu komercyjnie dostępnej opaski *MYO*. Urządzenie to umiejscowione zostało na przedramieniu i umożliwiało śledzenie ruchu ręki w przestrzeni trójwymiarowej. Dzięki zastosowaniu akcelerometru, żyroskopu oraz magnetometru, możliwa była akwizycja danych takich jak przyśpieszenie, prędkość kątowa czy natężenie pola magnetycznego [Nymoen i in., 2015]. Za pośrednictwem wbudowanego algorytmu fuzji danych wyznaczana była orientacja opaski w przestrzeni trójwymiarowej. Dodatkowo urządzenie posiada wbudowany zestaw ośmiu elektrod EMG (Elektromiograficznych) umożliwiający pomiar aktywności mięśniowych. Dane próbkowane były z częstotliwością: 50 Hz dla sensorów inercyjnych, 200 Hz dla sensorów EMG. Podkreślić należy, że w korpusie zamieszczone zostały wybrane sygnały, ograniczone jedynie do orientacji urządzenia (forma serii czasowych kwaternionów).

Oryginalny zbiór danych podzielony został na dwie części. W pierwszej z nich jedna uczestnik wykonywał 17 gestów, gdzie każdy z nich powtarzany był 20 krotnie. Kolejna zawierała dane zgromadzone z udziałem aż 6 uczestników, jednakże realizowali oni jedynie wybrane z ruchów. W niniejszej publikacji przedstawione zostaną wyniki badań wstępnych, związanych z rozpoznawania gestów wykonywanych przez jednego uczestnika. Korpus danych zawierał więc łącznie 240 nagrań (20 powtórzeńkażdego z 17 gestów).

Na Rysunku 1 przedstawiono przykładowy przebieg ruchu przedramienia podczas wykonywania gestu „*1*”. Na ilustracji kolorem szarym zaznaczono model dłoni i przedramienia, natomiast kolorem czarnym urządzenie MYO. Przy pomocy dodatkowych strzałek oznaczono osie pomiarowe sensora jak i osie układu współrzędnych (tj. współrzędne świata). Gest ten może określony zostać jako obrót wokół osi *OZ* sensora.



Rysunek 1. Orientacja przedramienia podczas wykonywania *gestu „1”* A) 1 klatka nagrania, B) 75 klatka nagrania, C) 150 klatka nagrania

Przetwarzanie sygnałów

Przetwarzanie sygnałów zawartych w udostępnionych korpusów danych związane było z zapewnieniem stałej długości nagrania oraz konwersji serii czasowych kwaternionów do bardziej „przyjaznych” reprezentacji. W niniejszym punkcie opisane zostały operacje wykorzystane do wyznaczenia: domniemanej pozycji nadgarstka, jej znormalizowanej wartości jak i sygnału prędkości kątowej.

Poszczególne z nagrań posiadały długość trwania z przedziale 2.96 ÷ 3.14 s i odchyleniu standardowym wynoszącym 0.01 s. W literaturze opisywane są różnorodne sposoby postępowania z nagraniami o odmiennej długości. Najpopularniejsze z nich to interpolacja danych do stałej liczby próbek [Zhang i in., 2020], lub też wycięcie fragmentów o stałej długości trwania. Z uwagi na małe odchylenie standardowe nagrań zdecydowano się na drugie rozwiązanie (ograniczając nagrania do stałego czasu trwania 2.96 sekund). Wykorzystanie serii czasowych kwaternionów do nauki sieci neuronowych nie jest optymalnym rozwiązaniem. Zanegowanie wszystkich składowych q_w, q_x, q_y, q_z kwaternionu skutkuje otrzymaniem kwaternionu reprezentującego tę samą rotację [Dunn i Parberry, 2002, s. 249]. Niedogodność ta znacząco utrudnia naukę dowolnego klasyfikatora.

Jednym z zastosowanych w literaturze [Van Diepen i in., 2016] rozwiązań było wykorzystanie informacji o orientacji przedramienia w celu wydobycia pozycji nadgarstka w przestrzeni trójwymiarowej. Operacja taka realizowana może być poprzez wykonanie obrotu zadanego punktu p z wykorzystaniem znanego kwaternionu q oraz kwaternionu sprzężonego q^* (Równanie 1). Podkreślić jednocześnie należy, że mnożenie kwaternionów odbywa się zgodnie z założeniami operatora Hamiltona (*ang. Hamilton product*).

$$p' = q^* \cdot p \cdot q = q^* \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} \cdot q \tag{1}$$

Gdzie:
q– kwaternion opisujący orientację;
q^*– kwaternion opisujący orientację przeciwną;
p– punkt w przestrzeni trójwymiarowej;
p'– punkt w przestrzeni trójwymiarowej po dokonaniu obrotu.

Zaznaczyć również należy, że spotkać się można z rozwiązaniami w których ww. operacje służą do wyznaczenia znormalizowanej pozycji nadgarstka (w zakresie -1.0÷ +1.0), co interpretować można jako „kierunek", w którym jest on skierowany.

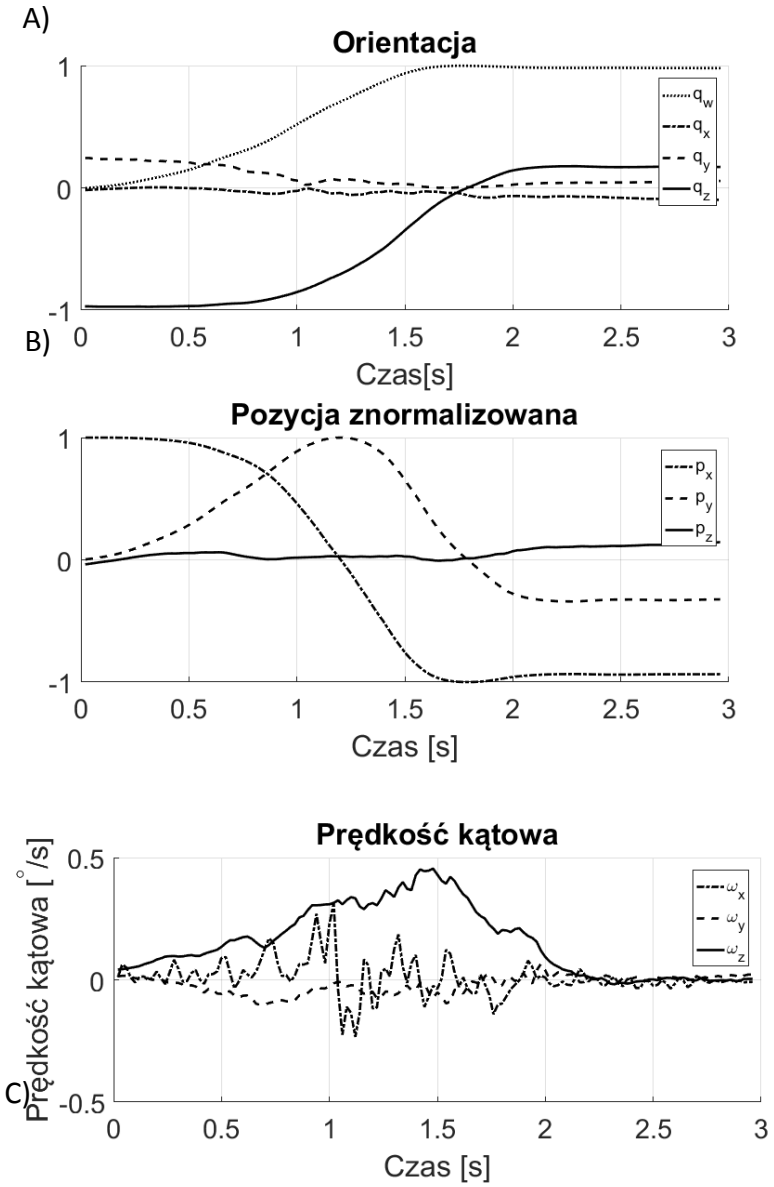
Serie czasowe kwaternionów z powodzeniem mogą zostać wykorzystane do odtworzenia sygnałów prędkości kątowych. Dzięki otwartemu oprogramowaniu takiemu jak IMUSim [Young i in. 2011] możliwe jest przybliżone odtworzenie wartości pomiarowych żyroskopu. Jednocześnie zastosowane przekształcenia matematyczne [Diebel, 2006] mogą być opisane wzorem (2).

$$\begin{gathered} dq = (q_k - q_{k-1})/\Delta T \\ S_\omega = 2 \cdot dq \cdot q_{k-1} \\ S_\omega = [0 \quad \omega_x \quad \omega_y \quad \omega_z] \end{gathered} \tag{2}$$

Gdzie:
S_ω – wektor prędkości kątowych wokół osi *OX*, *OY*, *OZ*;
q_k, q_{k-1} – orientacja w chwili k oraz $k-1$;
dq– różniczka kwaternionu.

Na Rysunku 2 przedstawiono sygnały wyznaczone dla Gestu „*1*" (prezentowanego

w sposób graficzny na Rysunku 1). W punkcie A) zaznaczono przebiegi czasowe orientacji, które nie posiadają jasnej interpretacji fizycznej. W punkcie B) zaprezentowano przebieg znormalizowanej pozycji. W chwili początkowej ramie skierowane było kierunku osi *OX* (koordynaty (1;0;0)), a w czasie około 1.25 s w kierunku osi *OY* (koordynaty (0;1;0)). Pozycja ramienia w osi *OZ* w przybliżeniu pozostawała zerowa dla całego przebiegu. Z kolei w punkcie C) przedstawiono sygnały prędkości kątowej. Na prezentowanym wykresie zauważyć można znaczące wartości prędkości kątowej dla osi *OZ*, które zawsze przyjmują dodatnie wartości, co sprawia, że obrót następuje w tym samym kierunku.



Rysunek 2. Sygnały dla *gestu „1”* A) orientacja, B) pozycja nadgarstka w formie znormalizowanej, C) prędkość kątowa sensora

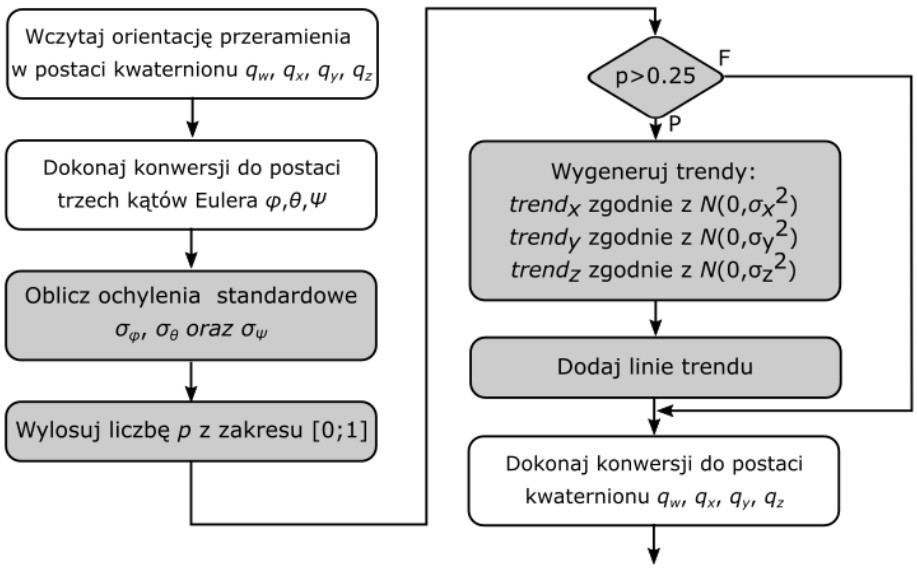
Augmentacja danych

Wykorzystywany w eksperymentach korpus danych był stosunkowo nieliczny - zawierał on jedynie 20 powtórzeń poszczególnych gestów. Z uwagi na niewielką dostępności próbek zdecydowano się na zastosowanie procesu augmentacji danych, którego celem było utworzenie licznego i zróżnicowanego zbioru treningowego.

W przeprowadzonych eksperymentach posłużono się metodologią zaczerpniętą z pracy [Sawicki, 2020]. Oryginalny algorytm dodawał wartości stałe *(ang. bias)* dla całego dostępnego sygnału jak i dodatkowe wygenerowane zaburzenia w postaci trendów. Parametry szumu wolnozmiennego generowane były na podstawie odchyleń standardowych oraz sygnałów pozycji stawów animacji szkieletowych. Proces generacji przeprowadzony był z wykorzystaniem tzw. sklejonych krzywych Béziera (szczegółowy opis [Sawicki, 2020]).

W niniejszej modyfikacji algorytmu pominięto proces dodawania wartości stałych. Pilotażowe eksperymenty wykazały, że miały one marginalny wpływ na wyniki badań. Zaznaczyć należy również, iż linia trendu generowana była z prawdopodobieństwem 75%. Dodatkowo na szczególną uwagę zasługuje fakt, że pierwotnie dokonano konwersji kwaternionów do postaci kątów Eulera, a dopiero następnie dokonano ich modyfikacji. Finalnie dane z postaci kątów Eulera konwertowane były ponownie do postaci kwaternionów, tak aby możliwe było przetwarzanie sygnałów opisywanych w poprzednim podrozdziale. Przyjęto ww. konwencję z uwagi na fakt, że obliczone wartości odchylenia standardowego dla sygnałów kwaternionów nie posiadały odzwierciedlenia fizycznego.

Schemat blokowy opisujący proces augmentacji danych zaprezentowany został na Rysunku 3. Finalnie zaznaczyć należy, że dla każdego z dostępnych przebiegów treningowych wygenerowano 100 dodatkowych przebiegów.



Rysunek 3. Algorytm augmentacji danych

Podział danych

Oryginalny korpus danych zawierał zbiór 17 gestów, powtarzanych 20-krotnie, co stanowiło łącznie 340 nagrań. Dzięki zastosowaniu opisanego w pracy algorytmowi augmentacji danych zbiór treningowy zwiększony został o około 27 tys. dodatkowych

trajektorii ruchu (przy zachowaniu stałej liczebności zbioru testowego). W procesie rozpoznawania gestów zastosowano odbywała się z wykorzystaniem 5 krotnej walidacji krzyżowej (*ang. 5-fold cross-validation*). Dla każdej z pięciu walidacji korpus liczył:

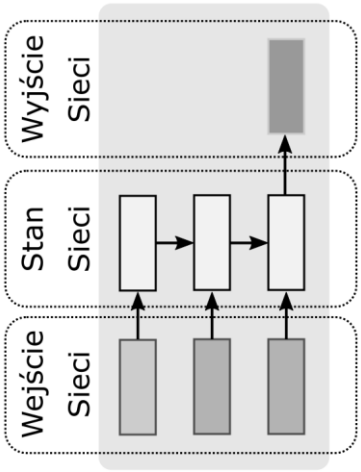
- 68 (17×4) nagrań w zbiorze testowym;
- 272 (17×16) oryginalnych nagrań w zbiorze treningowym;
- 27 200 (17×16×100) sztucznie wygenerowanych nagrań w zbiorze treningowym.

Klasyfikacja przeprowadzona została z podziałem na następujące grupy sygnałów:

- orientacja w postaci kwaternionów (tj. cztery składowe q_w, q_x, q_y, q_z);
- pozycja nadgarstka (tj. trzy składowe p_x, p_y, q_z);
- znormalizowana pozycji nadgarstka (tj. trzy składowe p_x, p_y, q_z);
- prędkość kątowa sensora (tj. trzy składowe ω_x, ω_y, ω_z).

Architektura sztucznej sieci neuronowej

Eksperymenty dotyczące rozpoznawania gestów zrealizowane zostały z użyciem sieci rekurencyjnej typu LSTM o architekturze „wiele-do-jednego” (*ang. many-to-one*) [*Vasilev, 2019, s. 200*] (Rysunek 4).

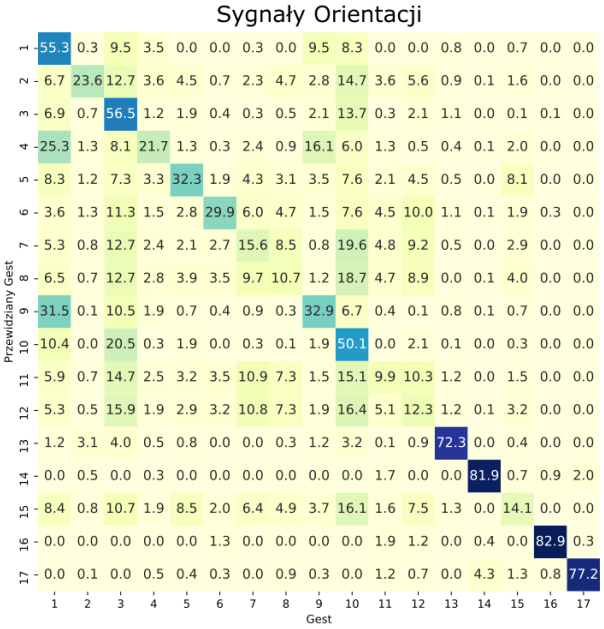


Rysunek 4. Sieć rekurencyjna typu *many-to-one* [*Vasilev,2019, s. 200*]

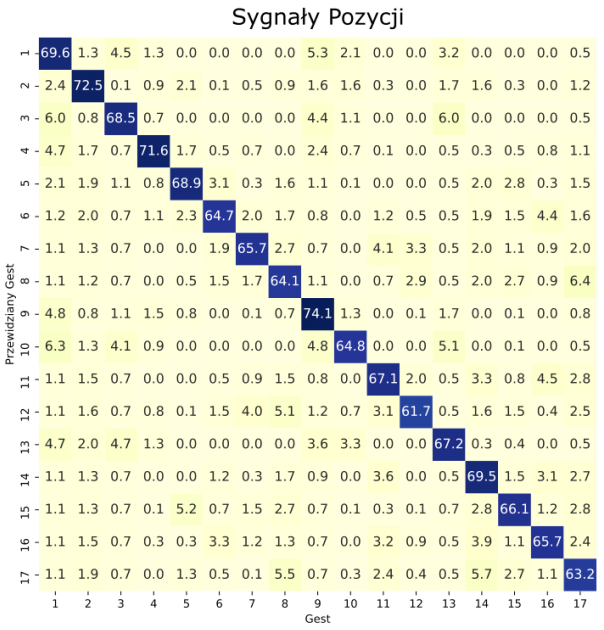
Na wejście klasyfikatora podawane były sekwencje o wymiarach 4×148 (sygnały orientacji), lub częściej 3×148 (pozostałe rodziny sygnałów). Wyjście sieci stanowiła pojedyncza zmienna w zakresie 0 ÷ 16, stanowiąca numer identyfikacyjny gestu. W pracy wykorzystano model w skład którego wchodziły dwie komórki LSTM, posiadające 32 neurony ukryte. Jako funkcje aktywacji neuronów wykorzystano ReLU (*ang. Rectified Linear Unit*). Trening sieci odbywał się przez okres 300 epok z wykorzystaniem algorytmu ADAM. Z uwagi na gradientowy charakter nauki sieci (możliwość utknięcia w minimach lokalnych), każdy z eksperymentów został powtórzony 30 krotnie. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano więc 5-krotną walidację krzyżową powtórzoną 30 krotnie.

4. Wyniki i dyskusja

Na Rysunku 5 oraz Rysunku 6 przedstawiono znormalizowane macierze pomyłek (*ang. Confussion Matrix*), dla klasyfikacji z udziałem sygnałów orientacji jak i sygnałów pozycji. Podkreślić należy, iż są to uśrednione wyniki dla 30 iteracji.

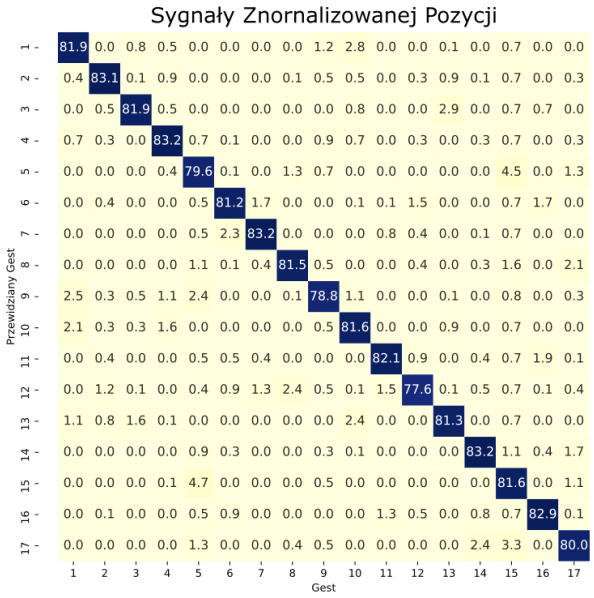


Rysunek 5. Macierz pomyłek dla klasyfikacji na podstawie sygnałów orientacji

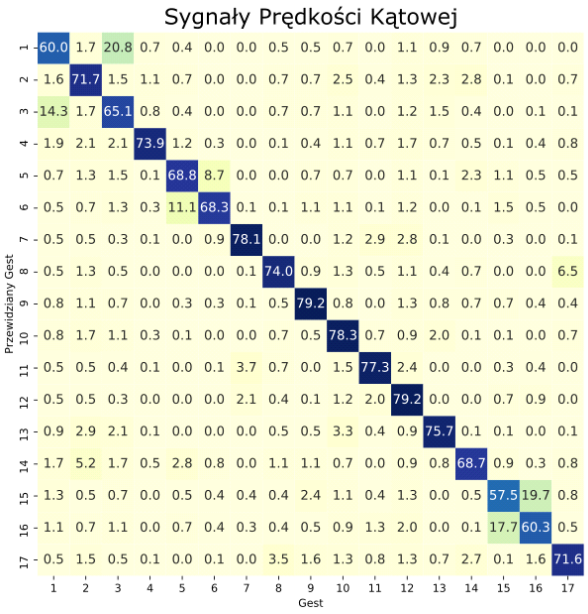


Rysunek 6. Macierz pomyłek dla klasyfikacji na podstawie sygnałów pozycji

Na podstawie przedstawionych rysunków zauważyć można, że wykorzystywanie oryginalnych sygnałów orientacji pozwoliło osiągnąć jedynie bardzo słabe wyniki klasyfikacji. Zaledwie dla kilku z 17 badanych gestów uzyskano skuteczność klasyfikacji powyżej 60% (Rysunek 5.). Zmiana formy reprezentacji danych (Rysunek 6.) pozwoliła zwiększyć skuteczność rozpoznawania większości z danych. Tym niemniej rozpoznawanie gestów nadal nie było na zadawalającym poziomie. Z kolei na Rysunku 7. oraz Rysunku 8. zaprezentowano wyniki klasyfikacji z udziałem sygnałów znormalizowanej pozycji nadgarstka jaki odtworzonych wartości pomiarowych żyroskopu.



Rysunek 7. Macierz pomyłek dla klasyfikacji na podstawie sygnałów znormalizowanej pozycji



Rysunek 8. Macierz pomyłek dla klasyfikacji na podstawie sygnałów prędkości kątowej

Porównując wyniki klasyfikacji na podstawie sygnałów położenia jak i ich normy (Rysunek 6. oraz Rysunek 7) zaobserwować można zwiększenie skuteczności klasyfikacji. Normalizacja sygnału miała korzystny wpływ na rozpoznawanie gestów. Z kolei analizując ostatnią z macierzy pomyłek tj. dla sygnałów prędkości kątowej zauważyć można, że istnieją pary gestów trudno rozróżnialnych: *„1”* oraz „3”, *„5” oraz* „6” czy też *„15”* oraz „*16*”. Opisywana niedogodność sprawia, że ogólne uzyskane wyniki klasyfikacji mogą być uznane za przeciętne.

Macierze pomyłek zaprezentowane na Rysunkach 5÷8 prezentowały uśrednione wyniki dla 5 walidacji krzyżowych powtórzonych 30 krotnie. W Tabeli 1. zaprezentowano skuteczności klasyfikacji dla poszczególnych z walidacji, jak i pojedynczy uśredniony

wskaźnik, opisujący skuteczność klasyfikacji na podstawie poszczególnych grup sygnałów.

Tabela 1. Wyniki skuteczności klasyfikacji [%]

Numer walidacji	Skuteczność klasyfikacji [%]			
	Orientacja	Pozycja	Pozycja znormalizowana	Prędkość kątowa
1	48.73	84.36	86.67	79.22
2	45.39	71.27	95.05	75.83
3	52.01	71.62	94.85	74.85
4	44.00	82.35	96.20	87.10
5	38.86	72.67	89.80	84.16
Średnia	45.80	76.45	92.51	80.23

Na podstawie prezentowanej tabeli zauważyć należy zróżnicowanie skuteczności rozpoznawania gestów zależnie od badanej walidacji. Jednakże, niezależnie od wspomnianych rozbieżności, największą średnią skuteczność zaobserwowano przy użyciu sygnałów znormalizowanej pozycji nadgarstka (92.51%), a najmniejszą dla bezpośredniego użycia przebiegów czasowych orientacji w postaci kwaternionów (45.80%). Rozpoznawanie gestów przy użyciu odtworzonej wartości prędkości kątowej czy sygnałów pozycji nadgarstka przebiegało z podobną skutecznością (80.23 %, 76.45 %).

Zaznaczyć należy, że w publikacji [Van Diepen i inni, 2018] autorzy, korzystając z tego samego korpusu danych oraz metod klasycznych tj. Niejawnych Modeli Markova oraz Dynamicznej Transformaty Czasowej, uzyskali podobną maksymalną skuteczność klasyfikacji (tj. około 90%). Jednkże, z uwagi na inny sposób przeprowadzonej walidacji(tj. *Repeated random sub-sampling validation*), nie istnieje możliwość w pełni obiektywnego porównania skuteczności algorytmów klasyfikacji.

5. Podsumowanie

W niniejszej pracy zaprezentowano kompleksowy algorytm rozpoznawania gestów interakcji człowiek komputer przy wykorzystaniu rekurencyjnych sieci neuronowych typu LSTM. W przeprowadzonych badaniach skorzystano z ogólnodostępnego zbioru gestów zarejestrowanych przy użyciu opaski *MYO* wyposażonej w sensory IMU. Korpus danych zawierał łącznie 340 nagrań ruchu, należących do 17 klas. Podkreślić należy, że udostępnione w bazie sygnały były ograniczone do serii czasowych kwaternionów opisujących orientację przedramienia.

Dużą wartość pracy stanowią zaprezentowane metody przetwarzania sygnałów orientacji. Umożliwiają one wygenerowanie dodatkowych sygnałów takich jak: pozycja nadgarstka (w wersji standardowej jak i znormalizowanej), jak i sygnału prędkości kątowej sensorów. Badania właściwe dotyczyły wpływu reprezentacji sygnałów na skuteczność rozpoznawania gestów. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów zaobserwowano, że największą rozpoznawalność gestów osiągnięto przy wykorzystaniu sygnałów znormalizowanej pozycji nadgarstka (92.51%), uzyskując wyniki zbliżone do literaturowych. Natomiast najmniejszą skutecznością charakteryzował się klasyfikator wykorzystujący

nieprzetworzone sygnały orientacji.

Zaprezentowane w publikacji badania kontynuowane będą w kierunku przeprowadzenia eksperymentów z użyciem kilku korpusów danych. Planowane jest również przeprowadzenie prac w zakresie doboru hiperparametrów modeli sieci neuronowych, mających na celu zwiększenia skuteczności rozpoznawania gestów.

Afiliacja: Badania zostały zrealizowane w ramach pracy o nr. WI/WI/1/2019 sfinansowanej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce.

Bibliografia:

1. Wen Q., Sun L., Song X., Gao J., Wang X., Xu H. (2020), Time Series Data Augmentation for Deep Learning: A Survey, arXiv:2002.12478.
2. Van Diepen A., Cox M., de Vries B. (2018), A Probabilistic Modeling Approach to One-Shot Gesture Recognition, arXiv:1806.11408.
3. Nymoen K., Haugen M. R., Jensenius A. R.(2015), MuMYO -Evaluating and Exploring the MYO Armband for MusicalInteraction. In Proceedings of the International Conference on New Interfaces for Musical Expression.
4. Sawicki A., Zieliński S. K. (2020), Augmentation of segmented motion capture data for improving generalization of deep neural networks, CISIM. Springer, s. 278–290.
5. Núñez J. C., Cabido R., Pantrigo J. J., Montemayor, A. S., Vélez, J.F. (2018), Convolutional Neural Networks and Long Short-Term Memory for skeleton-based human activity and hand gesture recognition[J]. Pattern Recognition, vol 76: 80-94.
6. Young A., Ling M., Arvind D. (2011), IMUSim: A simulation environment for inertial sensing algorithm design and evaluation. Proceedings of the 10th ACM/IEEE International Conference on Information Processing in Sensor Networks, IPSN'11.
7. Kwon H., Tong C., Haresamudram H., Gao Y., Abowd G. D., Lane N. D., Ploetz T. (2020), IMUTube: Automatic Extraction of Virtual on-body Accelerometry from Video for Human Activity Recognition,arXiv:2006.05675.
8. Rey V., Hevesi P., Kovalenko, O., Lukowicz P. (2019), Let there be IMU data: generating training data for wearable, motion sensor based activity recognition from monocular RGB videos. 699-708. 10.1145/3341162.3345590.
9. Banos O., Calatroni A., Damas M., Pomares H., Rojas I., Sagha H., Millan D.R., Troster G., Chavarriaga R., Roggen, D. (2012), Kinect=IMU? Learning MIMO Signal Mappings to Automatically Translate Activity Recognition Systems Across Sensor Modalities, International Symposium on Wearable Computers, pp. 92–99.
10. Zhang Y., Shi L., Wu Y., Cheng K., Cheng J., Lu H. (2020), Gesture recognition based on deep deformable 3D convolutional neural networks, Pattern Recognition, Vol. 107.
11. Dunn, F. , Parberry I. (2002) , 3D Math Primer for Graphics and Game Development, Wordware Publishing 2002.
12. Vasilev, I., Slater, D., Spacagna, G., Roelants, P., Zocca, V. (2019), Python Deep Learning", Second Edition, Packt, 2019.
13. Sawicki A., (2020), Zastosowanie augmentacji trajektorii ruchu w celu polepszenia rozpoznawania gestów interakcji człowiek - komputer, w: Poszerzamy horyzonty / Bogusz Małgorzata, Wojcieszak Monika, Rachwał Piotr (red.), vol. 18, nr 2, 2020, Mateusz

Weiland Network Solutions, ISBN 978-83-63216-28-3, ss. 17-26.

Wykaz stron internetowych:

14. Chevalier G. (2016), raport techniczny, Lstms for human activity recognition, https://github.com/guillaume-chevalier/LSTM-Human-Activity-Recognition (10.09.2020).
15. Diebel J., (2006), raport techniczny, Stanford University, Representing attitude: Euler angles, unit quaternions, and rotation vectors., https://www.astro.rug.nl/software/kapteyn-beta/_downloads/attitude.pdf (10.09.2020).
16. MSIG (The MEMS and Sensors Industry Group) (2016), raport techniczny https://github.com/memsindustrygroup/TSim (10.09.2020).

6. PRZEGLĄD I PORÓWNANIE WYBRANYCH METOD ANALIZY DRGAŃ BELEK O ZMIENNEJ SZTYWNOŚCI

mgr inż. Maciej Sobkiewicz
Politechnika Łódzka
Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska
Katedra Mechaniki Konstrukcji
al. Politechniki 6, 90-924 Łódź
Email: maciej.sobkiewicz@gmail.com

1. Wstęp

Drgania układów fizycznych to powszechne zjawiska występujące w przyrodzie, łatwo rejestrowane przez zmysły człowieka. Większość obiektów naturalnych posiada własności masowe i sprężyste, z których wynika występowanie drgań. Oczywistym źródłem, a generalnie pierwszym i najważniejszym, są siły natury, zaczynając od podmuchów wiatrów dochodząc aż do najbardziej spektakularnych w skutkach trzęsień ziemi. Pokłosia ruchu drgającego przybierają niejednokrotnie charakter destrukcyjny. Niszczenie obiektów fizycznych, negatywny wpływ na organizmy i zakłócanie funkcjonowania środowiska naturalnego to tylko niektóre z konsekwencji. W ten sposób podkreśla się jak nie lada znaczenie mają badania charakterystyk źródeł generujących drgania. Nie można nie wspomnieć jednak o pozytywnych aspektach jakie niosą za sobą drgania. Dla przykładu można nadmienić chociażby o budowaniu maszyn roboczych uderzeniowo-wibracyjnych stosowanych w budownictwie czy w technologii do wibracyjnej separacji i segregacji materiałów.

Zagadnienia analizy dynamicznej ustrojów belkowych są klasycznymi problemami mechaniki konstrukcji. Odkształcalne konstrukcje podlegają badaniom doświadczalnym lub metodami teoretycznymi: numerycznymi i analitycznymi. Analizy eksperymentalne generują znaczne koszty i są praco- i czasochłonne, zarówno w przypadku badań na obiektach rzeczywistych jak i modelowych. Z tego względu położono nacisk na rozwój metod teoretycznych, w tym głównie numerycznych, wpływających na jakość projektowania konstrukcji inżynierskich.

Badania teoretyczne rozpoczynają się od stworzenia opisu matematycznego. Choć taki model często daje się zbudować w sposób wiarygodny to nie są znane odpowiednie analityczne rozwiązania ścisłe. Tylko w niewielu przypadkach szczególnych rozwiązania dokładne są znane. Udoskonalanie metod przybliżonych pozwala jednak przy wykorzystaniu obliczeń komputerowych na otrzymanie rozwiązań jedynie nieznacznie odbiegających od rzeczywistych.

Przeważnie nie istnieje jeden, najlepszy model obliczeniowy dla analizy konstrukcji. Należy przy jego tworzeniu zwrócić uwagę na szereg czynników, takich jak: cel analizy, żądana dokładność wyników, wymagania stawiane konstrukcji, dostępność danych materiałowych i narzędzi obliczeniowych. Można uznać, iż budowa modelu jest najważniejszym elementem procesu obliczeniowego, gdyż nie można zastąpić żadnymi algorytmami postępowania bezpośredniej decyzji człowieka.

Metody przybliżone polegają na poszukiwaniu parametrów opisujących funkcje pola przemieszczeń, naprężeń, odkształceń z pewną aproksymacją w postaci innych, założonych funkcji prostych. Spotyka się często w naukach technicznych opis zastosowania danej metody w postaci wyspecjalizowanej procedury obliczeniowej dla konkretnego zagadnienia. Na przestrzeni lat wyodrębniono wiele szeroko stosowanych w mechanice metod różniących się postaciami modelu matematycznego, sposobami dyskretyzacji czy algorytmem obliczeniowym. W dzisiejszych czasach prym wiodą metody przybliżone charakteryzujące się pełną automatyzacją, które rozwinęły się wraz z postępem technologicznym i większym zaawansowaniem technik komputerowych [Cichoń, Cecot, Krok, Pluciński, 2010].

Przedmiotem i głównym celem badania jest analiza częstości drgań własnych belek jednoprzęsłowych. Poddane rozważaniom zostaną belki charakteryzujące się stałymi parametrami materiałowymi, stałymi szerokościami, lecz zmiennymi według funkcji wielomianowych wysokościami przekroju poprzecznego wzdłuż ich długości.

Wybór analizy belek niepryzmatycznych nie jest przypadkowy. W dzisiejszych czasach pojawia się coraz więcej publikacji, w których naukowcy poddają badaniom belki o liniowo bądź skokowo zmiennym przekroju, powoli odchodząc od rozpatrywanych na szeroką skalę od wielu lat belek pryzmatycznych. Postępujące urozmaicanie przez architektów geometrii obiektów budowlanych staje się okazją do zaistnienia i zyskania statusu rozpoznawalności budowli. W tej sytuacji kluczowa jest współpraca z konstruktorem, przed którym stawiane jest wymagające zadanie optymalizacji konstrukcji i rozważanie elementów o nieregularnych kształtach, jak choćby belek niepryzmatycznych. Dochodzi do tego również aspekt ekonomiczny stosowania takich rozwiązań, które generują mniejsze koszty produkcji z uwagi na ograniczenie ilości zużywanego materiału.

Chcąc uzyskać rozwiązanie ścisłe lub zamknięte zagadnienia drgań różnorodnych elementów, takich jak belki, powłoki, struny czy wiele innych, można natrafić na problemy natury matematycznej. Często sprowadza się to do długich i monotonnych obliczeń jak choćby podczas uzyskiwania pierwiastków równań przestępnych lub postaci drgań własnych. Co więcej, w dziedzinie budownictwa inżynierowie spotykają się z płytami o zmiennej grubości, czy belkami niepryzmatycznymi, dla których komplikuje się procedura wyznaczania ścisłych rozwiązań. Naturalne jest zatem dążenie do uzyskiwania rozwiązań przybliżonych, które z kolei można umownie podzielić ze względu na trzy drogi prowadzące do ich wyznaczenia. Pierwsza zakłada uproszczenie modelu poprzez zastąpienie ciała sprężystego układem o niewielkiej ilości stopni swobody, a następnie rozwiązanie w sposób ciągły. Kolejna droga to rozwiązywanie przybliżone równań różniczkowych dla układów o nieskończonej liczbie stopni swobody przy użyciu metod numerycznych (MES, MRS, itd.). Ostatnią już drogę wyznaczają metody wariacyjne, w założeniu których minimalizuje się pewne funkcjonały (Galerkina, Ritza i inne). Zakres rozwiązań otrzymywanych tymi drogami jest dość ograniczony. Przeważnie prowadzą one do obliczeń podstawowych drgań układu z pominięciem wyższych postaci harmonicznych. Nie wyklucza to jednak ich z zastosowania, gdyż to właśnie postacie drgań o najmniejszej częstotliwości są z punktu widzenia praktyki inżynierskiej najważniejsze. Wejście w rezonans z powodem wzbudzenia drgań jest najłatwiejszy dla tych postaci [Nowacki, 1972].

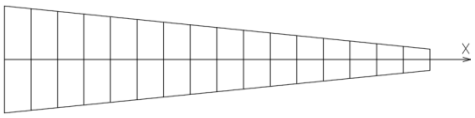
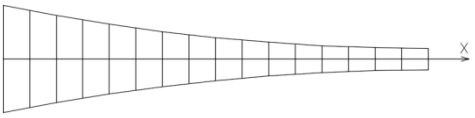
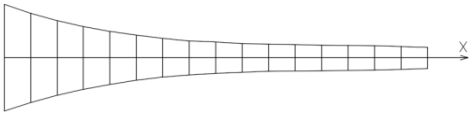
Analiza drgań konstrukcji budowlanych sprowadza się do wyznaczenia typu drgań, częstotliwości i amplitud. Po określeniu tych wielkości, nie sprawia zbyt wiele problemu

ustalenie naprężeń i momentów zginających. Jednak według wielu autorów publikacji naukowych najważniejszą rolę układów dynamicznych odgrywają drgania własne mające wpływ na szereg czynników charakteryzujących dany obiekt budowlany. To właśnie częstotliwość drgań własnych uznawana jest za kluczowy parametr w ogóle [Osiński, 1972].

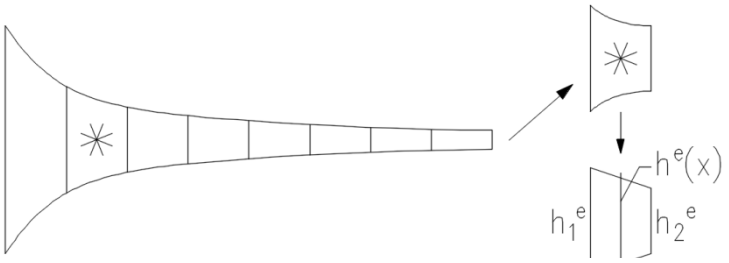
2. Materiały i metody

Do celów analizy przyjęto wykonaną ze stali wolnopodpartą belkę stalową długości 1 metra o stałej szerokości prostokątnego przekroju poprzecznego. Rozpatrzono wysokości zmieniające się wzdłuż całej długości belki według 3 funkcji zamieszczonych w tabeli 1.

Tabela 1. Przypisanie wariantów do funkcji wysokości

wariant	przekrój podłużny	funkcja wysokości
1		$H(x) = -0{,}2x + 0{,}25$
2		$H(x) = 0{,}2x^2 - 0{,}4x + 0{,}25$
3		$H(x) = -0{,}39x^3 + 0{,}9x^2 - 0{,}7x + 0{,}25$

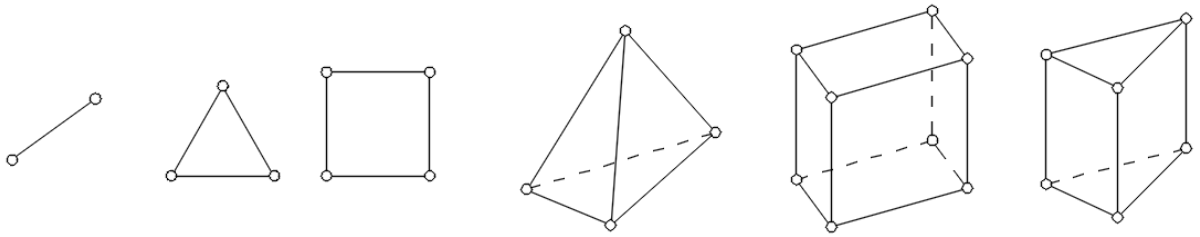
W przypadku, gdy stosowana metoda obliczeniowa wymagała podziału belki na podobszary, wówczas aproksymowało się kształt poszczególnych elementów trapezami zgodnie z przykładem przedstawionym na rysunku 1. Wewnątrz elementów funkcja wysokości zmienia się liniowo: $h^e(x) = h_1^e \cdot \left(1 - \frac{x}{Le}\right) + h_2^e \cdot \frac{x}{Le}$, gdzie Le jest długością elementu.



Rysunek 1. Aproksymacja kształtu elementu belkowego

Metoda Elementów Skończonych jest w dzisiejszych czasach najpopularniejszą metodą prowadzenia obliczeń inżynierskich wspomaganych komputerowo. Polega ona na podziale na skończoną ilość podobszarów pewnego układu geometrycznego ciągłego, tzn. dokonaniu dyskretyzacji. Owe podobszary, zwane elementami skończonymi, łączą się ze sobą w węzłach w efekcie otrzymując geometryczny model dyskretny. Na tak przygotowanym modelu, na którym obliczanie równań różniczkowych cząstkowych metodą analityczną byłoby

niemożliwe, sprawdza się MES zamieniająca je do postaci algebraicznego układu równań liniowych. Idea metody pozwala na modelowanie bardzo zaawansowanych konstrukcji dzięki reprezentowaniu ich za pomocą elementów składowych o prostych geometrycznie kształtach. W ten sposób zamiast rozwiązywać jeden fizycznie złożony problem, rozwiązuje się wiele uproszczonych układów, a następnie poszukuje rozwiązania całościowego [Rakowski, Kacprzyk, 2016, Zienkiewicz, 1972].



Rysunek 2. Ideowe schematy wybranych elementów skończonych 1-D, 2-D i 3-D

W analizie zagadnień, w których występują niestandardowe warunki, jak na przykład zmienność przekroju, podatność podłoża, czy nieciągłość warunków podparcia szeroko wykorzystywana jest **metoda różnic skończonych**. Jest to kolejna z wprowadzonych metod numerycznych do rozwiązywania równań różniczkowych. Opiera się ona na zastąpieniu w równaniach różniczkowych występujących w nich pochodnych przez ilorazy różnicowe. Całość przeprowadzanego procesu można opisać w kilku etapach:

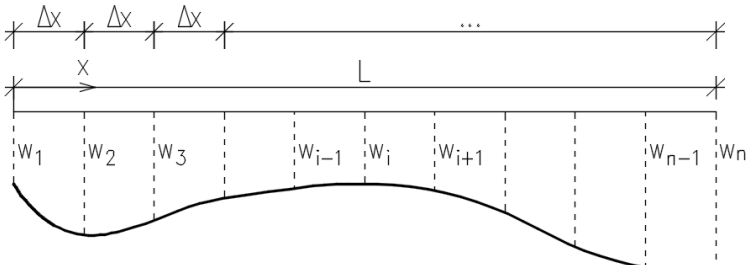
- założenie skończonej liczby punktów w obszarze lub przedziale,
- przyporządkowanie danym punktom poszukiwanej wartości funkcji w_i,
- zastąpienie pochodnych funkcji ilorazami różnicowymi zarówno w warunkach brzegowych, jak i równaniu różniczkowym,
- rozwiązanie układu niejednorodnych równań algebraicznych zależnego od liczby założonych punktów podziału:

$$M \cdot w + w_0 = 0\,,$$

gdzie:

M	macierz kwadratowa współczynników symetryczna,
w	wektor wartości funkcji w_i,
w_0	wektor wyrazów wolnych w_{0i}.

Rozwiązanie układu równań następuje jedynie w założonych do analizy punktach podziału, a nie w całym obszarze. W związku z tym nie można dokonać jakościowej analizy zjawiska, jak osiąga się to w analitycznym rozwiązaniu. Metoda pozwala natomiast uzyskać wyniki ilościowe dla konkretnych danych, tj. przybliżone wartości funkcji. Jak w każdej metodzie bazującej na podziale analizowanego obszaru, dokładność otrzymywanych wyników jest tym większa, im gęstsze jest rozmieszczenie siatki czy mniejsze odległości między punktami podziału.



Rysunek 3. Oznaczenia podziału obszaru w Metodzie Różnic Skończonych

Metoda Różnic Skończonych z powodzeniem została zaimplementowana w wiele zagadnień mechaniki budowli. Powszechne stało się jej wykorzystywanie długo przed wprowadzeniem maszyn cyfrowych, co świadczy o jej uniwersalności i łatwości stosowania. Już w latach 20. XX w. m.in. niemieccy uczeni prowadzili badania nad zwichrzeniem i wyboczeniem prętów czy statyką płyt wykorzystując tę metodę. Obecnie dostępnych jest wiele pozycji literaturowych pokazujących różne sposoby użycia MRS. Jest ona jednak zdecydowanie rzadziej stosowana od szerzej znanej Metody Elementów Skończonych. Przyczyną mogą być jej zauważalne wady, którymi są: dokładność obliczeń uzależniona jedynie od gęstości podziału, a w przypadku elementów wielowymiarowych kłopot z dostosowaniem siatki do obszaru i warunkami brzegowymi. Mimo tego stanowi bazę przy tworzeniu wielu niekomercyjnych oprogramowań stosowanych w analizie problematycznych zagadnień natury mechanicznej czy matematycznej [Cichoń i in., 2010].

Wariacyjną metodą bezpośrednią stosowaną często w rozwiązywaniu zagadnień brzegowych mechaniki jest **metoda Ritza**, nazywana również niekiedy metodą Rayleigha-Ritza. W zastosowaniu do nieliniowych układów dyskretnych metoda ta pozwala wyznaczyć, założone w rozwiązaniu przybliżonym, współczynniki postaci drgań własnych, czy częstości własne. Bazuje ona na globalnych sformułowaniach zagadnienia. Do takich całkowych zasad, na których opiera się metoda jest zaliczana zasada minimalizacji energii potencjalnej. Sprowadza się to do poszukiwania ekstremum funkcjonału, którego zależne funkcje przybliża się zbiorem przyjętych funkcji bazowych. W rozważanym zadaniu za punkt wyjścia przyjmuje się energię potencjalną układu Π, która powinna być stacjonarna ($\delta\Pi = 0$) dla kinematycznie dopuszczalnych pól przemieszczeń. Symbol δ oznacza w tym przypadku operację wariacji.

Zaproponowana przez rosyjskiego matematyka Borisa Galerkina przybliżona metoda rozwiązywania równań różniczkowych charakteryzuje się uniwersalnością i można dzięki niej uzyskać wyniki obliczeń o dużej dokładności. Wśród metod ważonych residuów jest to jedna z ich wersji. Wykorzystuje się ją także w przypadku, gdy ze względu na postać równania w zagadnieniu brzegowym nie jest możliwe, aby uzyskać sformułowanie wariacyjne. Wyjaśniając ideę metody Galerkina rozpatruje się pojęcie ortogonalności funkcji. Mając dane dwie funkcje $f(x)$ i $\varphi(x)$ będą one ortogonalne na odcinku (a, b), jeśli spełniony będzie warunek: $\int_a^b f(x) \cdot \varphi(x)\, dx = 0$. W związku z poszukiwaniem funkcji będącej jedynie przybliżeniem dokładnego rozwiązania dąży się do minimalizacji residuum (reszty, błędu) równania wyjściowego dla otrzymanego przybliżenia. W tym celu wykorzystuje się warunek ortogonalności, w którym funkcje $\varphi(x)$, zgodnie z nazwą metody której dotyczą (metoda

ważonych residuów), są funkcjami wagowymi. W metodzie Galerkina zwane są jednak funkcjami bazowymi.

Zarówno metoda Ritza, jak i metoda Galerkina, przy zastosowaniu jednakowych funkcji spełniających warunki brzegowe doprowadza do identycznych wzorów. Zakres zastosowania ogólniejszej **metody Galerkina** jest o wiele większy niż metody Ritza słusznej dla układów zachowawczych, tj. takich układów fizycznych, w których nie występuje wymiana energii z otoczeniem, ani jej przemiana wewnętrzna na ciepło [Wierzbicki, 1955].

Rozwiązując zagadnienie drgań własnych belki o zmiennym przekroju, wyjściowym równaniem jest [Wierzbicki, 1955]:

$$\frac{d^2}{dx^2}\left[EJ(x)\frac{d^2W(x)}{dx^2}\right] - \omega^2\mu(x)W(x) = 0$$

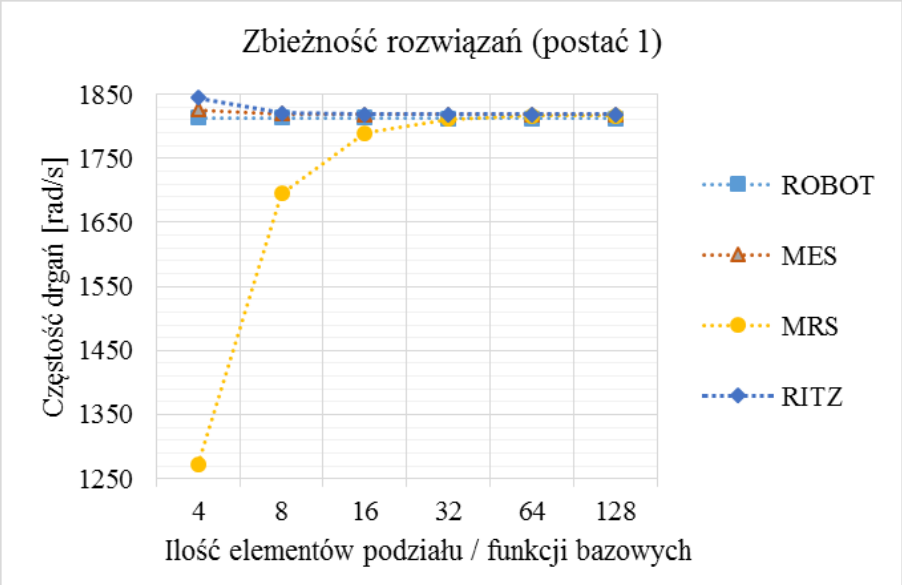
gdzie:

$W(x)$	funkcja ugięcia belki,
ω	częstość drgań własnych,
E	moduł sprężystości podłużnej (moduł Younga),
$J(x)$	funkcja momentu bezwładności,
$\mu(x)$	funkcja masy na jednostkę długości belki.

3. Wyniki

Częstości drgań własnych zostały przedstawione i porównane względem trzech kolejnych wysokości belek. Uwzględnione zostały wyniki otrzymane przy użyciu programów komputerowych Abaqus oraz Autodesk Robot Structural Analysis bazujących na Metodzie Elementów Skończonych oraz programu Maple 18 służącego do modelowania matematycznego.

Jednym z podstawowych problemów modelowania był dobór odpowiedniej liczby elementów podziału w przypadku MRS i MES oraz ilości funkcji bazowych w przypadku metody Ritza. W tym celu dokonano analizy otrzymywanych wyników przy kolejnych zagęszczeniach siatki podziału bądź zwiększaniu ilości funkcji. Podział na 32 elementy, czy przyjęcie 32 funkcji jest optymalne pod kątem rozpatrywanych konstrukcji, zapewniając wystarczająco dokładne wyniki, przy jednocześnie niewielkim wykorzystaniu mocy obliczeniowej.



Wykres 1. Wpływ dyskretyzacji na zbieżność rozwiązań (postać pierwsza, wariant 1)

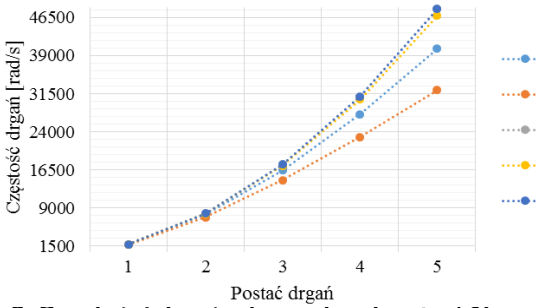
Tabela 2. Wpływ dyskretyzacji (podziału na elementy „n") na zbieżność rozwiązań

BELKA WOLNOPODPARTA (WARIANT 1)												
n	POSTAĆ 1				POSTAĆ 2				POSTAĆ 3			
	częstość drgań własnych ω [rad/s]											
	ROBOT	MES	MRS	RITZ	ROBOT	MES	MRS	RITZ	ROBOT	MES	MRS	RITZ
4	1813	1826	1272	1844	7692	7985	4998	8189	16146	18094	11409	19381
8	1813	1820	1695	1821	7685	7904	6922	7913	16509	17631	14183	17669
16	1813	1819	1789	1819	7674	7892	7648	7892	16449	17560	16650	17559
32	1812	1819	1811	1819	7664	7891	7831	7891	16400	17555	17327	17555
64	1812	1819	1817	1819	7661	7891	7876	7891	16380	17555	17498	17554
128	1812	1819	1817	1819	7662	7891	7877	7891	16383	17554	17540	17554

Stabelaryzowane wyniki przedstawiono na wykresach, a następnie zaprezentowano wygenerowane 5 kolejnych postaci drgań własnych z uwzględnieniem względnej skali deformacji. Dla belki wolnopodpartej wykorzystano wykresy liniowe, aby pokazać charakter wzrostu wartości częstości drgań dla kolejnych postaci oraz rozbieżność wyników wraz ze wzrostem numeru postaci dla poszczególnych metod.

Tabela 3. Częstości drgań własnych ω, wariant 1

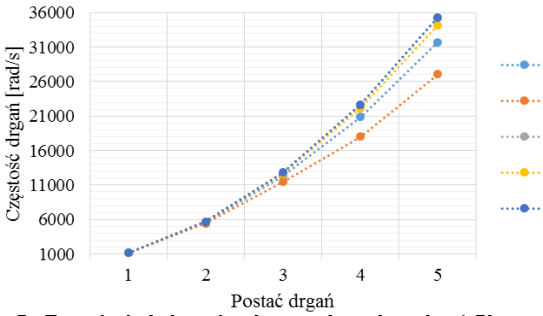
PODPORA PRZEGUBOWA - PODPORA PRZEGUB				
Postać drgań	częstość drgań własnych ω [rad/s]			
	ABAQUS	ROBOT	MES	MRS
1	1778	1812	1819	1811
2	7186	7664	7891	7831
3	14495	16400	17555	17327
4	23014	27524	30991	30377
5	32211	40415	48228	46857



Wykres 2. Częstości drgań własnych ω (wariant 1)

Tabela 4. Częstości drgań własnych ω, wariant 2

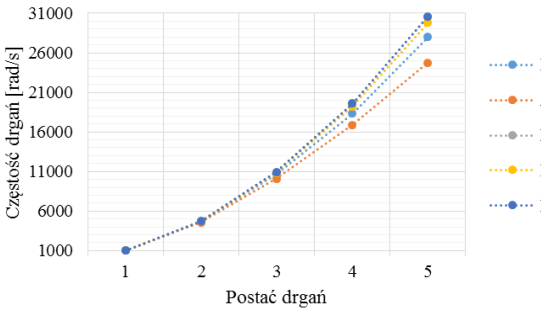
PODPORA PRZEGUBOWA - PODPORA PRZEGUB					
Postać drgań	częstość drgań własnych ω [rad/s]				
	ABAQUS	ROBOT	MES	MRS	
1	1172	1177	1180	1179	
2	5444	5611	5711	5664	
3	11447	12320	12806	12620	1
4	18005	20848	22661	22165	2
5	27079	31696	35302	34216	3



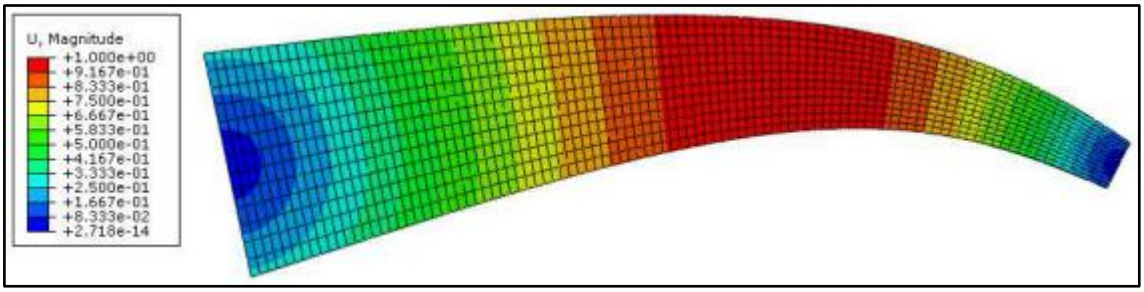
Wykres 3. Częstości drgań własnych ω (wariant 2)

Tabela 5. Częstości drgań własnych ω, wariant 3

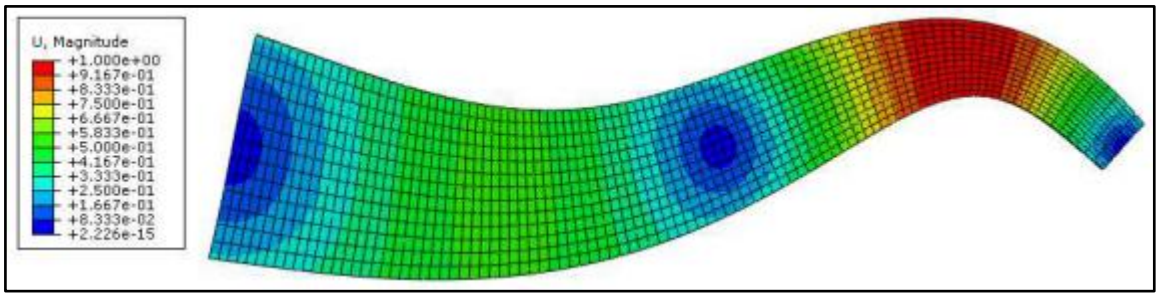
PODPORA PRZEGUBOWA - PODPORA PRZEGUB					
Postać drgań	częstość drgań własnych ω [rad/s]				
	ABAQUS	ROBOT	MES	MRS	
1	1022	1010	1028	1035	
2	4559	4680	4738	4717	
3	10079	10636	10959	10834	1
4	16907	18331	19586	19216	1
5	24739	28011	30624	29778	3



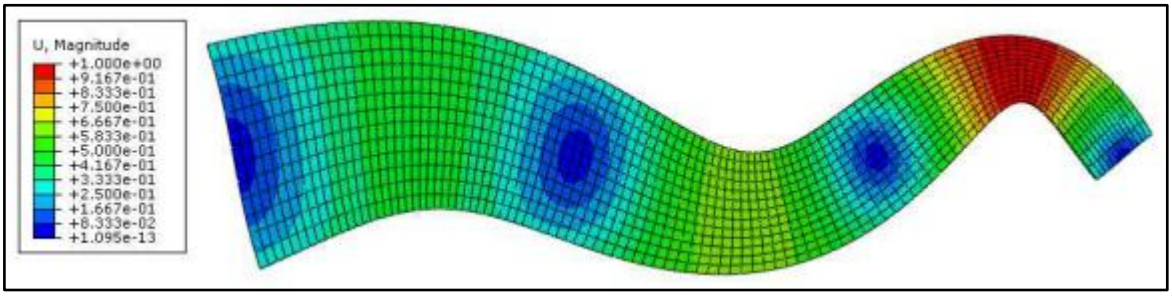
Wykres 4. Częstości drgań własnych ω (wariant 3)



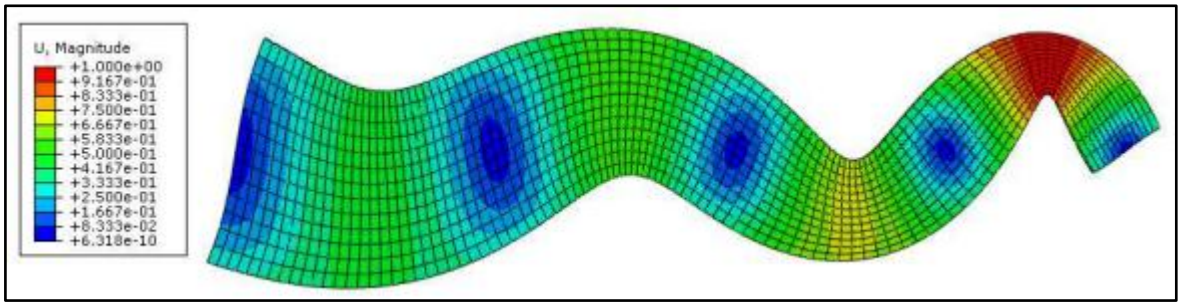
Rysunek 4. Pierwsza postać drgań własnych



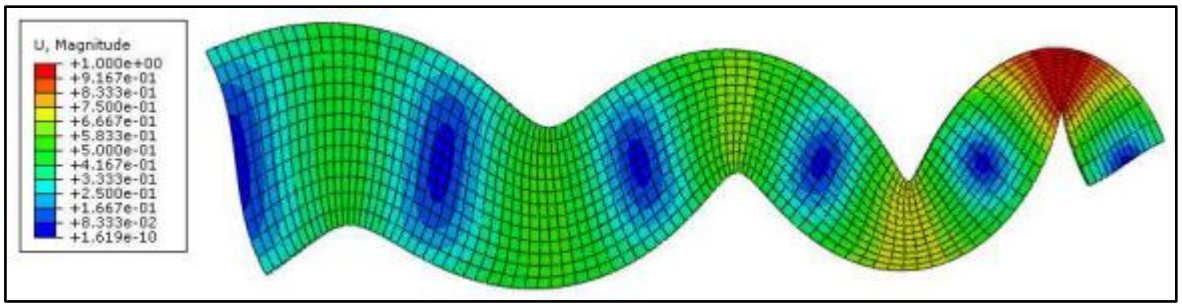
Rysunek 5. Druga postać drgań własnych



Rysunek 6. Trzecia postać drgań własnych



Rysunek 7. Czwarta postać drgań własnych



Rysunek 8. Piąta postać drgań własnych

4. Podsumowanie

Celem badania była analiza drgań swobodnych belek jednoprzęsłowych o zmiennej sztywności w oparciu o wybrane metody obliczeniowe. Skupiono się tylko na drganiach giętnych, a pominięto drgania skrętne czy drgania podłużne oraz nie uwzględniono tłumienia oraz możliwości występowania okresowej siły wymuszającej.

Obliczenia dynamiczne elementów konstrukcyjnych są, z punktu widzenia inżyniera budownictwa, zdecydowanie w mniejszym stopniu potrzebne niż obliczenia statyczne odpowiednich konstrukcji. Wiąże się to między innymi z ich pracochłonnością, co dodatkowo nie pomaga w ich przeprowadzaniu. Próba dokonywania zmian własności dynamicznych istniejących konstrukcji jest często dość trudna. Może się to sprowadzać do stosowania obciążenia dodatkowego w formie balastu mającego chronić przed rezonansem z czynnikiem wymuszającym albo przesadnie przesztywnia się elementy konstrukcyjne. To pokazuje jak ważne jest wykonanie odpowiednich obliczeń dynamicznych na etapie projektowania w celu uniknięcia takich sytuacji. Zasadniczo jednak kontroluje się powstałe obiekty dokonując pomiarów drgań specjalistycznym sprzętem, tzn. określa amplitudy i częstotliwości. Dzięki pomierzonym przemieszczeniom można określić stopień bezpieczeństwa konstrukcji.

Problemem analizy drgań belek niepryzmatycznych naukowcy zajmują się już od wielu lat. Opracowano w tym czasie wiele metod, które pozwalają dokonać analizy dynamicznej konstrukcji, sprowadzającej się w tym przypadku do rozwiązywania układu równań różniczkowych drgającego pręta. Niestety, trudno w literaturze napotkać wyniki obliczeń konkretnych konstrukcji ze względu na pełną dowolność kształtowania ich geometrii oraz nadawania parametrów materiałowych. Brak ścisłych rozwiązań powoduje konieczność przeprowadzenia własnych analiz i dokonania subiektywnych ocen otrzymanych rezultatów. Rozbieżne wyniki obliczeń pokazują, że nie ma jednej, skutecznej metody, którą można by uznać za najtrafniejszą. Zwykle szacuje się otrzymane wartości i podejmuje decyzję czy błąd danej metody mieści się w przyjętych przez użytkownika dopuszczalnych granicach. Przy

większej ilości stosowanych metod i otrzymywanych z nich wyników można również dokonać oceny ich jakości w analizie danego zagadnienia. Całość dopełnia wiele programów komputerowych umożliwiających kontrolę obliczeń. Nie należy jednak podchodzić do nich z przesadnie dużym zaufaniem, gdyż mimo możliwości jakie otwierają przed użytkownikami, to opierają się one również na przybliżonych metodach analiz, które nigdy nie dostarczą dokładnych wyników.

Bibliografia:

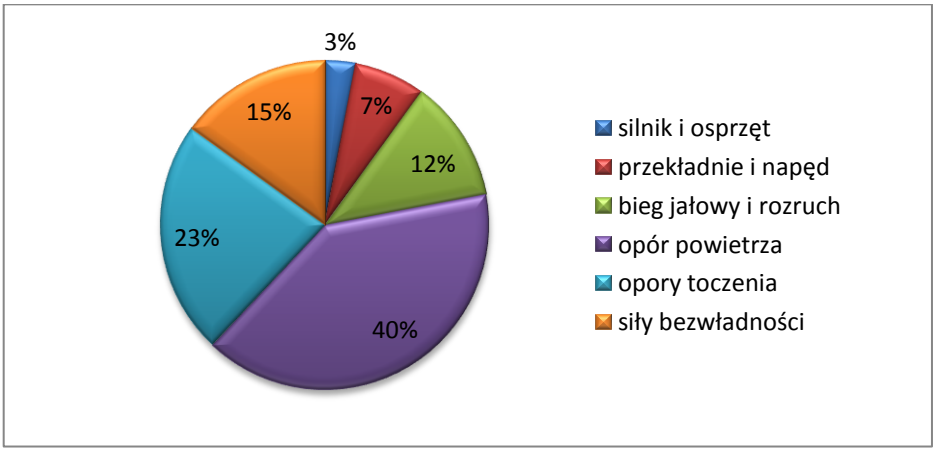
1. Cichoń Cz., Cecot W., Krok J., Pluciński P. (2010). Metody komputerowe w liniowej mechanice konstrukcji, wyd. II zm., Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
2. Nowacki W. (1972), Dynamika budowli, wyd. II popr., Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
3. Osiński Z. (1978), Teoria drgań, wyd. I, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
4. Rakowski G., Kacprzyk Z. (2016), Metoda elementów skończonych w mechanice konstrukcji, wyd. III popr., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
5. Wierzbicki W. (1955), Mechanika budowli, wyd. V uzup., Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
6. Zienkiewicz O.C. (1972), Metoda Elementów Skończonych, wyd. I, Wydawnictwo Arkady, Warszawa.

7. EKSPERYMENTALNE BADANIA ZMNIEJSZENIA OPORU AERODYNAMICZNEGO MODELU POJAZDU Z WYKORZYSTANIEM „SYNTHETIC JET”

mgr inż. Dominik Wysocki
Opiekun naukowy: prof. PCz dr hab. inż. Arkadiusz Szymanek
Politechnika Częstochowska, Katedra Maszyn Cieplnych
al. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa

1. Wstęp

Poszukiwanie rozwiązania na zmniejszenie oporów aerodynamicznych pojazdów masowej produkcji rozpoczęło się w 1973, za sprawą zawieszenia eksportu paliw i utworzenia organizacji OPEC (ang. Organization of thePetroleumExportingCountries) przez kraje biorące bezpośredni udział w eksporcie, co skutkowało drastycznym wzrostem cen ropy przy jednoczesnym zmniejszeniu jej wydobycia. Spowodowało to panikę w krajach zachodnich, które były pewne dostaw taniego paliwa. Wzrost cen ropy naftowej spowodował większe zainteresowanie zużyciem paliwa przez pojazdy. Nagle projektowanie pojazdów o jak najmniejszych współczynnikach oporu aerodynamicznego, a co się z tym wiąże ograniczenie zużycia paliwa, stało się ważną sprawą. w samych Stanach Zjednoczonych oszacowano, że zmniejszenie zużycia paliwa o 1% pozwoli zaoszczędzić 310 mln dolarów rocznie. Starano się to osiągnąć przez poprawę sprawności silnika, okazało się wówczas, że poprawa aerodynamiki daje również inne korzyści, takie jak poprawa własności jezdnych, polepszenie osiągów i obniżenie poziomu hałasu w kabinie. Według badań z cyklu Euromix przedstawionych na rysunku 1.1. średnie zużycie paliwa zależy głównie od oporu powietrza i oporów toczenia. Średnie wykorzystanie paliwa zostało zmierzone w teście miejskim przy jeździe ze stałą prędkością równą 90 oraz 120 km/h [1].



Rysunek 1.1. Udział różnych czynników w zużyciu paliwa przez samochód [1]

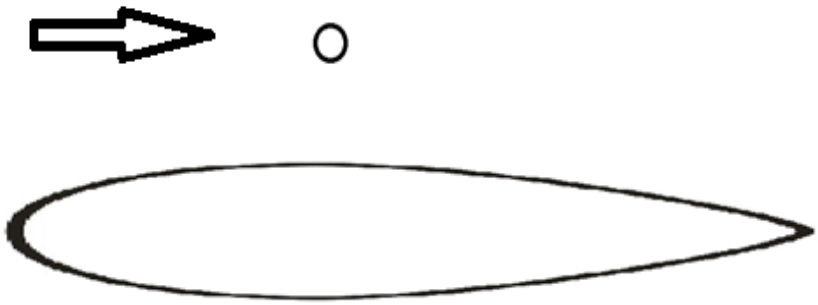
Z wykresu wynika, że opory toczenia oraz opór aerodynamiczny (powietrza) stanowią około 2/3 całkowitych oporów jazdy, wpływających na średnie zużycie paliwa przez samochód. w zakresie wyższych prędkości dominuje opór powietrza, rosnący z kwadratem prędkości jazdy. Badania wykazują, że począwszy od prędkości około 65 km/h opór

powietrza jest dominującą składową oporu całego pojazdu. Z drugiej strony opory toczenia są prawie stałe w zakresie prędkości od 0 do 100 km/h i wzrastają dopiero powyżej tej prędkości.

Kształty pojazdów, którymi wcześniej charakteryzowały się samochody wyścigowe oraz te konstruowane do bicia rekordów prędkości, stały się popularne w motoryzacji użytkowej. Ze względu na wzrost cen paliw i coraz bardziej rygorystyczne normy emisji spalin, projektanci samochodów muszą zapewnić jak najniższą wartość oporu aerodynamicznego przy jednoczesnym zachowaniu jego funkcjonalności i atrakcyjności. Warto również zaznaczyć że niska wartość oporu ma korzystny wpływ na parametry dynamiczne pojazdu, takie jak przyspieszenie i prędkość maksymalna [2].

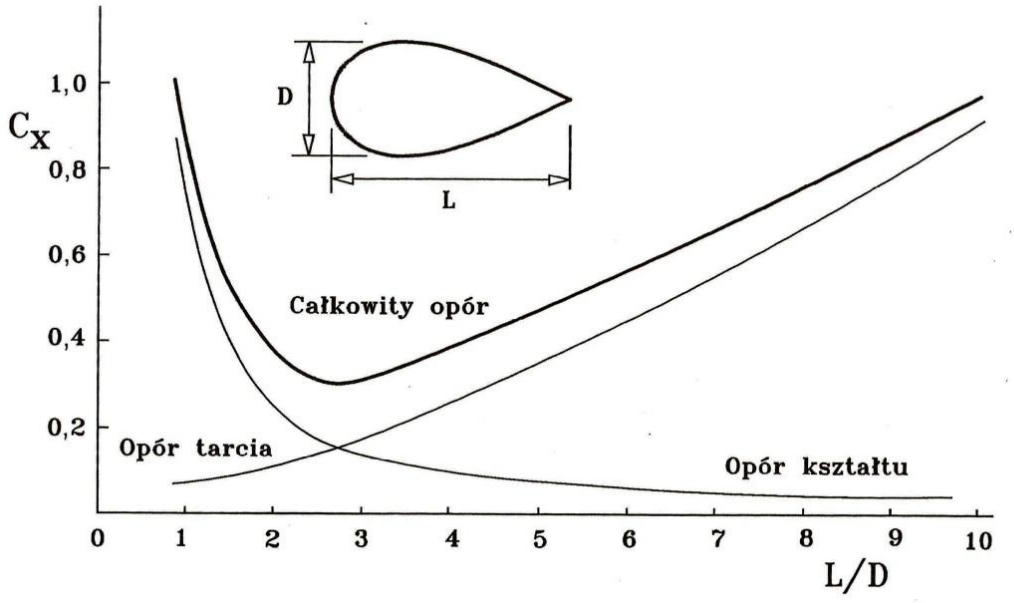
2. Możliwości zmniejszenia oporu aerodynamicznego

Większa część całkowitego oporu aerodynamicznego poruszającego się pojazdu, składa się z oporu ciśnieniowego, nazywanego również oporem kształtu oraz oporu tarcia powierzchniowego. Dlatego podczas rozważań sposobów zredukowania całkowitego oporu powietrza, należy rozważać te dwie składowe. Opór kształtu związany jest ze zjawiskiem oderwania warstwy przyściennej, dlatego aby go zminimalizować należy utrzymać przepływ bez oderwań na powierzchni opływanego pojazdu, tak długo jak to możliwe. Najczęściej oderwanie warstwy przyściennej występuje w tylnej części pojazdu, gdzie prędkość przepływu maleje, a ciśnienie w przepływie wzrasta. Oderwanie następuje jeżeli ciśnienie w przepływie wzrasta zbyt drastycznie, wówczas energia ze strumienia powietrza poza warstwą przyścienną, jest przekazywana zbyt wolno do warstwy przyściennej. Dlatego aby zabezpieczyć się przed oderwaniem warstwy przyściennej z tyłu pojazdu, jego przekrój poprzeczny musi się zmniejszać łagodnie aby zachować umiarkowany przyrost ciśnienia. Wskazane jest aby cały opływany obiekt posiadał gładkie linie bez ostrych krawędzi i zwężał się łagodnie w tylnej części. Przykładem takiego kształtu jest profil lotniczy, odznaczający się współczynnikiem oporu około 0,04. Rysunek 2.1. obrazuje wpływ kształtu opływanego ciała na wartość siły oporu stawianego przez to ciało. Pomimo różnicy kształtów przedstawionych poniżej walca i kropli, obiekty te posiadają taką samą wartość oporu aerodynamicznego, w pewnym zakresie liczby Reynoldsa. Wynika to z dużej różnicy wartości współczynnika oporu obu ciał [1].



Rysunek 2.1. Porównanie wielkości cylindra i profilu lotniczego wytwarzających taką samą siłę oporu [1]

Korekcja kształtu ciała na bardziej opływowy umożliwia redukcje całkowitej siły ciśnieniowej wytwarzanej przez to ciało, dzięki zapobieganiu lub opóźnianiu oderwania warstwy przyściennej. Wartość siły oporu zależy nie tylko od kształtu obiektu, ale również od stosunku długości do średnicy danego obiektu czyli od jego smukłości. w przypadku profilu lotniczego minimalny opór aerodynamiczny występuje kiedy długość profilu jest trzy razy większa od wymiaru poprzecznego [1]. Zależność współczynnika oporu aerodynamicznego od stosunku długości do średnicy obiektu pokazano na rysunku 2.2. Zwiększenie długości profilu prowadzi do zmniejszenia oporu kształtu oraz do zwiększenia oporu tarcia, ponieważ zwiększa się powierzchnia opływanego ciała. Natomiast zmniejszenie długości kropli powoduje gwałtowny wzrost oporu ciśnienia (oderwanie warstwy przyściennej następuje szybciej) oraz niewielką redukcję oporu tarcia powierzchniowego.

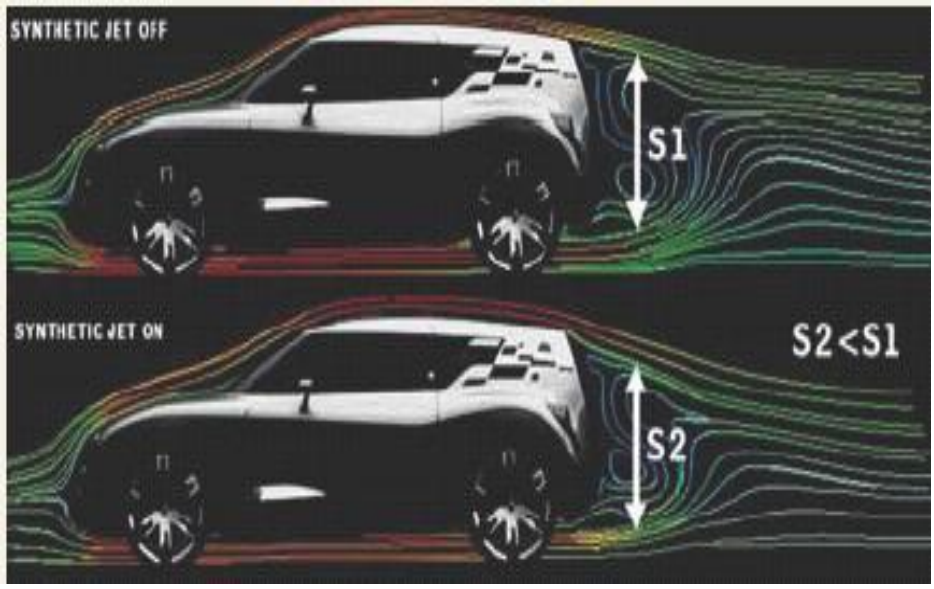


Rysunek 2.2. Wpływ smukłości profilu lotniczego na wartość oporu aerodynamicznego [1]

Cząstkowe zredukowanie oporu tarcia powierzchniowego możliwe jest przez modyfikacje kształtu opływanego ciała na bardziej aerodynamiczny, jednak najbardziej efektywnym rozwiązaniem zminimalizowania tarcia jest utrzymanie laminarnej warstwy przyściennej na możliwie największej powierzchni opływanego ciała [1]. Równie istotne jest zapobieganie przejścia laminarnej warstwy przyściennej w turbulentną, ponieważ przy takiej samej wartości liczby Reynoldsa, laminarna warstwa przyścienna charakteryzuje się mniejszym oporem tarcia powierzchniowego od warstwy turbulentnej. Zapewnienie laminarnej warstwy przyściennej nie jest łatwe, dla gładkiej płaskiej płytki przy prędkości 100 km/h przejście od laminarnej do turbulentnej warstwy przyściennej następuje w odległości 30 cm od krawędzi natarcia. Dla zminimalizowania oporu tarcia należy zapewnić możliwie najbardziej gładką powierzchnię opływanego ciała [1].

3. Działanie Synthetic Jet

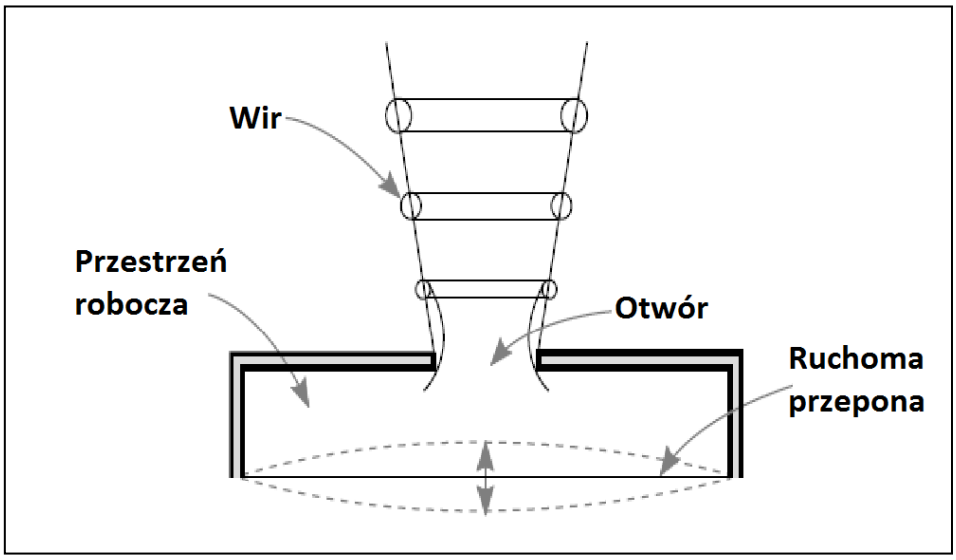
Dominującym jednak składnikiem oporu pojazdu jest opór kształtu, nazywany również oporem ciśnieniowym. Wywołany jest on głównie oderwaniem warstwy przyściennej, który prowadzi do formowania się szerokiego śladu aerodynamicznego. Redukcja oporu aerodynamicznego wymaga zastosowania metod sterowania zjawiskiem oderwania czego przykład znaleźć można w pracy opisującej eksperyment przeprowadzony przez firmę Renault na eksperymentalnym pojeździe Renault Altica. Renault zaprezentowało swój samochód koncepcyjny, w którym został zastosowany system dynamicznego sterowania przepływem powietrza nad pojazdem, aby zmaksymalizować jego wydajność. Działanie Syntethic Jet zostało pokazane na rysunku 3.1, na którym zdjęcie górne pokazuje wizualizacje linii prądu, które odrywają się na górnej i dolnej krawędzi tylnej ściany pojazdu, wysokość strefy oderwania (recyrkulacji) oznaczono strzałkami z symbolem S1. Zdjęcie dolne pokazuje zmniejszenie strefy recyrkulacji po włączeniu układu SJ, umieszczonego prawdopodobnie na górnej krawędzi ściany tylnej (szczegóły rozwiązania nie były publikowane i mimo podjętych prób nie udało się uzyskać na ten temat informacji).



Rysunek 3.1. Działanie Synthetic Jet (Renault Altica) [3]

Podsystem Synthetic Jet ma na celu optymalizację wydajności aerodynamicznej pojazdu w celu obniżenia zużycia paliwa, poprzez zmniejszenie wielkości powstałego za pojazdem śladu aerodynamicznego. Nie rzucający się w oczy system sterowania przepływem został osadzony na tylnej krawędzi dachu, w miejscu gdzie występuje oderwanie warstwy przyściennej. Dyskretny układ mechaniczny generuje strumienie powietrza, które są naprzemiennie zasysane i wydmuchiwane przez szczelinę o szerokości 2 mm. System Synthetic Jet kontroluje oderwanie przepływu powietrza w zależności od prędkości pojazdu, zmniejszając opór i kontrolując strukturę przepływu czynnika. Zastosowanie opatentowanego przez Renault układu może zmniejszyć wartość współczynnika oporu powietrza, przy prędkości 130 km/h, nawet o 15%, przy zużyciu zaledwie 10 watów energii [3].

Sterowanie tak zwaną Strugą Syntetyczną (ang. SyntheticJetActuators) jest jedną ze szczególnie obiecujących metod sterowania przepływem powietrza wokół pojazdu w celu zredukowania współczynnika oporu aerodynamicznego, została ona pokazana na rysunku 3.2. Działanie „SyntheticJet" polega na wprowadzaniu okresowych zmian ciśnienia w przestrzeni pod kryzą, powodujących powstanie oscylacyjnego przepływu i w konsekwencji oderwania na krawędzi kryzy sekwencji wirów. Jak pokazano na rysunku 3.2, różnica ciśnień może być generowana przez przeponę lub tłok poruszający się w zamkniętej przestrzeni zakończonej otworem.



Rysunek 3.2.Schemat SyntheticJetActuator [4]

Ruch przepony w górę powoduje wzrost ciśnienia w przestrzeni roboczej, co prowadzi do wypływu czynnika przez kryzę. W przypadku normalnego kierunku działania, przepływ ulega separacji na krawędzi otworu, oderwanie tworzy wir oddalający się od otworu z własną prędkością indukowaną. Ruch przepony w dół powoduje zasysanie czynnika do przestrzeni roboczej ze wszystkich kierunków, ruch przepony w górę powoduje separację na krawędzi kryzy, wówczas czynnik wydmuchiwany jest w jednym konkretnym kierunku. „SyntheticJet" nie powoduje powstania dodatkowego pędu w przepływie, gdyż nie wprowadza dodatkowego czynnika a struga oscylacyjna ma zerową wartość sumarycznego pędu. Dodatkowy pęd powstaje tylko efekt tworzenia wirów, wówczas dzięki prędkości indukowanej przez wiry układ może generować strugę ciągłą [4].

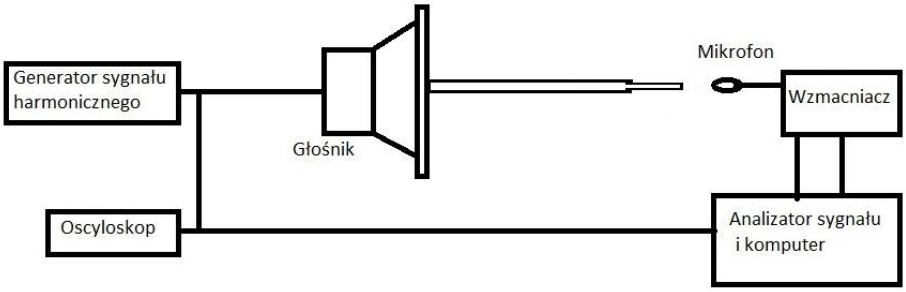
4. Metodyka badań

W badaniach podjęto próby stworzenia układu SJ przeznaczonego do sterowania przepływem. Jako generator strugi syntetycznej wykorzystany został szerokopasmowy głośnik o średnicy membrany równej 120 [mm], jego moc wynosiła 40 [W], a jego impedancja 8 [Ω]. Głośnik został przymocowany do płaskiej płyty, ruch membrany powodował oscylacyjny przepływ w rurce połączonej z zamkniętą przestrzenią roboczą. Duże rozmiary głośnika powodowały dużą przestrzeń szkodliwą, zmniejszającą efektywność membrany głośnika jako źródło ciśnienia wymuszającego przepływ powietrza w kanale wylotowym. Przestrzeń szkodliwa została zredukowana wkładką z twardego materiały (drewna) co wpłynęło na zmniejszenie amplitudy oscylacji prędkości na wylocie z rurki oraz zmniejszenie zniekształcenia sygnału. Uzyskany stymulator akustyczny miał być punktowym źródłem fali akustycznej i w jego konstrukcji został wykorzystany miniaturowy głośnik o średnicy 49 [mm], impedancji 8 [Ω] i mocy 0,5 [W]. Uzyskane w badaniach amplitudy fali akustycznej ulegały bardzo szybkiemu zanikowi w miarę oddalania się od wylotu. Zmieniając odległość „L" między wylotem rurki sygnałowej a mikrofonem, udało się ustalić zakres odległości L/d = 2,5 - 14, dla którego amplituda fali akustycznej utrzymuje wartość w przybliżeniu stałą, gdzie „d" to średnica wewnętrzną rurki sygnałowej równa 2,5 [mm]. Następnie zbadane zostało, że sterowanie przepływem powietrza wylatującego z rurki sygnałowej generatora powinno być utrzymywane w zakresie odległości L/d = 2,5 – 7.

Ostatecznie jako generator strugi syntetycznej wykorzystany został szerokopasmowy głośnik o średnicy membrany 120 [mm], mocy 40 [W] i impedancji 8 [Ω]. Głośnik przymocowany został do krążka pleksi z wykorzystaniem podkładki, o grubość dobranej tak, aby membrana nie dotykała krążka nawet przy maksymalnej amplitudzie wychylenia. Do płytki zamocowany został plastikowy trójnik do którego zamocowano dwie rurki. Pierwsza, rurka wylotowa o średnicy wewnętrznej 4 [mm] i długości 1,5 [m] przechodzi w mniejszą stalową rurkę o długości 130 [mm] i średnicy wewnętrznej (wykorzystanej dalej w obliczeniach) 3,5 [mm]. Oraz dodatkowy drugi przewód, którym podawano powietrze, którego strumień dobrano tak aby zapewniało ono dodatnią wartość prędkości przepływu strugi syntetycznej nawet w ujemnej fazie oscylacji, w celu utrzymania prawidłowego sygnału termoanemometru.

4.1. Opis stanowiska pomiarowego

Przed sprawdzeniem czy struga powietrza generowana przez głośnik uzyskuje wymagane wartości parametru Holmana, opisanego w dalszej części pracy, sprawdzone zostało czy uzyskiwany z niego sygnał jest wystarczająco dokładny oraz czy głośnik nie generuje zakłóceń. W tym celu wykorzystano mikrofon elektretowy (specyficzna odmiana mikrofonu pojemnościowego z membraną lub nieruchomą okładziną wykonaną z elektretu). Na potrzeby pomiaru została obrana stała wartość ciśnienia akustycznego, niezależnie od częstotliwości generowanej przez głośnik, której odpowiadała wartość napięcia odczytana z mikrofonu równa 1 [V]. Na rysunku 4.1, pokazano schemat stanowiska do badań charakterystyk akustycznych.



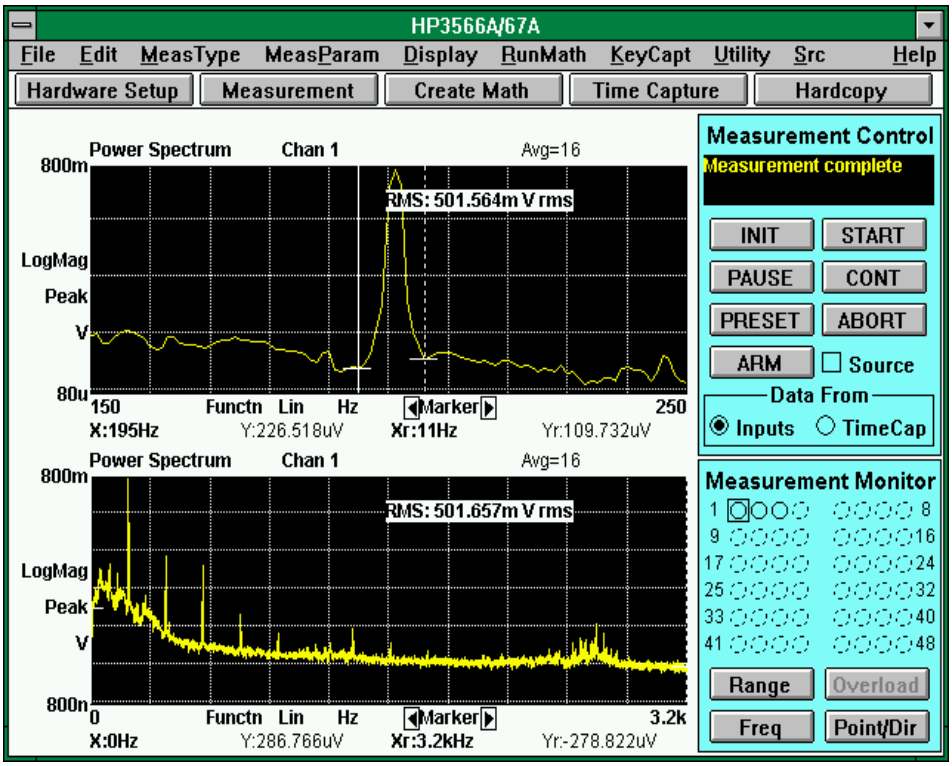
Rysunek 4.1. Schemat stanowiska i aparatury użytej do badania charakterystyk akustycznych generatora strugi syntetycznej

W tabeli 4.1, zostały przedstawione wartości częstotliwości i napięcia zasilania głośnika, dla których uzyskane zostało ciśnienie akustyczne, odpowiadające wartości napięcia na mikrofonie, równej 1 [V].

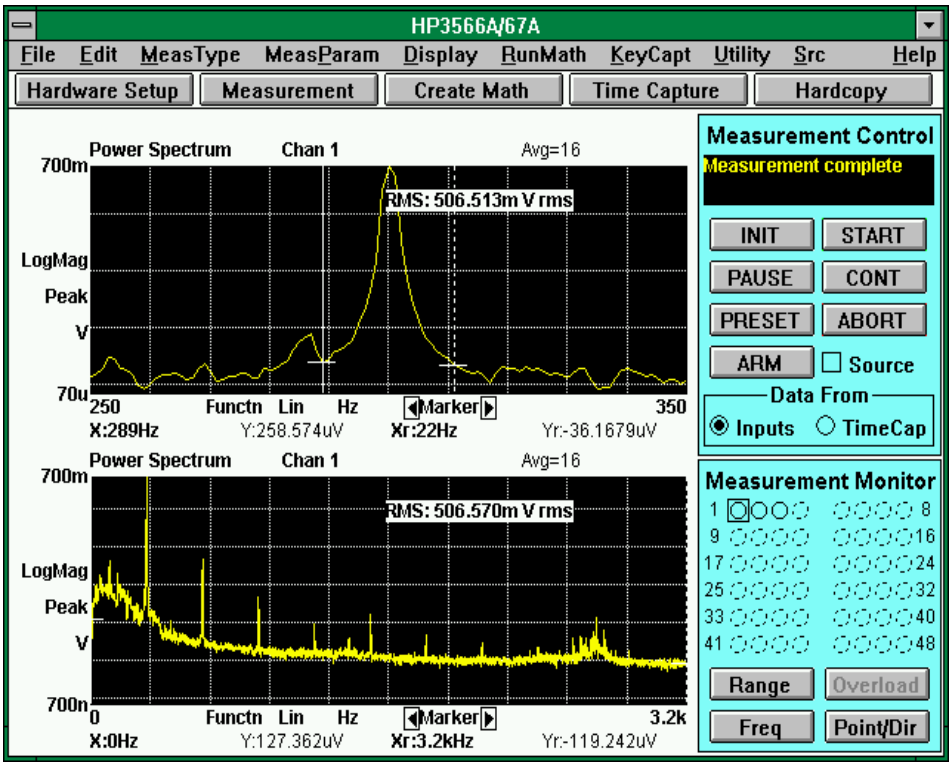
Tabela 4.1. Wartości częstotliwości i napięcia zasilania głośnika

Częstotliwość [Hz]	Napięcie [V]
200	0,92
300	1,59
400	1,55
500	1,82
600	3,90
700	3,30

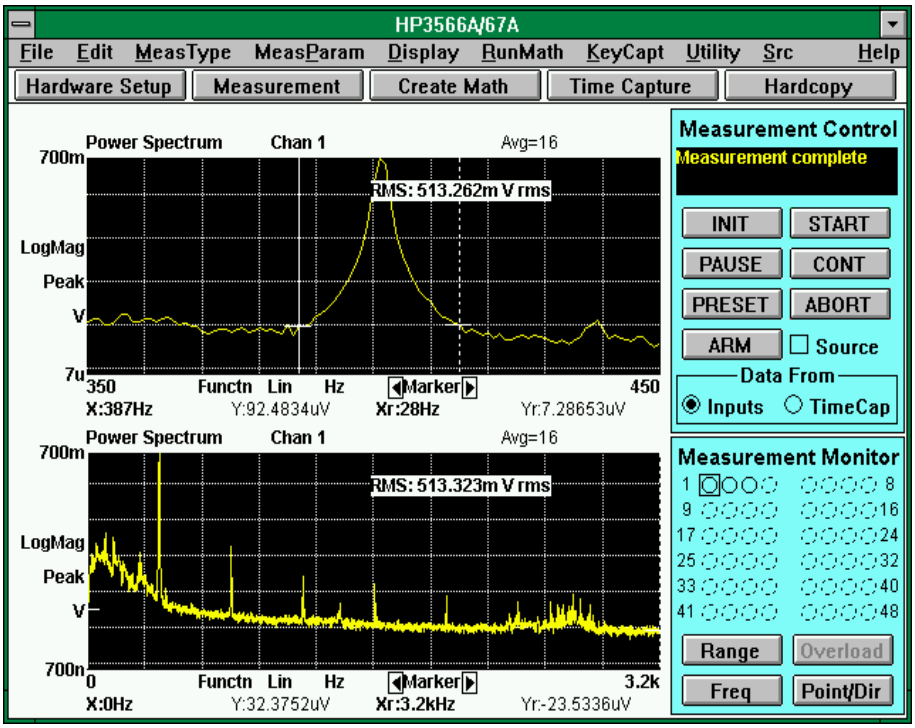
Na rysunkach 4.2. - 4.7, przedstawione zostały uzyskane charakterystyki akustyczne i wartości skuteczne pierwszej harmonicznej sygnału (RMS1), pokazane na górnej części ekranu analizatora oraz wartości skuteczne całkowitego sygnału (RMS), pokazane na dolnej części ekranu.



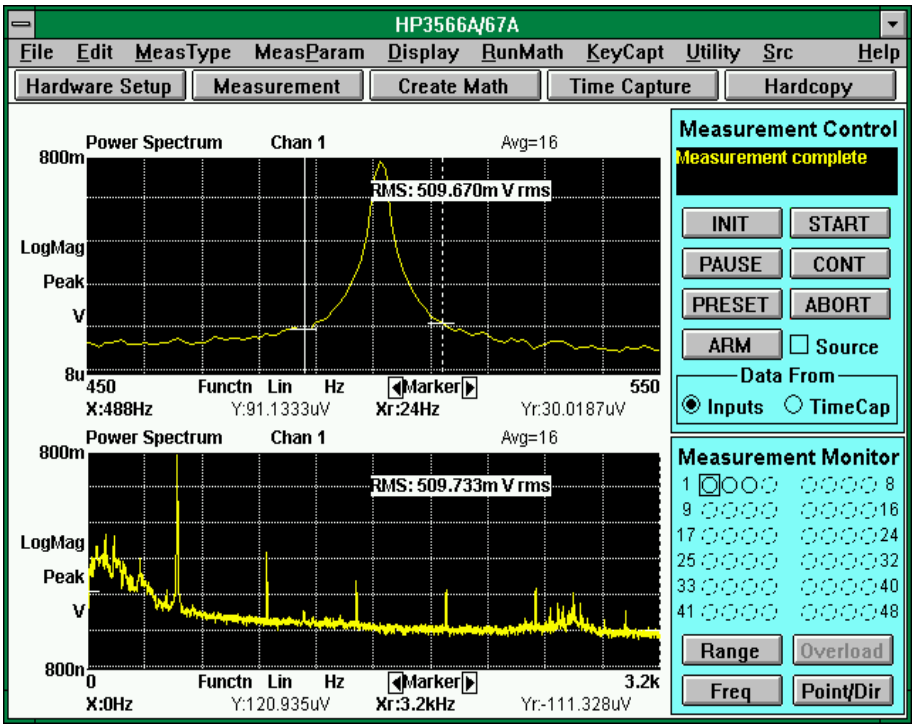
Rysunek 4.2. Widok ekranu analizatora dla częstotliwości 200 [Hz] i napięcia 0,92 [V]



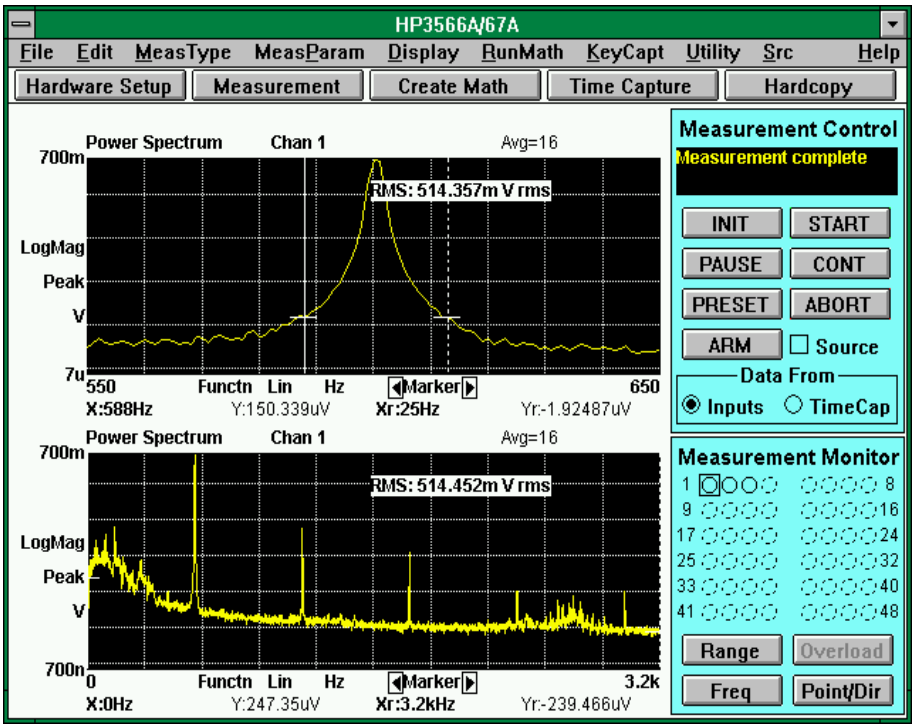
Rysunek 4.3. Widok ekranu analizatora dla częstotliwości 300 [Hz] i napięcia 1,59 [V]



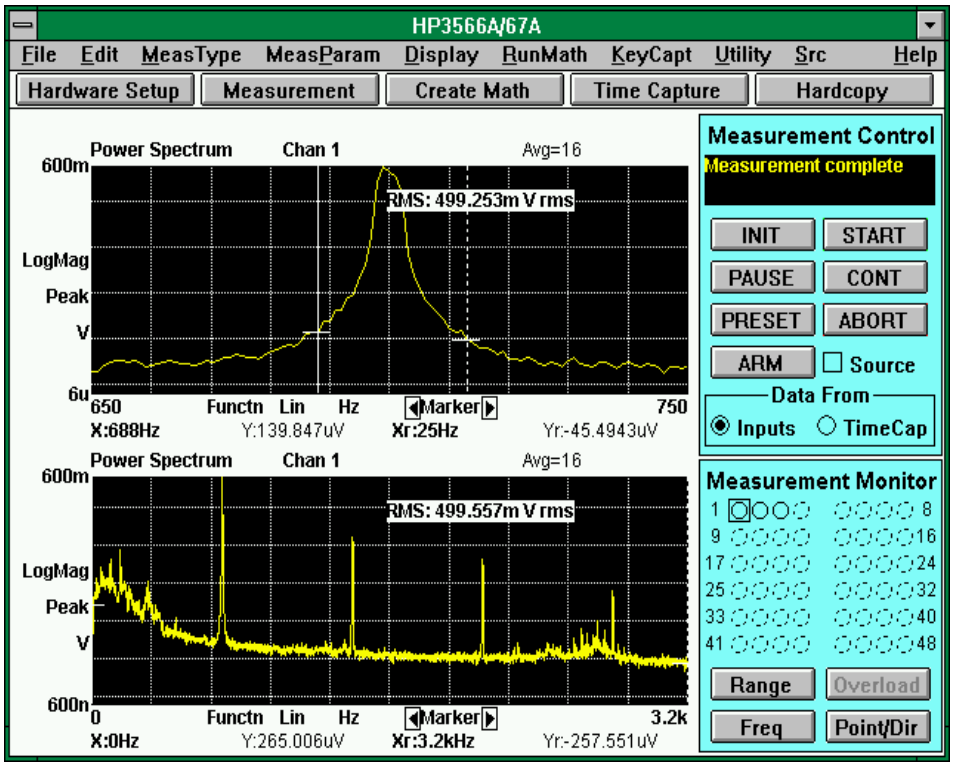
Rysunek 4.4. Widok ekranu analizatora dla częstotliwości 400 [Hz] i napięcia 1,55 [V]



Rysunek 4.5. Widok ekranu analizatora dla częstotliwości 500 [Hz] i napięcia 1,82 [V]



Rysunek 4.6. Widok ekranu analizatora dla częstotliwości 600 [Hz] i napięcia 3,9 [V]



Rysunek 4.7. Widok ekranu analizatora dla częstotliwości 700 [Hz] i napięcia 3,3 [V]

Z powyższych zależność wynika, że w każdym z badanych przypadków wartość skuteczna pierwszej harmonicznej stanowi znaczną większość wartości skutecznej sygnału sumarycznego. Oznacza to że badany głośnik generuje dokładny sygnał, pozbawiony zakłóceń, stanowiący niemal całkowity sygnał odbierany przez mikrofon, można zatem stwierdzić, że pozostała niewielka część to hałas generowany przez aparaturę wykorzystywaną w laboratorium podczas pomiaru.

4.2. Parametry Synthetic Jet

Zastosowany generator strugi syntetycznej wytwarza strugę powietrza wypływającą z rurki dołączonej do przestrzeni roboczej zamkniętej drgającą przeponą. Analizując zjawiska powstałe podczas wydmuchu powietrza z rurki wylotowej istotne są następujące wyznaczniki podobieństwa:

- liczba Reynoldsa Re, charakterystyczna dla przepływu strugi,
- liczba Stokesa Stk, wynikająca z lepkości okresowo zmiennego przepływu czynnika w rurce.

Liczbę Reynoldsa dla wypływu generowanej strugi oblicza się z zależności:

$Re = \frac{U_e d}{\nu}$, [−] (4.1)

gdzie:
U_e- prędkość charakterystyczna w przekroju wylotowym rurki, [m/s]
d- średnica wylotowa rurki, [m]
ν- lepkość kinematyczna, [m^2/s^{-1}].

Liczbę Stokesa definiowana jest jako:

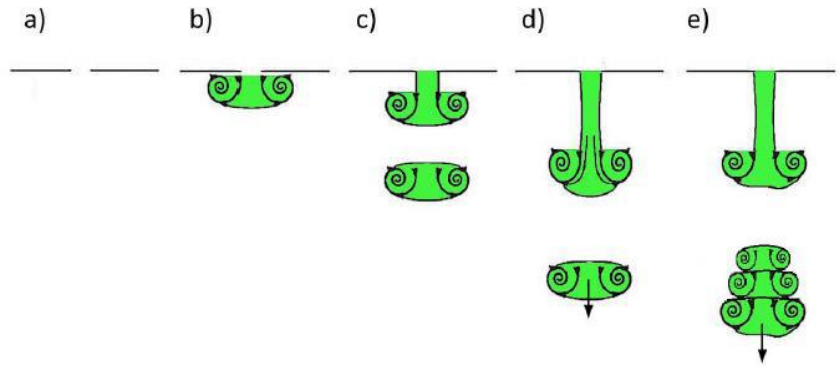
$Stk = \sqrt{\frac{2\pi f d^2}{\nu}}$, [−] (4.2)

gdzie:
U_e- prędkość charakterystyczna w przekroju wylotowym rurki, [m/s]
d- średnica wylotowa rurki, [m]
ν- lepkość kinematyczna, [m^2/s^{-1}]
f- częstotliwość wymuszenia, [Hz].

W przypadku generatora strugi syntetycznej prędkość charakterystyczna w przekroju wylotowym rurki $U_e$jest średnią prędkością cyklu wydmuchu, ta prędkość została zastosowana w definicjach liczby Reynoldsa i Stokesa. Następnie należy wyznaczyć parametr Holmana (oznaczany dalej jako H), będący kryterium charakteryzującym własności aerodynamiczne generatora strugi syntetycznej, opisany zależnością [5]:

$$H = \frac{Re}{Stk^2} = \frac{1}{2\pi d} * \frac{U_e}{f} \, , [-] \quad (4.3)$$

Na rysunku 4.8, pokazany został przepływ generowanej strugi, w tabeli 4.2, przedstawione zostały wartości omawianego parametru oraz charakterystyczne dla nich własności strugi.



Rysunek 4.8. Wizualizacja przepływu SJ [5]

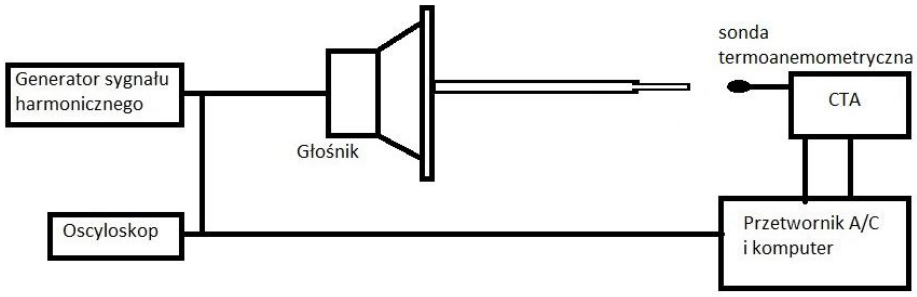
Tabela 4.2. Zależność własności strugi syntetycznej od wartości parametru Holmana H [5]

	Parametr Holmana H	Opis własności strugi
a)	< 0,2	Brak strugi syntetycznej
b)	0,2 - 0,75	Rej przejściowy - zasysanie pierścienia wirowego do komory
c)	0,76 - 1,0	Słaba struga syntetyczna, wir obraca się w miejscu powstawania
d)	1,01 - 1,5	Struga syntetyczna, wir oddala się z indukowaną prędkością
e)	> 1,5	Silnie turbulentna struga syntetyczna

W trakcie kolejnych badań obliczona zostanie wartość parametru Holmana dla opracowanego generatora strugi syntetycznej. Przede wszystkim należy sprawdzić czy generowany przepływ fali akustycznej charakteryzuje się wartością H > 1,5, która odpowiada powstaniu silnie turbulentnej strugi syntetycznej, mającej na celu zmniejszenie śladu aerodynamicznego modelu pojazdu, a w rezultacie redukcję współczynnika oporu wykorzystywanego modelu.

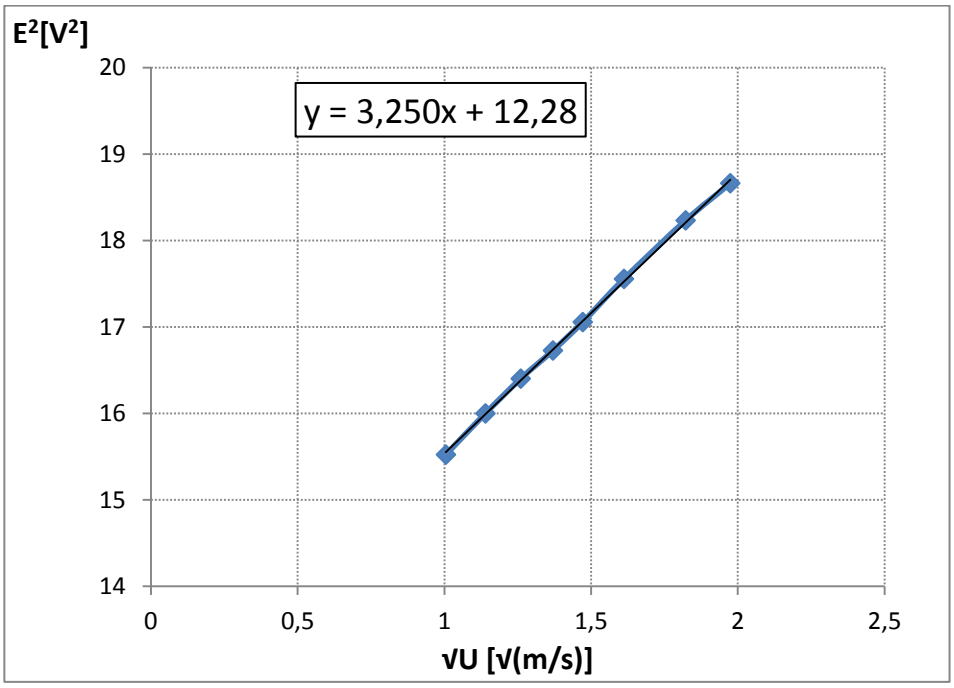
4.3. Metodyka pomiaru i algorytmów obróbki sygnałów generowanych przez układ Synthetic Jet

Badania charakterystyki aerodynamicznej strugi syntezowanej przez generator zostały przeprowadzone wykorzystując układ stałotemperaturowy (ang.ConstantTemperatureAnemo meter) oznaczany dalej jako CTA, na stanowisku przedstawionym schematycznie na rysunku 4.9. Badania zostały przeprowadzone dla częstotliwości i napięć zasilania głośnika przedstawionych w tabeli 4.1.



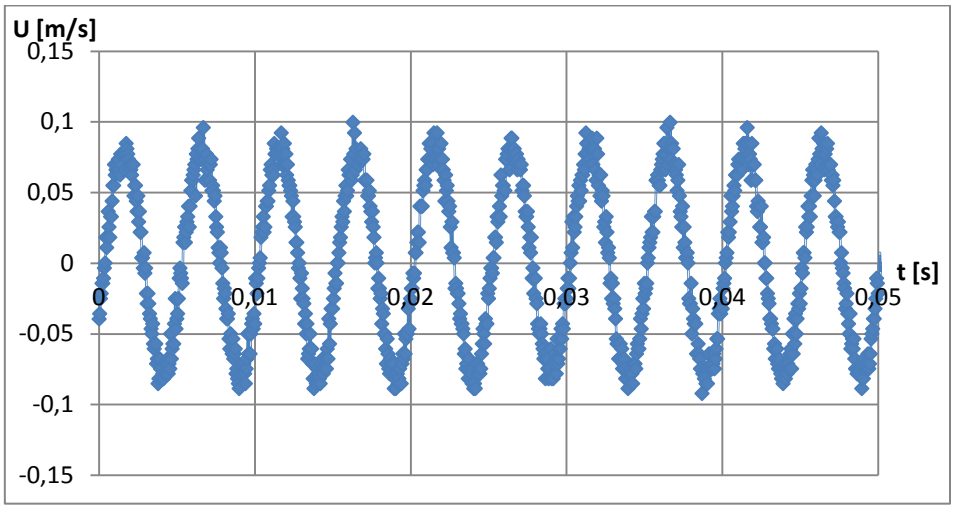
Rysunek 4.9. Schemat stanowiska i aparatury wykorzystanej do badania charakterystyk aerodynamicznych generatora strugi syntetycznej

Przed przystąpieniem do prawidłowego pomiaru, wykonane zostało wzorcowanie „piedestału", podawanego do rurki wylotowej generatora. Dla zadanych wartości objętości przepływu powietrza w rurce, notowano wartość napięcia wskazywanego przez woltomierz. Następnie objętość przepływu została zamieniona na prędkość, czego efektem jest charakterystyka pokazana na rysunku 4.10.



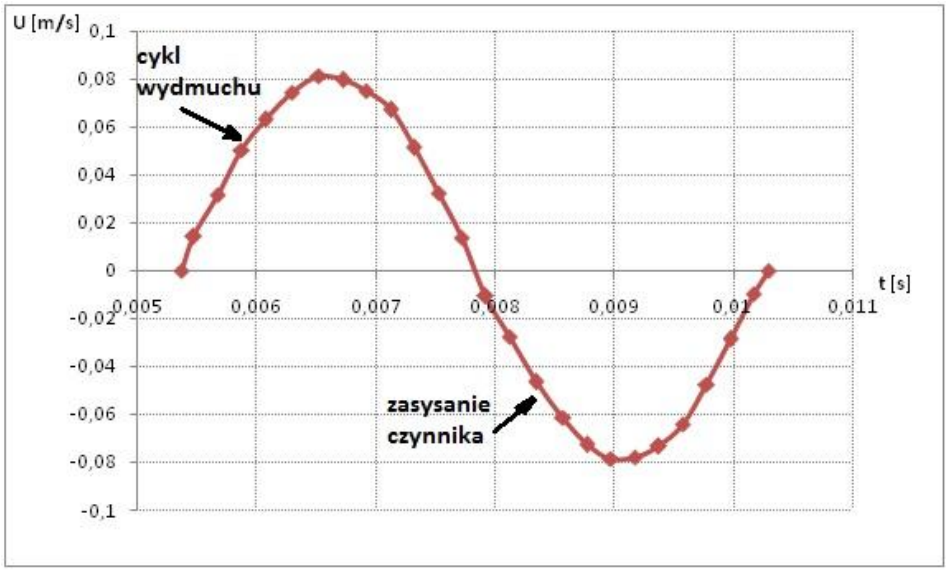
Rysunek 4.10. Zależność napięcia od prędkości przepływu czynnika

Równanie Kinga przedstawione na powyższej charakterystyce umożliwia zamianę zarejestrowanych próbek sygnału napięciowego odczytywanych bezpośrednio z sondy termoanemometrycznej na sygnał prędkościowy, z którego wyznaczona została średnia prędkość cyklu wydmuchuU_e, niezbędna doobliczenia parametru Holmana. Część oryginalny sygnał prędkościowego dla częstotliwości 200 [HZ] i napięcia 0,92 [V] zasilania głośnika, została przedstawiona na rysunku 4.11.



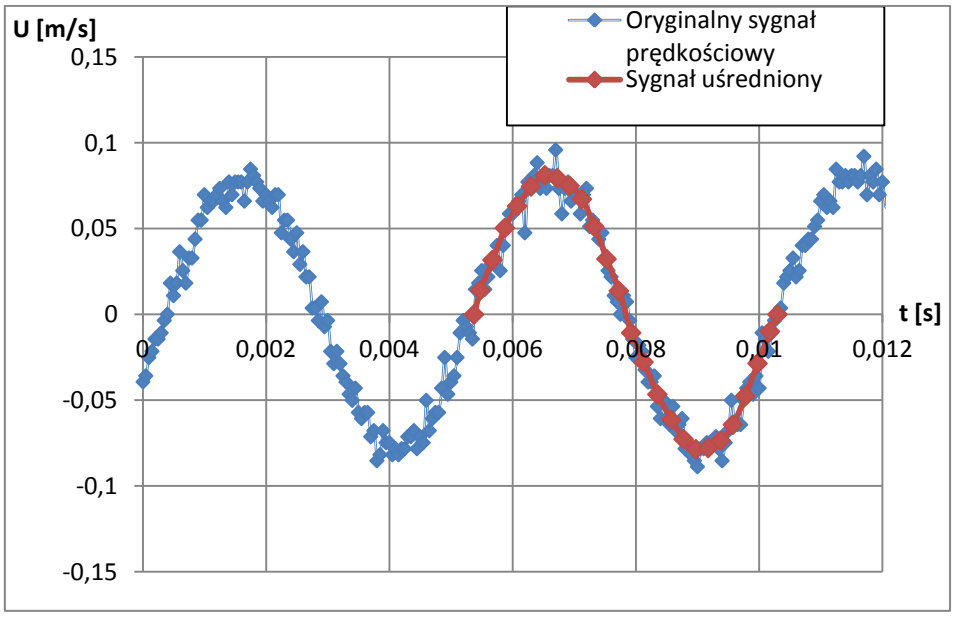
Rysunek 4.11. Oryginalny sygnał prędkościowy

Następnie w celu poprawienia dokładności pomiarów, sygnał przedstawiony powyżej został uśredniony ręcznie. Uśrednianiu poddanych zostało trzydzieści okresów. Pierwszym etapem uśredniania było wyznaczenie dwóch dodatnich przejść przez zero, miedzy którymi znajdował się jeden okres obrabianego sygnału. Następnie każdy z okresów został podzielony na dwadzieścia cztery części. Próbki zgromadzone, w każdej z części zostały uśrednione, czego wynikiem było uzyskanie trzydziestu okresów składających się z dwudziestu czterech uśrednionych próbek. Ostatecznie uzyskane próbki zostały uśrednione ze sobą czego wynikiem jest sygnał pokazany na rysunku 4.12, na którym zaznaczone zostały cykl zasysania czynnika oraz cykl wydmuchu.



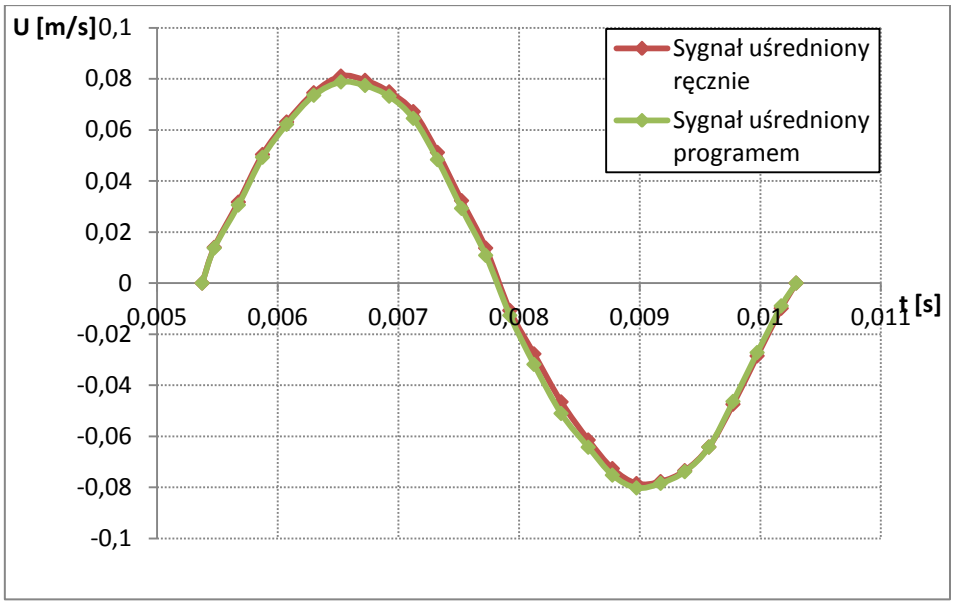
Rysunek 4.12. Sygnał prędkościowy uśredniony ręcznie dla 200 [Hz] i napięcia 0,93[V]

W celu sprawdzenia czy uśrednianie zostało wykonane prawidłowo i czy pozwoliło uzyskać satysfakcjonujący efekt, na rysunku 4.13 porównano uzyskany sygnały przedstawione na rysunkach 4.11, i 4.12.



Rysunek 4.13. Porównanie oryginalnego sygnału z sygnałem uśrednionym ręcznie

Uzyskany sygnał pokrywa się z sygnałem oryginalnym, oznacza to że zastosowana metodyka uśredniania została dobrana i wykonana prawidłowo. Następnie sto okresów oryginalnego sygnał zostało uśrednione przy pomocy programu komputerowego, wykonującego obliczenia zgodnie z metodyką opisaną w pracy. Na rysunku 4.14. przedstawiono porównanie wyników uśredniania ręcznego z uśrednianiem przeprowadzonym przez program.



Rysunek 4.14. Porównanie sygnału uśrednionego ręcznie z sygnałem uśrednionym przez program

Sygnały uzyskane z obu uśrednień pokrywają się ze sobą niemal całkowicie. Niewielkie różnice spowodowane są ilością uśrednianych sygnałów. Ostatecznie wyniki uzyskane z uśredniania programem komputerowym dają wyniki, które mogą zostać wykorzystane do obliczenia parametru Holmana.

5. Wyniki Badań

Po uzyskaniu uśrednienia stu okresów dla każdego z badanych sygnałów obliczona została średnia prędkość cyklu wydmuchu strugi syntetycznej, który pokazany został na rysunku 4.12. Uzyskane wartości prędkościU_e, przedstawione zostały w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Uśredniona prędkość cyklu wydmuchu U_e dla każdego z sygnałów

Częstotliwość [Hz]	Napięcie [V]	U_e [m/s]
200	0,92	0,051364
300	1,59	0,064501
400	1,55	0,048782
500	1,82	0,063665
600	3,90	0,093066
700	3,30	0,143789

Uzyskując prędkośćU_e, możliwe było obliczenie parametru Holmana i zbadanie własności aerodynamicznych strugi syntezowanej przez generator. Do tego celu wykorzystana została zależność (4.3) oraz dane przedstawione w tabeli 5.1. dla średnicy wylotowej rurki wykorzystywanej w badaniu, d=0,0035 [m].Uzyskane wartości parametru Holmana zostały przedstawione w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Obliczone wartości parametru Holmana H, dla badanych sygnałów

Częstotliwość [Hz]	Napięcie [V]	H [-]
200	0,92	0,011684
300	1,59	0,009782
400	1,55	0,005548
500	1,82	0,005793
600	3,90	0,007057
700	3,30	0,009345

Uzyskane wartości parametru Holmana, wskazują na to że badany układ nie generuje zakładanej turbulentnej strugi syntetycznej mającej na celu redukcję śladu aerodynamicznego modelu pojazdu.

6. Podsumowanie

Współcześnie gdy ochrona środowiska stanowi jeden z ważniejszych tematów, wprowadzane są pojazdy elektryczne oraz z napędem hybrydowym, umożliwiające zmniejszenie emisji zanieczyszczeń oraz zużycia paliwa. Zastosowanie dyskretnego układu „Synthetic Jet", który przy użyciu niskich zasobów energii, zmniejsza współczynnik oporu stawianego przez powietrze, w którym porusza się pojazd, co ostatecznie prowadzi do zmniejszenia zużycia paliwa oraz emisji spalin może być alternatywą dla starszych pojazdów oraz kolejnym krokiem optymalizacji nowo projektowanych maszyn. Pomimo skonstruowania generatora „Synthetic Jet" i zbadania jego parametrów nie udało się uzyskać odpowiedniej wartości parametru Holmana, która umożliwiłaby przetestowanie efektów sterowania przepływem dla modelu pojazdu przy użyciu tego generatora. Dlatego też kierunkiem kolejnych badań powinna być poprawa efektywności strugi syntezowanej przez badany głośnik oraz uzyskanie parametru Holmana odpowiadającego silnie turbulentnej strudze syntetycznej, ponieważ taki rodzaj przepływu powoduje zmniejszenie śladu aerodynamicznego, co powoduje poprawę aerodynamiki badanego ciała, zmniejszając jego współczynnik oporu aerodynamicznego.

Bibliografia:

1. Piechna J., *Podstawy aerodynamiki pojazdów,* Wydawnictwo Komunikacji Łączności, Warszawa, 2000.
2. http://autokult.pl/10711,podstawy-aerodynamiki-pojazdow-cz-1-co-wplywa-na-opor-aerodynamiczny.
3. http://www.greencarcongress.com/2006/02/renault_altica_.html.
4. Koopmas, E., H.W.M Hoeijmakers, „*ExperimentalResearch on FlowSeparation Control Using Synthetic Jet Actuatros*„ Mat. 29thCongress of International Council of the AeronauticalSciences, St Petersburg, Russia, Sept. 7 - 12,2014.
5. P. Strzelczyk, P. Gil, *Morphology of SyntheticJets,* Mar. II SysposiumExperiments in Fluid mechanics - „EFM 2015", Warszawa, 26-27 October2015.

8. ZALEŻNOŚĆ STĘŻENIA PYŁU PM2,5 OD TEMPERATURY NA TERENIE MIEJSKIM POZA SEZONEM GRZEWCZYM

Monika Załuska
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Katedra Ciepłownictwa, Ogrzewnictwa i Wentylacji
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
Email: m.wysocka@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie:

Zanieczyszczenia powietrza mają swoją genezę w sektorze przemysłowym, energetycznym oraz transportowym. Ciągły rozwój gospodarczy połączony z eksploatacją środowiska powoduje emisję szkodliwych związków do atmosfery. Wśród wielu szkodliwych związków z pewnością można wyróżnić pył zawieszony PM2,5, którego stężenie w powietrzu atmosferycznym waha się w zależności od pory roku, a ściślej mówiąc od trwania okresu grzewczego. Po zakończeniu okresu grzewczego wartość stężenia PM2,5 na terenie miejskim prawdopodobnie jest zależna w największym stopniu od natężenia ruchu samochodowego. Poza sezonem grzewczym emisja z sektora energetycznego jest minimalna, wyłącznie na cele podgrzewu ciepłej wody użytkowej, dlatego też zależność odwrotna – im niższa temperatura, tym bardziej nasilona emisja cząstek PM2,5 z energetyki i wyższe stężenie pyłu PM2,5 odnotowane na stacji pomiarowej – jest bardzo słabo widoczna.

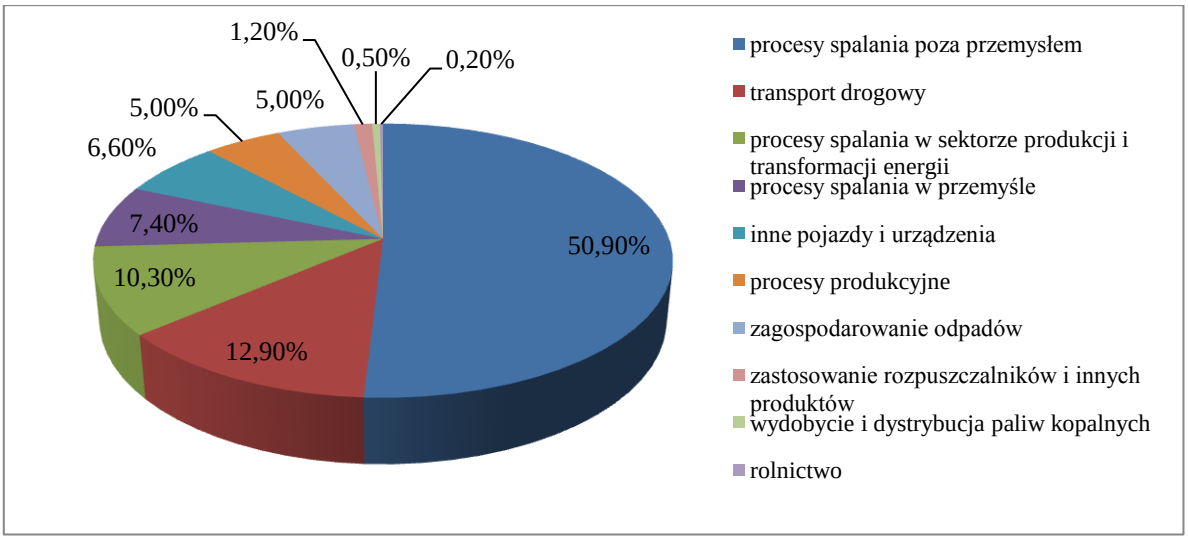
Celem artykułu jest analiza poziomu zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym PM2,5 w Białymstoku na osiedlu Młodych poza sezonem grzewczym, a także obliczenie współczynnika korelacji pomiędzy stężeniem PM2,5 a temperaturą powietrza atmosferycznego.

Słowa kluczowe: PM2,5, pyły zawieszone, czujniki niskokosztowe, jakość powietrza, współczynnik korelacji, temperatura powietrza

1. Wstęp

Niska jakość powietrza atmosferycznego zazwyczaj posiada genezę antropologiczną. Ciągły rozwój transportu, energetyki i przemysłu przyczynia się do emisji szkodliwych związków do atmosfery, wśród których znajdują się m.in. pyły zawieszone PM10 i PM2,5, metale ciężkie, związki siarki i azotu. Głównymi sektorami emisji pierwotnej pyłu PM2,5 w Polsce są przede wszystkim (KOBIZE, 2014, Le Quere i Raupach, 2009, Skotak, 2015):

- procesy spalania poza przemysłem,
- transport drogowy,
- procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii,
- procesy spalania w przemyśle,
- inne pojazdy i urządzenia,
- procesy produkcyjne,
- zagospodarowanie odpadów,
- zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów,
- wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych,
- rolnictwo.



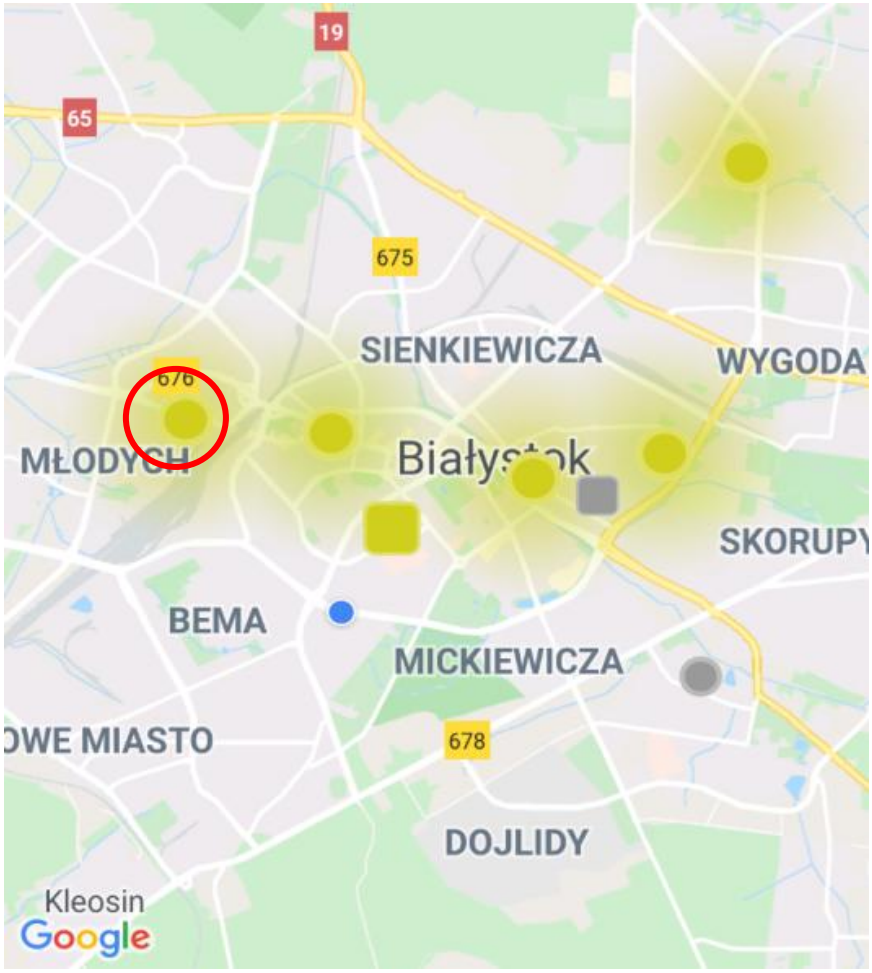
Rysunek 1. Główne sektory emisji pierwotnej pyłu PM2,5 w 2013 r.
Źródło: KOBIZE, 2014.

W czasie trwania okresu grzewczego za niską jakość powietrza atmosferycznego w największym stopniu jest odpowiedzialny sektor energetyczny (Juda-Rezler (red.), 2016, Gaj, 2016, GUS, 2014), w tym okresie odnotowuje się liczne przekroczenia norm stężeń substancji w powietrzu (Załuska, 2020).

Jednak po zakończeniu okresu grzewczego stężenie PM2,5 w powietrzu atmosferycznym wyraźnie spada, na skutek obniżenia emisji z systemów ogrzewania. W takiej sytuacji wartość stężenia PM2,5 na terenie miejskim prawdopodobnie jest zależna w największym stopniu od natężenia ruchu samochodowego. Poza sezonem grzewczym emisja z sektora energetycznego jest minimalna, wyłącznie na cele podgrzewu ciepłej wody użytkowej, dlatego też zależność odwrotna – im niższa temperatura, tym bardziej nasilona emisja cząstek PM2,5 z energetyki i wyższe stężenie pyłu PM2,5 odnotowane na stacji pomiarowej – jest bardzo słabo widoczna.

2. Materiał i metody

Ocenie poddano stężenie pyłu zawieszonego PM2,5 oraz temperaturę powietrza atmosferycznego w dniach 01.06.2020 r. – 30.06.2020 r., czyli po zakończeniu okresu grzewczego. Pomiarów dokonano na terenie miasta Białystok w województwie podlaskim. Badanie przeprowadzono na podstawie danych, które pobrano z panelu klienta Airly (https://airly.eu/panel/reports/). Na poniższej mapie (Rys. 2.) zaznaczono lokalizację czujnika na osiedlu Młodych w Białymstoku. To osiedle o zabudowie mieszanej, przeważa zabudowa jednorodzinna, występuje również zabudowa wielorodzinna oraz usługi.



Rysunek 2. Lokalizacja czujnika Airly
Źródło: https://airly.eu/map/pl/ (dostęp: 31.08.2020 r.)

Sensor należy do kategorii czujników niskokosztowych, wykrywa i zlicza cząstki stałe (PM1, PM2,5, PM10) za pomocą dyfrakcji laserowej, a także odczytuje wartość ciśnienia atmosferycznego, wilgotność względną powietrza oraz temperaturę powietrza Następnie wynik pomiaru jest przetwarzany na informację, która jest przekazywana do chmury danych za pomocą sieci komórkowej lub WiFi. Dane odnotowane przez sensor można odczytać w panelu analitycznym, na interaktywnej mapie i za pomocą aplikacji mobilnej Airly.

Otrzymane wartości pomiarów PM2,5 porównano z wartościami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. 2012 poz. 1031) oraz z normami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) (Tab.1).

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń powietrza

Substancja	Okres uśredniania wyników pomiarów	Dopuszczalny poziom substancji w powietrzu wg Rozporządzenia	Dopuszczalny poziom substancji w powietrzu wg WHO
		[µg/m^3]	[µg/m^3]
Pył zawieszony PM2,5	24 godziny	-	25
	rok kalendarzowy	25	-

Źródło: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 poz. 1031 z późn. zm.) oraz WHO.

Drugim etapem badania były obliczenia współczynnika korelacji w celu określenia stopnia powiązania pomiędzy wartością temperatury powietrza zewnętrznego a stężeniem pyłu PM2.5 w powietrzu atmosferycznym. W tym celu wykorzystano wzór (1) na współczynnik korelacji liniowej Pearsona:

$$r_{XY} = \frac{C(X,Y)}{\sqrt{S_X{}^2 \cdot S_Y{}^2}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}} = \frac{C(X,Y)}{S_X \cdot S_Y}$$

(1)

gdzie:

C(X,Y) – kowariancja między cechami X i Y,

Sx^2 – wariancja cechy X,

Sy^2 – wariancja cechy Y,

Sx – standardowe odchylenie cechy X,

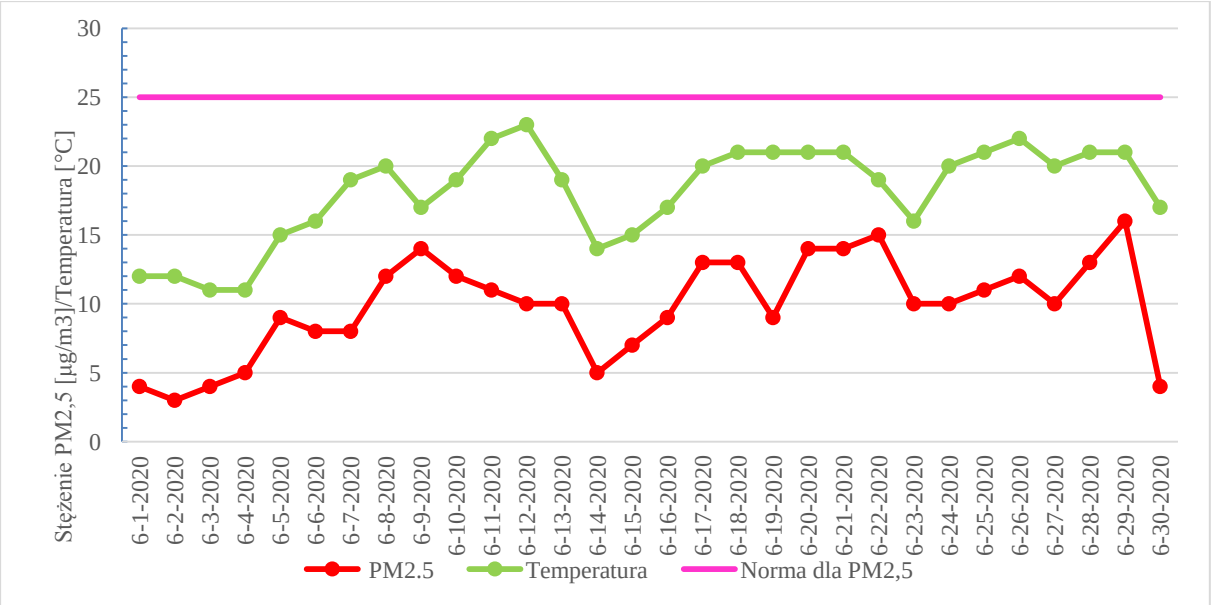
Sy – standardowe odchylenie cechy Y.

Poniżej interpretacja współczynnika korelacji:

- $|r_{XY}| < 0,2$ – nie ma liniowej zależności między cechami,
- $0,2 < |r_{XY}| < 0,4$ – niska (słaba) relacja liniowa,
- $0,4 < |r_{XY}| < 0,7$ – umiarkowana (średnia) zależność korelacyjna,
- $0,7 < |r_{XY}| < 0,9$ – znacząca (silna) zależność liniowa,
- $|r_{XY}| > 0,9$ – bardzo silna zależność liniowa,
- $|r_{XY}| = 1,0$ – zależność funkcjonalna (1 - rosnąca funkcja liniowa, -1 - liniowa funkcja malejąca),
- $|r_{XY}| = 0$ – brak jakiejkolwiek zależności między funkcjami.

3. Wyniki i dyskusja

Poniżej (Rys. 3.) przedstawiono poziom stężenia PM2,5 oraz wartość temperatury powietrza atmosferycznego, zaobserwowane w ciągu 30 dni (czerwiec 2020 r.).



Rysunek 3. Stężenie PM2,5 w µg/m^3 oraz wartość temperatury powietrza atmosferycznego w °C w Białymstoku (czerwiec 2020 r.)

Obserwując linię oznaczającą stężenie PM2,5 w powietrzu atmosferycznym można zauważyć, że w ciągu całego miesiąca czerwca nie odnotowano przekroczenia normy dla pyłu PM2,5 (wg zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia), czyli poziomu 25 µg/m^3. Maksymalna odnotowana wartość stężenia PM2,5 wyniosła 16 µg/m^3, natomiast minimalna wartość to 3 µg/m^3. Oceniając linię poziomu stężenia PM2,5 w powietrzu oraz linię obrazującą wysokość temperatury powietrza, trudno stwierdzić jednoznaczne powiązanie i poziom korelacji pomiędzy tymi dwoma czynnikami. Wizualna ocena pozwala zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury poziom pyłu PM2,5 czasem wzrasta, a czasem maleje. W celu dokładnej oceny obliczono współczynnik korelacji liniowej Pearsona.

Tabela 2. Odnotowane wartości stężenia pyłu PM2,5 oraz temperatury powietrza wraz z obliczeniami pomocniczymi

Data	PM2.5	Temperatura					
	xi	yi	xi-xśr	yi-yśr	(xi-xśr)(yi-yśr)	(xi-xśr)^2	(yi-yśr)^2
2020-06-01	4	12	-5,83	-6,10	35,58	34,03	37,21
2020-06-02	3	12	-6,83	-6,10	41,68	46,69	37,21
2020-06-03	4	11	-5,83	-7,10	41,42	34,03	50,41
2020-06-04	5	11	-4,83	-7,10	34,32	23,36	50,41
2020-06-05	9	15	-0,83	-3,10	2,58	0,69	9,61
2020-06-06	8	16	-1,83	-2,10	3,85	3,36	4,41
2020-06-07	8	19	-1,83	0,90	-1,65	3,36	0,81
2020-06-08	12	20	2,17	1,90	4,12	4,69	3,61
2020-06-09	14	17	4,17	-1,10	-4,58	17,36	1,21
2020-06-10	12	19	2,17	0,90	1,95	4,69	0,81
2020-06-11	11	22	1,17	3,90	4,55	1,36	15,21
2020-06-12	10	23	0,17	4,90	0,82	0,03	24,01

2020-06-13	10	19	0,17	0,90	0,15	0,03	0,81
2020-06-14	5	14	-4,83	-4,10	19,82	23,36	16,81
2020-06-15	7	15	-2,83	-3,10	8,78	8,03	9,61
2020-06-16	9	17	-0,83	-1,10	0,92	0,69	1,21
2020-06-17	13	20	3,17	1,90	6,02	10,03	3,61
2020-06-18	13	21	3,17	2,90	9,18	10,03	8,41
2020-06-19	9	21	-0,83	2,90	-2,42	0,69	8,41
2020-06-20	14	21	4,17	2,90	12,08	17,36	8,41
2020-06-21	14	21	4,17	2,90	12,08	17,36	8,41
2020-06-22	15	19	5,17	0,90	4,65	26,69	0,81
2020-06-23	10	16	0,17	-2,10	-0,35	0,03	4,41
2020-06-24	10	20	0,17	1,90	0,32	0,03	3,61
2020-06-25	11	21	1,17	2,90	3,38	1,36	8,41
2020-06-26	12	22	2,17	3,90	8,45	4,69	15,21
2020-06-27	10	20	0,17	1,90	0,32	0,03	3,61
2020-06-28	13	21	3,17	2,90	9,18	10,03	8,41
2020-06-29	16	21	6,17	2,90	17,88	38,03	8,41
2020-06-30	4	17	-5,83	-1,10	6,42	34,03	1,21
SUMA	**295**	**543**			**281,50**	**376,17**	**354,70**

Na początku obliczamy średnie zmiennej x i y, dla n= 30 obserwacji:

$$\bar{x}_x = \frac{295}{30} = 9{,}83$$
$$\bar{x}_y = \frac{543}{30} = 18{,}10$$

Obliczono odchylenie standardowe:

$$S_{dx} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x}_x)^2}{n}} = \sqrt{\frac{376{,}17}{30}} = 3{,}54$$
$$S_{dy} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{x}_y)^2}{n}} = \sqrt{\frac{354{,}70}{30}} = 3{,}44$$

Następnie oszacowano wartość kowariancji:

$$cov\,(x,y) = \frac{\sum(x_i - \bar{x}_x)(y_i - \bar{x}_y)}{n} = \frac{281{,}50}{30} = 9{,}383$$

Finalnie obliczono współczynnik korelacji liniowej Pearsona:

$$r_{xy} = \frac{cov(x,y)}{S_{dx} \cdot S_{dy}} = \frac{9{,}383}{3{,}54 * 3{,}44} = 0{,}771$$

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona wyniósł 0,771 i posiada wartość dodatnią. Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury wzrastało również stężenie PM2,5 w powietrzu atmosferycznym. Wartość korelacji mieści się w przedziale <0,7; 0,9>, zatem powiązanie można określić jako silną zależność liniową.

4. Wnioski

Monitorowanie poziomu zanieczyszczeń obecnych w powietrzu pozwala zrozumieć, które czynniki powodują obniżenie jakości powietrza. W przypadku zawartości pyłu zawieszonego PM2,5 w powietrzu atmosferycznym poza sezonem grzewczym w badanym miejscu, czyli na osiedlu Młodych w Białymstoku, prawdopodobnie największy wpływ na stężenie PM2,5 miała emisja z silników spalinowych. Zaobserwowano powiązanie pomiędzy wzrostem temperatury powietrza a wzrostem stężenia PM2,5, co z kolei wyklucza emisję z kotłowni lokalnych z uwagi na wysoką średnią temperaturę powietrza, tj. 18,10°C. Ponadto, analiza stężenia PM2,5 w Białymstoku pozwala stwierdzić, że przekroczenia normy WHO, tj. 25 $\mu g/m^3$ nie wystąpiły w ogóle w badanym okresie, czyli w czerwcu 2020 r.

Bibliografia:

1. Gaj K. (2016). Powietrze atmosferyczne: jakość, zagrożenia, ochrona: praca zbiorowa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
2. GUS (2014). Ochrona Środowiska 2014, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
3. Juda-Rezler K.(red.) (2016). Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
4. Le Quere C., Raupach M. (2009). Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. Nature Geoscience, 2, s. 831–836.
5. Raport „Krajowy bilans emisji SO2, NOx, CO, NH3, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny". Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Warszawa, 2014.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 poz. 1031 z późn. zm.).
7. Skotak K., Degórska A., Prządka Z. (2015). Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2013 w zakresie składu pyłu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metali ciężkich i WWA. Państwowy Monitoring Środowiska - Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa.
8. Wijayatunga, P. (2016) A geometric view on Pearson's correlation coefficient and a generalization of it to non-linear dependencies. Ratio Mathematica, Vol. 30, 3-21.
9. Załuska M. (2020) Analiza poziomu PM10 i PM2,5 za pomocą czujników niskokosztowych na terenie zurbanizowanym, w: Poszerzamy horyzonty, vol. 18, cz. II., s. 27-35.

Wykaz stron internetowych:

10. https://airly.eu/map/pl/ (09.09.2020 r.).
11. http://powietrze.gios.gov.pl, (07.09.2020 r.).

12. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment. Document available online: http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide (02.09.2020 r.).

9. BADANIE ZALEŻNOŚCI STĘŻENIA PYŁÓW ZAWIESZONYCH OD WILGOTNOŚCI WZGLĘDNEJ POWIETRZA

Monika Załuska
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Katedra Ciepłownictwa, Ogrzewnictwa i Wentylacji
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
Email: m.wysocka@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Zanieczyszczenia obecne w powietrzu posiadają różnorodną genezę, a wspólnym mianownikiem jest działalność człowieka w przyrodzie. Rozwój gospodarczy, obejmujący energetykę, transport i przemysł z pewnością przyczynia się do emisji zanieczyszczeń do powietrza. Intensywność emisji jest zależna od źródeł czy też charakteru działalności. Jednak okazuje się, że na stężenie zanieczyszczeń w powietrzu mogą mieć wpływ również czynniki pogodowe, takie jak: prędkość wiatru, temperatura powietrza, częstotliwość opadów czy wilgotność względna powietrza. Celem artykułu jest analiza poziomu zanieczyszczenia powietrza pyłem zawieszonym PM10 i PM2,5 w Białymstoku na osiedlu Młodych poza sezonem grzewczym oraz obliczenie współczynnika korelacji pomiędzy stężeniem pyłów zawieszonych i wilgotnością względną powietrza.

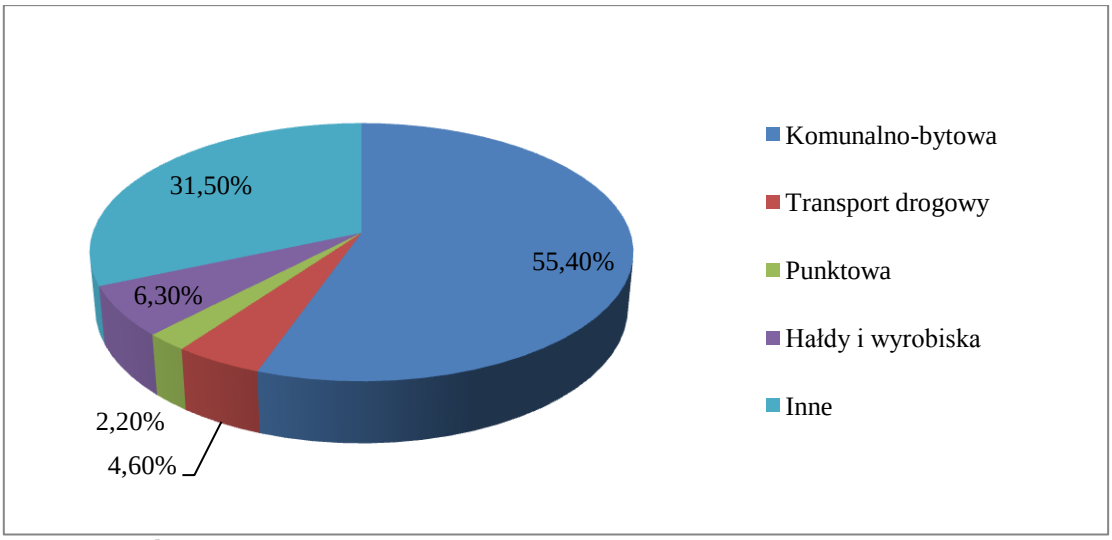
Słowa kluczowe: pyły zawieszone, PM10, PM2,5, czujniki niskokosztowe, wilgotność względna powietrza, korelacja liniowa

1. Wstęp

Wątpliwa jakość powietrza atmosferycznego często jest wynikiem ingerencji człowieka w przyrodę. Intensyfikacja rozwoju gospodarczego, zwłaszcza sektora energetycznego i transportowego powodują zwiększoną emisję zanieczyszczeń do powietrza, wśród których znajdują się m.in. pyły zawieszone PM10 i PM2,5. Główne sektory emisji pierwotnej pyłu w Polsce to procesy spalania poza przemysłem, transport drogowy, procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii oraz w przemyśle, pojazdy i urządzenia, procesy produkcyjne, gospodarka odpadami, stosowanie rozpuszczalników i innych produktów, wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych oraz rolnictwo (KOBIZE, 2019, Skotak, 2015).

W województwie podlaskim emisja pyłów zawieszonych posiada następującą genezę (KOBIZE, 2019):

- komunalno-bytowa – 55,40%,
- transport drogowy – 4,60%,
- punktowa – 2,20%,
- hałdy i wyrobiska – 6,30%,
- inne źródła – 31,50%.

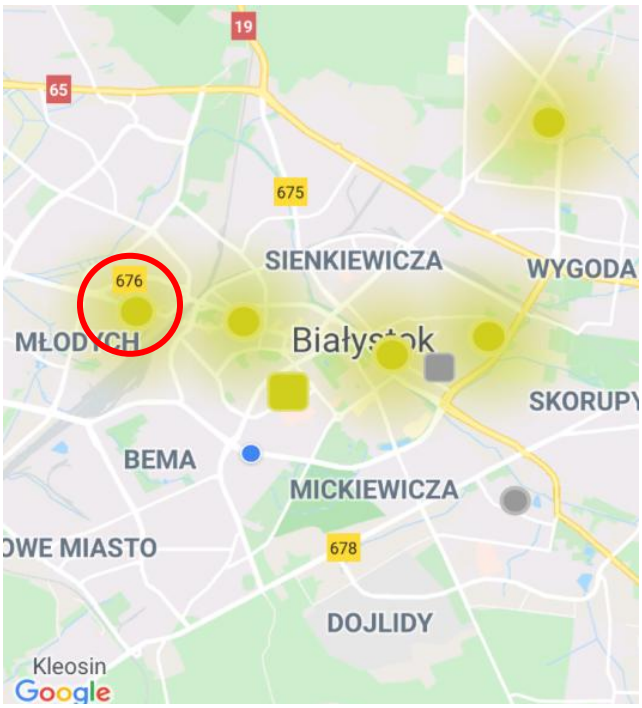


Rysunek 1. Źródła emisji zanieczyszczeń pyłu zawieszonego w województwie podlaskim w 2018 r.
Źródło: KOBIZE, 2019.

Podczas okresu grzewczego za wątpliwą jakość powietrza atmosferycznego w dużej mierze odpowiada energetyka, zwłaszcza lokalna (Juda-Rezler (red.), 2016, Gaj, 2016, GUS, 2014). W sezonie grzewczymi odnotowuje się częste przekroczenia norm stężeń substancji w powietrzu (GIOŚ, 2019, Załuska, 2020). Poza sezonem grzewczym największą odpowiedzialność za podwyższone stężenia ponosi sektor transportowy. Na stężenia zanieczyszczeń w powietrzu mogą również mieć wpływ czynniki pogodowe, takie jak: prędkość wiatru, temperatura powietrza, częstotliwość opadów czy wilgotność względna powietrza (Zalakeviciute, 2018).

2. Materiał i metody

Badaniu poddano stężenie pyłów zawieszonych PM10 i PM2,5 oraz wilgotność względną powietrza atmosferycznego w okresie 01.06.2020 r. – 30.06.2020 r., zatem poza sezonem grzewczym. Pomiarów dokonano na terenie miasta Białystok w województwie podlaskim. Badanie przeprowadzono na podstawie danych, które pobrano z panelu klienta Airly (https://airly.eu/panel/reports/). Na mapie (Rys. 2.) zaznaczono umiejscowienie czujnika zlokalizowanego na osiedlu Młodych w Białymstoku. Osiedle charakteryzuje się zabudową mieszaną, gdzie przeważa zabudowa jednorodzinna, występuje również zabudowa wielorodzinna oraz usługi.



Rysunek 2. Lokalizacja czujnika Airly
Źródło: https://airly.eu/map/pl/ (dostęp: 31.08.2020 r.).

Pomiar przeprowadzono za pomocą czujnika niskokosztowego, którego zasada działania opiera się na dyfrakcji laserowej. Sensor odczytuje wartość ciśnienia atmosferycznego, wilgotność względną powietrza oraz temperaturę powietrza. Wartości pomiarów PM10 i PM2,5 porównano z wartościami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. 2012 poz. 1031) oraz z normami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) (Tab.1).

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń powietrza

Substancja	**Okres uśredniania wyników pomiarów**	**Dopuszczalny poziom substancji w powietrzu wg Rozporządzenia**	**Dopuszczalny poziom substancji w powietrzu wg WHO**
		[µg/m^3]	**[µg/m^3]**
Pył zawieszony PM2,5	24 godziny	-	25,00
	rok kalendarzowy	25,00	-
Pył zawieszony PM10	24 godziny	50,00	50,00
	rok kalendarzowy	40,00	-

Źródło: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 poz. 1031 z późn. zm.) oraz WHO.

W kolejnym kroku analizy dokonano obliczeń współczynników korelacji, aby oszacować stopień powiązania pomiędzy poziomem wilgotności względnej powietrza atmosferycznego a stężeniem pyłów PM10 i PM2,5 w powietrzu poza sezonem grzewczym. Do obliczeń wykorzystano wzór (1) na współczynnik korelacji liniowej Pearsona:

$$r_{XY} = \frac{C(X,Y)}{\sqrt{S_X{}^2 \cdot S_Y{}^2}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}} = \frac{C(X,Y)}{S_X \cdot S_Y}$$

(1)

gdzie:

C(X,Y) – kowariancja między cechami X i Y,

Sx^2, Sy^2– wariancja cechy X/Y,

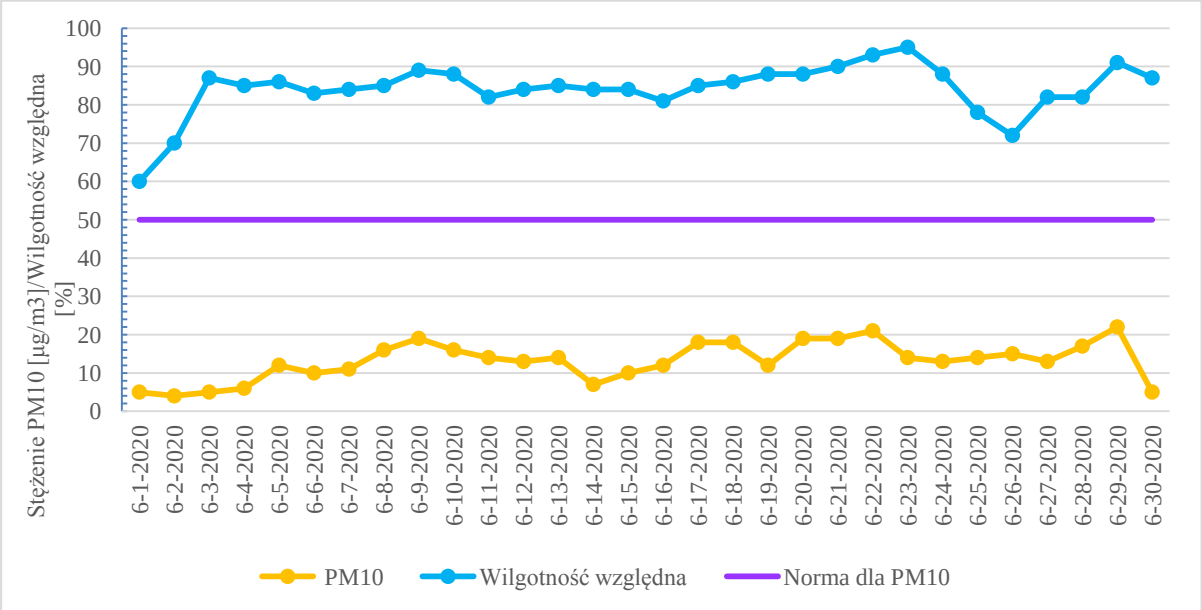
Sx, Sy – standardowe odchylenie cechy X/Y.

Poniżej interpretacja współczynnika korelacji liniowej Pearsona:

- $|r_{XY}| < 0,2$ – nie ma liniowej zależności między cechami,
- $0,2 < |r_{XY}| < 0,4$ – niska (słaba) relacja liniowa,
- $0,4 < |r_{XY}| < 0,7$ – umiarkowana (średnia) zależność korelacyjna,
- $0,7 < |r_{XY}| < 0,9$ – znacząca (silna) zależność liniowa,
- $|r_{XY}| > 0,9$ – bardzo silna zależność liniowa,
- $|r_{XY}| = 1,0$ – zależność funkcjonalna (1 - rosnąca f. liniowa, -1 - liniowa f. malejąca),
- $|r_{XY}| = 0$ – brak jakiejkolwiek zależności między funkcjami.

3. Wyniki i dyskusja

Na poniższym wykresie (Rys. 3.) przedstawiono poziom stężenia PM10 oraz poziom wilgotności względnej powietrza atmosferycznego, zaobserwowane w ciągu 30 dni (czerwiec 2020 r.).

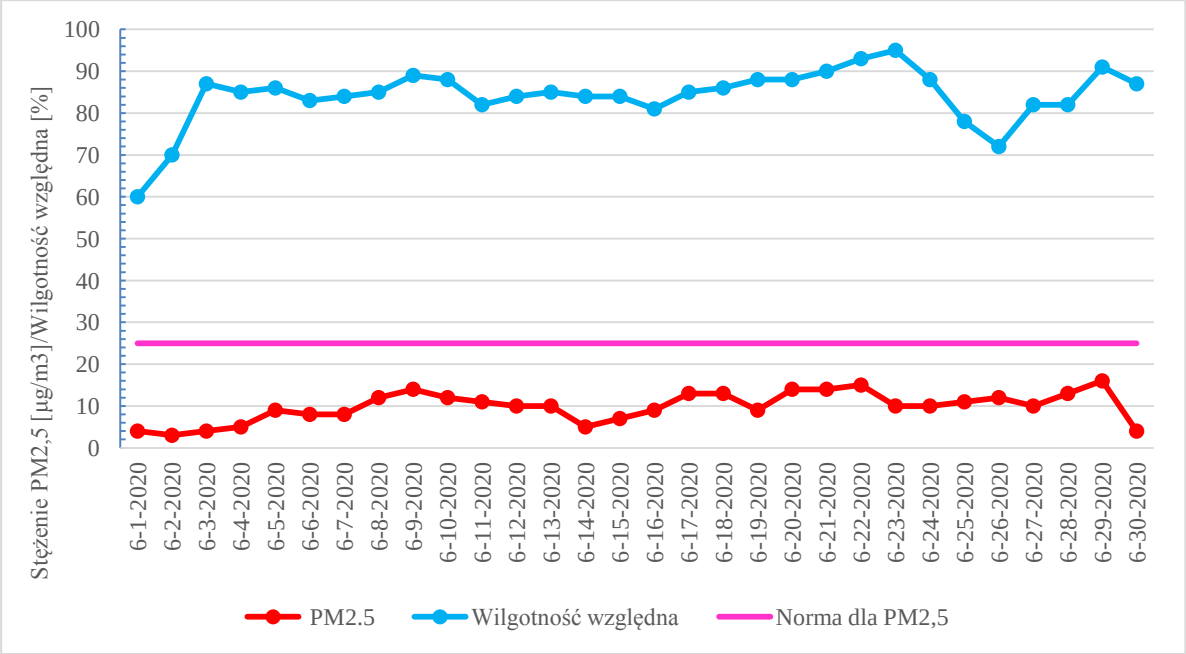


Rysunek 3. Stężenie PM10 w µg/m^3 oraz wartość wilgotności względnej powietrza w °C w Białymstoku (czerwiec 2020 r.)

Analiza stężenia pyłu PM10 w powietrzu atmosferycznym pozwala stwierdzić, że w badanym okresie nie odnotowano przekroczenia normy, czyli poziomu 50,00 µg/m^3 (wg zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia

24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu). Maksymalne odnotowane stężenie PM10 wyniosło 22,00 µg/m^3, natomiast minimalna wartość to 4,00 µg/m^3. Wilgotność względna powietrza wahała się pomiędzy 60% a 95%. Wizualna ocena poziomu stężenia PM10 w powietrzu oraz wartości wilgotności względnej nie pozwala na stwierdzenie jednoznacznego powiązania i określenie poziomu korelacji pomiędzy tymi dwoma czynnikami.

Zbadano również poziom stężenia pyłu zawieszonego PM2,5 w tym samym okresie (Rys. 4.).



Rysunek 4. Stężenie PM2,5 w µg/m^3 oraz wartość wilgotności względnej powietrza w °C w Białymstoku (czerwiec 2020 r.)

Stężenie pyłu PM2,5 w powietrzu atmosferycznym nie przekroczyło normy, czyli poziomu 25,00 µg/m^3 (wg zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia). Maksymalna odnotowane stężenie PM2,5 wyniosło 16,00 µg/m^3, natomiast minimalna wartość to 3,00 µg/m^3. Wilgotność względna powietrza wahała się pomiędzy 60% a 95%. Ocena przebiegu linii na wykresie przedstawiających stężenie PM2,5 i wilgotność względną nie umożliwia jasnego określenia powiązania pomiędzy tymi czynnikami, dlatego też obliczono współczynniki korelacji Pearsona.

Tab. 2. Odnotowane wartości stężenia pyłu PM10 (w µg/m^3) oraz wilgotności względnej powietrza (w %) wraz z obliczeniami pomocniczymi

Data	PM10	Wilgotność względna					
	yi	xi	yi-yśr	xi-xśr	(xi-xśr)(yi-yśr)	(yi-yśr)^2	(xi-xśr)^2
01.06.2020	5	60	-8,13	-24,07	195,74	66,15	579,20
02.06.2020	4	70	-9,13	-14,07	128,48	83,42	197,87
03.06.2020	5	87	-8,13	2,93	-23,86	66,15	8,60
04.06.2020	6	85	-7,13	0,93	-6,66	50,88	0,87
05.06.2020	12	86	-1,13	1,93	-2,19	1,28	3,74

06.06.2020	10	83	-3,13	-1,07	3,34	9,82	1,14
07.06.2020	11	84	-2,13	-0,07	0,14	4,55	0,00
08.06.2020	16	85	2,87	0,93	2,68	8,22	0,87
09.06.2020	19	89	5,87	4,93	28,94	34,42	24,34
10.06.2020	16	88	2,87	3,93	11,28	8,22	15,47
11.06.2020	14	82	0,87	-2,07	-1,79	0,75	4,27
12.06.2020	13	84	-0,13	-0,07	0,01	0,02	0,00
13.06.2020	14	85	0,87	0,93	0,81	0,75	0,87
14.06.2020	7	84	-6,13	-0,07	0,41	37,62	0,00
15.06.2020	10	84	-3,13	-0,07	0,21	9,82	0,00
16.06.2020	12	81	-1,13	-3,07	3,48	1,28	9,40
17.06.2020	18	85	4,87	0,93	4,54	23,68	0,87
18.06.2020	18	86	4,87	1,93	9,41	23,68	3,74
19.06.2020	12	88	-1,13	3,93	-4,46	1,28	15,47
20.06.2020	19	88	5,87	3,93	23,08	34,42	15,47
21.06.2020	19	90	5,87	5,93	34,81	34,42	35,20
22.06.2020	21	93	7,87	8,93	70,28	61,88	79,80
23.06.2020	14	95	0,87	10,93	9,48	0,75	119,54
24.06.2020	13	88	-0,13	3,93	-0,52	0,02	15,47
25.06.2020	14	78	0,87	-6,07	-5,26	0,75	36,80
26.06.2020	15	72	1,87	-12,07	-22,52	3,48	145,60
27.06.2020	13	82	-0,13	-2,07	0,28	0,02	4,27
28.06.2020	17	82	3,87	-2,07	-7,99	14,95	4,27
29.06.2020	22	91	8,87	6,93	61,48	78,62	48,07
30.06.2020	5	87	-8,13	2,93	-23,86	66,15	8,60
SUMA	**394**	**2522**			**489,73**	**727,47**	**1379,87**

Tabela 3. Odnotowane wartości stężenia pyłu PM2,5 (w µg/m^3) oraz wilgotności względnej powietrza (w %) wraz z obliczeniami pomocniczymi

Data	**PM2,5**	**Wilgotność względna**					
	yi	**xi**	**yi-yśr**	**xi-xśr**	**(xi-xśr)(yi-yśr)**	**(yi-yśr)^2**	**(xi-xśr)^2**
01.06.2020	4	60	-5,83	-24,07	140,39	34,03	579,20
02.06.2020	3	70	-6,83	-14,07	96,12	46,69	197,87
03.06.2020	4	87	-5,83	2,93	-17,11	34,03	8,60
04.06.2020	5	85	-4,83	0,93	-4,51	23,36	0,87
05.06.2020	9	86	-0,83	1,93	-1,61	0,69	3,74
06.06.2020	8	83	-1,83	-1,07	1,96	3,36	1,14
07.06.2020	8	84	-1,83	-0,07	0,12	3,36	0,00
08.06.2020	12	85	2,17	0,93	2,02	4,69	0,87
09.06.2020	14	89	4,17	4,93	20,56	17,36	24,34
10.06.2020	12	88	2,17	3,93	8,52	4,69	15,47
11.06.2020	11	82	1,17	-2,07	-2,41	1,36	4,27
12.06.2020	10	84	0,17	-0,07	-0,01	0,03	0,00
13.06.2020	10	85	0,17	0,93	0,16	0,03	0,87
14.06.2020	5	84	-4,83	-0,07	0,32	23,36	0,00
15.06.2020	7	84	-2,83	-0,07	0,19	8,03	0,00

16.06.2020	9	81	-0,83	-3,07	2,56	0,69	9,40
17.06.2020	13	85	3,17	0,93	2,96	10,03	0,87
18.06.2020	13	86	3,17	1,93	6,12	10,03	3,74
19.06.2020	9	88	-0,83	3,93	-3,28	0,69	15,47
20.06.2020	14	88	4,17	3,93	16,39	17,36	15,47
21.06.2020	14	90	4,17	5,93	24,72	17,36	35,20
22.06.2020	15	93	5,17	8,93	46,16	26,69	79,80
23.06.2020	10	95	0,17	10,93	1,82	0,03	119,54
24.06.2020	10	88	0,17	3,93	0,66	0,03	15,47
25.06.2020	11	78	1,17	-6,07	-7,08	1,36	36,80
26.06.2020	12	72	2,17	-12,07	-26,14	4,69	145,60
27.06.2020	10	82	0,17	-2,07	-0,34	0,03	4,27
28.06.2020	13	82	3,17	-2,07	-6,54	10,03	4,27
29.06.2020	16	91	6,17	6,93	42,76	38,03	48,07
30.06.2020	4	87	-5,83	2,93	-17,11	34,03	8,60
SUMA	**295**	**2522**			**328,33**	**376,17**	**1379,87**

Na początku obliczamy średnie zmiennej x i y, dla n= 30 obserwacji:

- PM10:

$\bar{x}_x(\text{PM10}) = \frac{2522}{30} = 84{,}07 \qquad \bar{x}_y(\text{PM10}) = \frac{394}{30} = 13{,}13$

- PM2,5:

$\bar{x}_x(\text{PM2,5}) = \frac{2522}{30} = 84{,}07 \qquad \bar{x}_y(\text{PM2,5}) = \frac{295}{30} = 9{,}83$

Obliczono odchylenie standardowe:

- PM10:

$$S_{dx}(\text{PM10}) = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x}_x)^2}{n}} = \sqrt{\frac{1379{,}87}{30}} = 6{,}78$$

$$S_{dy}(\text{PM10}) = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{x}_y)^2}{n}} = \sqrt{\frac{727{,}47}{30}} = 4{,}92$$

- PM2,5:

$\text{S}_{\text{dx}}(\text{PM2,5}) = \sqrt{\frac{1379{,}87}{30}} = 6{,}78 \qquad S_{dy}(\text{PM2,5}) = \sqrt{\frac{376{,}17}{30}} = 3{,}54$

Następnie oszacowano wartość kowariancji:

$$cov\ (x,y)(\text{PM10}) = \frac{\sum(x_i - \bar{x}_x)(y_i - \bar{x}_y)}{n} = \frac{489{,}73}{30} = 16{,}324$$

$$cov\ (x,y)(\text{PM2,5}) = \frac{\sum(x_i - \bar{x}_x)(y_i - \bar{x}_y)}{n} = \frac{328{,}33}{30} = 10{,}944$$

Finalnie obliczono współczynnik korelacji liniowej Pearsona:

$$r_{xy}(\text{PM10}) = \frac{cov(x,y)}{S_{dx} \cdot S_{dy}} = \frac{16{,}324}{6{,}78 * 4{,}92} = 0{,}489$$

$$r_{xy}(\text{PM2{,}5}) = \frac{cov(x,y)}{S_{dx} \cdot S_{dy}} = \frac{10{,}944}{6{,}78 * 3{,}54} = 0{,}456$$

Współczynniki korelacji liniowej Pearsona wyniosły odpowiednio dla relacji PM10 - wilgotność względna: 0,489 i dla relacji PM2,5 - wilgotność względna: 0,456 i posiadają wartość dodatnią. Oznacza to, że wraz ze wzrostem wilgotności mogło wzrastać stężenie PM10 i PM2,5 w powietrzu. Wartość współczynnika korelacji mieści się w przedziale <0,4; 0,7>, zatem powiązanie można określić jako umiarkowaną zależność korelacyjną.

4. Wnioski

Czynniki atmosferyczne, takie jak temperatura powietrza, prędkość wiatru czy wilgotność względna mogą mieć wpływ na poziom stężenia zanieczyszczeń w powietrzu.

Analiza stężenia PM10 i PM2,5 w powietrzu atmosferycznym w pojedynczym punkcie pomiarowym w Białymstoku poza sezonem grzewczym pozwala stwierdzić, że w badanym okresie (czerwiec 2020 r.) i miejscu nie wystąpiły przekroczenia norm krajowych i WHO dla pyłów zawieszonych. Analiza obliczeń statystycznych pozwoliła zauważyć, że występuje umiarkowana zależność korelacyjna pomiędzy stężeniem pyłów zawieszonych PM10 i PM2,5 a wilgotnością względną powietrza, co oznacza, że wilgotność względna jako czynnik atmosferyczny (pogodowy) ma umiarkowanie silny wpływ na stężenie pyłów w powietrzu. Zależność jest dodatnia, zatem im wyższa wilgotność względna, tym wyższe stężenie pyłów w powietrzu atmosferycznym.

Bibliografia:

1. Gaj K. (2016). Powietrze atmosferyczne: jakość, zagrożenia, ochrona: praca zbiorowa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
2. GUS (2014). Ochrona Środowiska 2014, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
3. Juda-Rezler K.(red.) (2016). Pyły drobne w atmosferze. Kompendium wiedzy o zanieczyszczeniu powietrza pyłem zawieszonym w Polsce. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
4. Raport „Krajowy bilans emisji SO2, NOx, CO, NH3, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny". Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Warszawa, 2014.
5. Roczna ocena jakości powietrza w województwie podlaskim. Raport wojewódzki za rok 2018. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Departament Monitoringu Środowiska, Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska w Białymstoku. Białystok, 2019.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2012 poz. 1031 z późn. zm.).

7. Skotak K., Degórska A., Prządka Z. (2015). Ocena zanieczyszczenia powietrza na stacjach monitoringu tła regionalnego w Polsce w roku 2013 w zakresie składu pyłu PM10 i PM2,5 oraz depozycji metali ciężkich i WWA. Państwowy Monitoring Środowiska - Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa.
8. Wijayatunga, P. (2016) A geometric view on Pearson's correlation coefficient and a generalization of it to non-linear dependencies. Ratio Mathematica, Vol. 30, 3-21.
9. Zalakeviciute R., López-Villada J., Rybarczyk Y. (2018) Contrasted Effects of Relative Humidity and Precipitation on Urban PM2.5 Pollution in High Elevation Urban Areas, Sustainability, 10, 2064.
10. Załuska M. (2020) Analiza poziomu PM10 i PM2,5 za pomocą czujników niskokosztowych na terenie zurbanizowanym, w: Poszerzamy horyzonty, vol. 18, cz. II., s. 27-35.

Wykaz stron internetowych:

11. https://airly.eu/map/pl/ (09.09.2020 r.).
12. http://powietrze.gios.gov.pl, (07.09.2020 r.).
13. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment. Document available online: http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide (02.09.2020 r.).

10. PRÓBA POPRAWIENIA PARAMETRÓW EKSPLOATACYJNYCH ZAKŁADÓW GEOTERMALNYCH, POPRZEZ STYMULACJĘ CHEMICZNĄ SYSTEMÓW CHŁONNYCH

Dr hab. Tadeusz Szumiata
Uniwersytet Techniczno-Humanistyczny imienia Kazimierza Pułaskiego w Radomiu
Katedra Fizyki
ul. Jacka Malczewskiego 29, 26-600 Radom.
Email: tszumiata@uthrad.pl

Mgr inż. Jacek Zieliński
Uniwersytet Techniczno-Humanistyczny imienia Kazimierza Pułaskiego w Radomiu
Wydział Mechaniczny
Katedra Fizyki
ul. Jacka Malczewskiego 29, 26-600 Radom.
Email: jzielinski@uthrad.pl

1. Wstęp

Największym problemem technicznym uniemożliwiającym rozwijanie się technologii geotermalnej w Polsce w większym stopniu jest zjawisko kolmatacji otworów chłonnych, polegające na wytrącaniu z zatłaczanej wody do górotworu i osadzaniu różnych związków chemicznych na rurach okładzinowych, filtrach a w szczególności w warstwie złożowej [Biernat i in. 2010, s. 7-12], [Biernat H., Noga B., Kosma Z. 2012, s. 15-20]. Szczególnie jest to istotne w przypadku zakładów geotermalnych pracujących w dublecie geotermalnym, działających na niżu polskim. Z uwagi na wysoką mineralizację wody np. w Pyrzycach 120 g/l, woda nie może być zutylizowana w inny sposób jak tylko zatłoczona do tej samej warstwy wodonośnej. W wyniku schłodzenia wody termalnej, wytrącone produkty blokują wykształcone w piaskowcu kolektory porowe, charakteryzujące się bardzo małą objętością, jak też mało efektywnymi połączeniami hydraulicznymi. Przeważnie porowatość ujmowanych piaskowców nie przekracza 20% [Noga B., Mazur M., Kosma M. 2017 s. 314-319]. Sytuacja taka w dużym stopniu ogranicza a czasami wręcz czyni niemożliwą pod względem technicznym lub nie opłacalną ekonomicznie taką inwestycję. Z uwagi na to wiele ośrodków naukowych pracuje nad metodami przeciwdziałania tym niekorzystnym zjawiskom lub przynajmniej możliwościami poprawienia warunków pracy takich systemów, tak technicznie jak też pod względem ekonomicznym. Jednym ze sposobów poradzenia sobie z tą sytuacją jest wykorzystanie różnych związków chemicznych dawkowanych do instalacji lub też bezpośrednio do otworów chłonnych w celu jego udrożnienia.

2. Materiały i Metody

Do analizy przygotowano płyn termalny pobrany z elektrowni w Pyrzycach. Głównym problemem eksploatacyjnym tej elektrowni jest wysoka mineralizacja płynu geotermalnego- na poziomie 120 g/l. Eksploatacja poprzez wykorzystanie tak nasyconej solanki, przejawia się zmniejszaniem wydajności układu na skutek deponowania się różnych związków w otworze

chłonnym i skałach zbiornikowych, a co za tym idzie zmniejszenie mocy cieplnej zakładu. Sytuacja ta stwarza bardzo duże problemy eksploatacyjne, jak też znacząco podnosi cenę wyprodukowanego ciepła. Prace laboratoryjne prowadzone są w celu znalezienia substancji ograniczającej kolmatację systemów chłonnych jak też regenerację już układów zakolmotowanych. Można przyjąć, że substancje „zasadowe" oraz obojętne nie obniżają pH lub utrzymują go na poziomie około 7.00 w związku z czym nie można ich używać do kondycjonowania płynu geotermalnego. Substancje o charakterze kwaśnym obniżają pH w różnym zakresie, w zależności od rodzaju użytego kwasu. Dodane substancje o charakterze kwaśnym powodują zahamowanie wytrącania się osadów z wody termalnej, jednocześnie rozpuszczając już osady powstałe [materiały z firmy POLGEOL]. Pierwszym etapem zastosowanej metody badawczej było, poprzez badania laboratoryjne określenie parametrów wyjściowych wody termalnej uzyskanej z Geotermii w Pyrzycach. Następnie takie same pomiary zostały wykonane na wodzie zmodyfikowanej poprzez dodanie do niej wytypowanych wcześniej środków kondycjonujących, którymi, w naszym przypadku były substancje o charakterze kwaśnym. Po otrzymaniu wyników, do dalszych badań wytypowano substancje najbardziej obniżające pH. Były to między innymi kwas amidosulfonowy oraz kwas cytrynowy. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabeli 1.

Analizę wpływu wybranych substancji na zdolność deponowania osadów w zmodyfikowanej wodzie termalnej przeprowadzono na płynie geotermalnym uzyskanym z otworu GT-1 w Pyrzycach. Płyn pobrano w ten sposób, żeby w największym stopniu wyeliminować oddziaływanie czynników zewnętrznych, w szczególności kontakt z powietrzem atmosferycznym. Następnie w laboratorium płyn został podzielony na odpowiednią ilość próbek, do których dozowane zostały badane przez nas substancje w różnych proporcjach. Badania były dokonywane w kilku etapach, kolejno dawkując coraz mniej badanej substancji w celu stwierdzenia efektu kondycjonowania płynu geotermalnego. Pierwszym pomiarem było oznaczenie tzw. próby zerowej, w naszym przypadku pH tej próby wynosiło 6,4 [materiały z firmy POLGEOL]. Następnie sporządzono wykresy przedstawiające zależność procentowej zmiany pH od ilości dawkowanej substancji kondycjonującej oraz poddano je analizie. W pracy przedstawiono charakterystyki dwóch kwasów, które w różnym stopniu obniżają pH badanego płynu geotermalnego.

3. Wyniki

Tabela 1. Zestawienie dodanych środków kondycjonujących wodę termalną oraz jej procentowy wpływ na zmianę pH

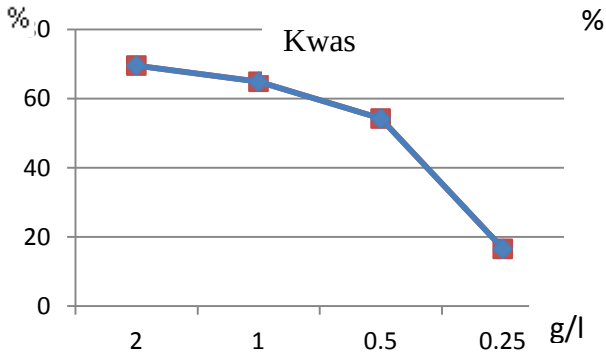
Substancja kondycjonująca	Ilość dodanego środka [g/l]	Zmiana pH po dodaniu środka kondycjonującego [%]
Kwas amidosulfonowy	2	69,53
Kwas amidosulfonowy	1	64,84
Kwas amidosulfonowy	0,5	54,22
Kwas amidosulfonowy	0,25	16,56
Kwas cytrynowy	2	58,75
Kwas cytrynowy	1	50,94
Kwas cytrynowy	0,5	45,94

Źródło: Na podstawie materiałów z firmy POLGEOL.

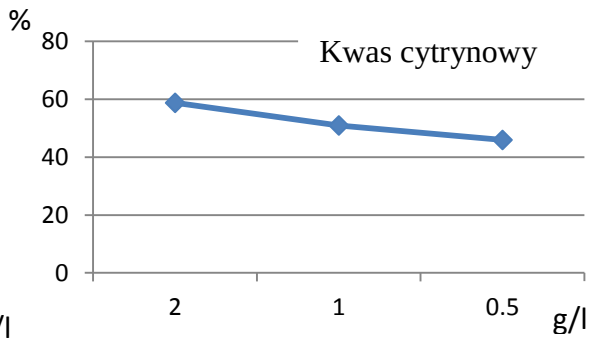
Można przyjąć, że decydującym parametrem określającym przydatność substancji do modyfikacji wody termalnej, jest jej zdolność do obniżania wartości pH. Czym wyższa wartość pH, tym deponowanie osadów jest większe. Jak widać z tabeli 1 największą zdolność do obniżania pH w naszym przypadku, mają następujące substancje: kwas amidosulfonowy w proporcjach 2 g/1l solanki - 69,53 %, kwas amidosulfonowy w proporcji 1 g/1l solanki - 64,84%, w przypadku dalszego obniżania wielkości dawkowanej kwasu amidosulfonowego, jego zdolność do obniżania pH gwałtownie maleje i dla wartości 0,25 g/1l wynosi tylko - 16,56%.W przypadku kwasu cytrynowego wartość obniżonego pH wynosi kolejno w proporcjach 2g/1l solanki – 58,75%, 1g/1l solanki - 50,94%, 0,5g/1l solanki- 45,94%

Powyższe substancje z uwagi na dużą zdolność obniżania wartości pH powinny być poddane dalszym badaniom, mającym na celu znalezienie optymalnej dawki substancji zapobiegającej powstawaniu zjawisku kolmatacji jak też regeneracji zakolmotowanej już warstwy chłonnej.

Wykres 1. Procentowa zmiana pH po dodaniu do wody geotermalnej kwasu amidosulfonowego



Wykres 2. Procentowa zmiana pH po dodaniu do wody geotermalnej kwasu cytrynowego



Źródło: Na podstawie materiałów z firmy POLGEOL.

4. Podsumowanie

Analizując przedstawione wykresy, można przyjąć, że najbardziej pH obniżają silne kwasy takie jak kwas amidosulfonowy i kwas cytrynowy. W przypadku kwasu amidosulfonowego istnieje taka wielkość dawkowania dla której interesująca nas zdolność gwałtownie się zmniejsza i dawkowanie poniżej tej wartości może być ekonomicznie nieopłacalne oraz nieskuteczne. Najbardziej efektywne jest dobranie takiej wielkości dawkowanego kwasu, które pozwoliło by na znalezienie się nam w charakterystycznym punkcie przegięcia krzywej wykresu. W przypadku kwasu cytrynowego potrzebne są dalsze badania dla innych niższych stężeń kwasu, gdyż zmniejszanie dawkowania substancji kondycjonującej powoduje obniżenie pH w niewielkim stopniu. Charakterystyka obniżenia pH w przypadku kwasu cytrynowego schodzi łagodnie w dół i nawet przy mniejszej dawce dozowanego środka kondycjonującego czyli 0,5g/1l solanki jego działanie jest nadal skuteczne, gdyż powoduje obniżenie pH aż o 45,94%.

Dalsze badania powinny polegać na określeniu aspektów ekonomicznych dawkowanych substancji i wyznaczeniu charakterystycznej wielkości ekonomicznej (cena/zysk) dla każdej badanej substancji.

Bibliografia:

1. Biernat H., Kulik S., Noga B., Kosma Z.: Problemy inkrustacji przy zatłaczaniu wykorzystanych wód termalnych. „Modelowanie Inżynierskie” 2010, t. 8, nr 39, s. 7-12.
2. Biernat H., Noga B., Kosma Z.: Eksploatacja wody termalnej przed i po zmianie roli otworu chłonnego na eksploatacyjny na przykładzie Geotermii Stargard Szczeciński „Modelowanie Inżynierskie” 2012, nr 44, s. 15-20.
3. Noga B., Mazur M., Kosma Z.: Analiza wpływu procesów kolmatacyjnych na sprawność wybranej ciepłowni geotermalnej. „Modelowanie Inżynierskie” 2017 nr 65, s 83-89.
4. Materiały uzyskanych z firmy POLGEOL.

11. METODA DEMATEL JAKO NARZĘDZIE UŁATWIAJĄCE DOBÓR TECHNOLOGII FUNDAMENTOWANIA POŚREDNIEGO

Katarzyna Gałek
Politechnika Świętokrzyska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Technologii i Organizacji Budownictwa
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce
Email: galekkatarzyna93@gmail.com

1. Wstęp

Warunki gruntowo-wodne, duże obciążenia przenoszone przez obiekt na grunt oraz ograniczenia urbanistyczne wymagają stosowania fundamentów pośrednich. Fundamenty pośrednie przenoszą obciążenia na podłoże przez pobocznicę, przy tarciu bocznym. W sytuacji wystąpienia słabonośnych gruntów w górnych warstwach niezbędne jest przeniesienie obciążeń od obiektu na warstwy bardziej nośne, zalegające niżej. Badanie gruntu powinno poprzedzić wybór stosowanego fundamentu. W tym celu wykonuje się wiercenia, które pozwalają określić uwarstwienie gruntów oraz sondowanie, umożliwiające określenie cech badanych gruntów. Przeprowadzone badania pozwalają ustalić przekrój geotechniczny oraz parametry poszczególnych warstw, potrzebne do wyznaczenia oporów gruntu dla projektowanego fundamentu(Drozd, 2013). Do fundamentów pośrednich zaliczamy:

Studnie opuszczane. Studnie zapuszczane są w grunt. Wykonywane są studnie betonowe oraz żelbetowe, najczęściej prefabrykowane. Fundamenty studniowe można stosować we wszystkich rodzajach gruntów oraz przy wysokim poziomie zwierciadła wody. Konstrukcja spełnia wymagania zabudowy plombowej. Studnia ma cylindryczny kształt i nie posiada dna. Spód zakończony jest nożem, który umożliwia zagłębianie elementu w gruncie, wykorzystując ciężar konstrukcji. Studnię można zagłębiać do warstwy nośnej bez wykonywania otwartego wykopu. W miarę zagłębiania studni z jej wnętrza wybierany jest urobek, a konstrukcja opuszcza się pod własnym ciężarem. Dla tego typu sposobu opuszczania wymagany jest niezbyt nawodniony grunt. Tereny nawodnione wymagają dociążenia studni specjalnymi obciążnikami. Grunt wybierany jest z wnętrza metodą bagrowania. W miarę zagłębiania elementów, można nadbudowywać kolejne części studni dokładając prefabrykowane części. Możliwe jest również opuszczanie studni z użyciem powłok poślizgowych. Powłoki wykonane np. z żywicy epoksydowej nakłada się na powierzchnię wewnętrzną ścian. Ostatnim etapem realizacji fundamentu studniowego jest zabetonowanie dna i ewentualne wypompowanie wody po stwardnieniu betonu. W gruntach nawodnionych stosowana jest metoda betonowania podwodnego contractor. Ograniczeniem dla stosowania fundamentów studniowych jest obecność w bliskim sąsiedztwie studni obiektów, o posadowieniu płytszym niż projektowanego elementu (naruszenie struktury gruntu w wyniku wybierania z wnętrza fundamentu niekorzystnie wpływa na istniejącą zabudowę)(Cwielong, 2010; Drozd, 2013).

Pale. Pale przekazują obciążenia na głębokie warstwy zalegających gruntów (nawet do 60m). Mogą przenosić bardzo duże obciążenia, nawet nakładane przez wielkogabarytowe obiekty. Pale można stosować w przypadku występowania wysoko położonego zwierciadła wody gruntowej, wyjątkowo niekorzystnych gruntów, zjawisk kurzawkowych i krasowych oraz ograniczonego miejsca na wykonanie fundamentów. Fundamenty palowe nadają się do wzmacniania istniejących już fundamentów. Technologie wykonywania pali uwzględniają wykonanie fundamentu w gruncie z usunięciem jego części i wprowadzeniem w jego miejsce np. betonu oraz nie potrzebują usunięcia gruntu – po wprowadzeniu pala grunt zagęszcza się. Istnieje wiele rodzajów pali. Najprostszy podział wyznacza średnicę pali: do 15 cm pale małośrednicowe (tzw. mikropale, np. mikropale iniekcyjne), o średnicy normalnej – do 60 cm (pale Franki) oraz wielkośrednicowe – powyżej 60 cm (pale CFA) (Szruba, 2016; Sobotka, 2009; Kłosiński, 2011; Drozd, 2013).

Ściany szczelinowe i barety. Ściany szczelinowe i barety wykonywane są jako fundamenty dla mostów, wieżowców (barety), obiektów w zabudowie plombowej i o ograniczonym placu prowadzenia robót, a także jako fundamenty tuneli. Technologia wykonywania polega na wytyczeniu murków prowadzących, które wyznaczą koparce chwytakowej szerokość ściany. Po wykonaniu wykopu na jego dnie umieszczane są elementy rozdzielcze oraz zbrojenie. Betonowanie przeprowadzane jest w zawiesinie iłowej, którą wypełniony jest wykop. Zawiesina przytrzymuje cząsteczki gruntu, zapobiegając osuwanie się ich do dna wykopu. Barety wykonywane są do większych głębokości niż ściany szczelinowe (nawet do 150 m) oraz przenoszą większe niż ściany obciążenia(Drozd, 2013).

Kesony. Kesony są skrzyniami o szczelnych ścianach i otwartym dnie. Dolne krawędzie kesonu podobnie jak w przypadku studni opuszczanej wyposażone są w nóż, ułatwiający zagłębienie elementu w gruncie. Do wnętrza kesonu doprowadzane jest sprężone powietrze, o ciśnieniu tak wysokim, żeby mogło wypierać wodę z wnętrza skrzyni i umożliwić w niej pracę robotników. Fundamenty kesonowe stosowane są w przypadku wystąpienia dużych obciążeń skupionych punktowo (mosty), w miejscach gdzie niemożliwe jest zastosowanie studni, ze względu na obecność w gruncie dużych głazów lub starych fundamentów, w bliskim sąsiedztwie istniejących budowli oraz przy dużym napływie wody, uniemożliwiającym odpompowanie jej z wnętrza wykopu(Drozd, 2013).

2. Metody

Wybór optymalnego sposobu fundamentowania pośredniego jest procesem skomplikowanym. Narzędzie wielokryterialnego wspomagania procesu decyzyjnego w szybki i prosty sposób ułatwiają podjęcie decyzji, minimalizując ryzyko podjęcia niekorzystnej decyzji. Skutki niekorzystnego wyboru możliwe są do ocenienia dopiero po dokonaniu decyzji, dlatego niezwykle pomocnym narzędziem okazują się być metody wielokryterialnego wspomagania procesu decyzyjnego.

Metoda DEMATEL należy do grupy metod wspomagania procesu decyzyjnego. Pierwsze założenie metody obejmuje identyfikację związków przyczynowo skutkowy, występujących w złożonych zagadnieniach podejmowania decyzji. Metodologia DEMATELa polega na porównywaniu parami rozpatrywanych przypadków. Porównania oparte są na wpływie poszczególnych elementów na siebie. Wynikiem porównań jest uzyskanie macierzy bezpośredniego wpływu. Ocena intensywności wpływu dokonywana jest w oparciu o skalę

złożoną z ocen od 0 do N. W niniejszej pracy zastosowano skalę o N=3. Skala uwzględnia następujące zależności:

a. 0 – brak wpływu,
b. 1 – niewielki wpływ,
c. 2 – duży wpływ,
d. 3 – maksymalny wpływ.

Kolejne etapy metody wykorzystują rachunek macierzowy. W oparciu o ukazującą zależności macierz bezpośredniego wpływu generowana jest macierz wpływu całkowitego, operacja uwzględnia normalizację pierwszej macierzy. Macierz całkowitego wpływu jest obrazem relacji między przypadkami na jej podstawie tworzona jest mapa zależności przyczynowo-skutkowych(Dytczak, 2011; Trzaskalik, 2014; Nermend, 2017).

3. Wyniki

Ocena zależności między przypadkami (technologiami fundamentowania pośredniego) wymagała ustalenia kryteriów. Na potrzeby analizy wybrano kryteria uwzględniające wpływ na środowisko, ekonomię wykonania oraz warunki konstrukcyjne. Kryterium uwzględniające wpływ na środowisko dotyczyło uciążliwości robót, powstających drgań oraz zagrożenia hałasem. Jako warunki konstrukcyjne wzięto pod uwagę możliwą do uzyskania nośność konstrukcji oraz głębokość posadowienia. Jako przypadki wybrano: studnie opuszczane, pale (reprezentowane przez pale Franki), barety oraz kesony. Rozwiązania technologiczne oznaczono kolejno jako: P1 – studnie opuszczane, P2 – pale Franki, P3 – barety, P4 – kesony.

Po rozpoznaniu i wybraniu rozwiązań technologicznych posadowień pośrednich sporządzono macierze wpływu bezpośredniego, obrazujące relacje między czynnikami. Macierze przedstawiono poniżej.

$$B_1=\begin{bmatrix}0 & 1 & 2 & 2\\ 2 & 0 & 1 & 1\\ 2 & 3 & 0 & 0\\ 2 & 3 & 1 & 0\end{bmatrix}$$

B_1 - macierz wpływu bezpośredniego w kategorii koszt.

$$B_2=\begin{bmatrix}0 & 1 & 3 & 2\\ 3 & 0 & 3 & 2\\ 3 & 0 & 0 & 2\\ 3 & 0 & 2 & 0\end{bmatrix}$$

B_2 - macierz wpływu bezpośredniego dla uciążliwości robót.

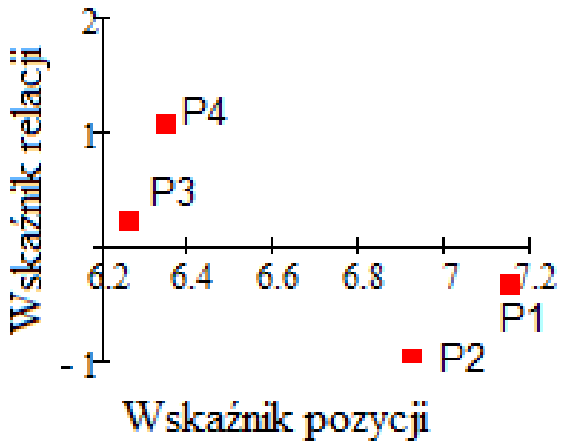
$$B_3=\begin{bmatrix}0 & 1 & 3 & 3\\ 2 & 0 & 3 & 3\\ 2 & 0 & 0 & 3\\ 2 & 0 & 3 & 0\end{bmatrix}$$

B_3 - macierz wpływu bezpośredniego dla nośności.

$$B_4=\begin{bmatrix}0 & 1 & 3 & 2\\ 1 & 0 & 3 & 2\\ 3 & 1 & 0 & 2\\ 2 & 1 & 3 & 0\end{bmatrix}$$

B_4 - macierz wpływu bezpośredniego dla głębokości posadowienia.

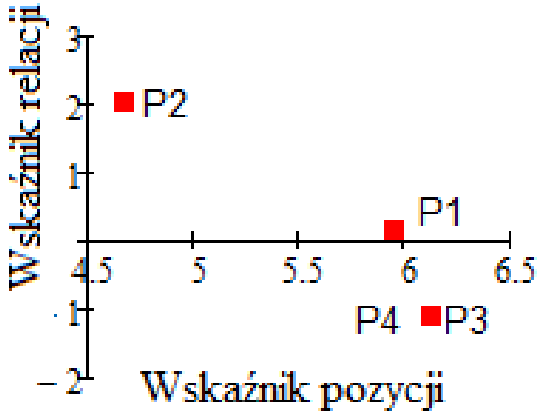
Wykresy DEMATEL umożliwiają wskazanie zależności między kryteriami a rozwiązaniami technologicznymi fundamentów pośrednich, które obrazowane są w postaci map zależności. Uzyskane w przeprowadzonej analizie mapy zależności przedstawiono na rysunkach 1-4. Przeprowadzona analiza pozwala określić, że w kategorii kosztów (Rys.1.) dominują rozwiązania: P1 – studnia opuszczana oraz P2 – pale Franki. Pozostałe dwa rozwiązania wymagały większych nakładów pieniężnych. Mapa zależności przedstawiająca uciążliwość prowadzonych prac dla środowiska (Rys.2.) wskazuję metodę pali Franki, jako najbardziej uciążliwą, ponieważ P2 znajduje się w lewym górnym rogu wykresu. Pozostałe rozwiązania można określić jako mało uciążliwe. Z mapy zależności dla nośności(Rys.3.) wynika, że największą nośność otrzymują: P3 – bareta oraz P4 – keson. Najmniej nośne są pale Franki. Ostatnia mapaobrazuje zależności dla głębokości posadowienia (Rys.4.). Interpretując mapę można zauważyć, że P3 – bareta może być projektowana do najwyższych głębokości spośród podanych przypadków.



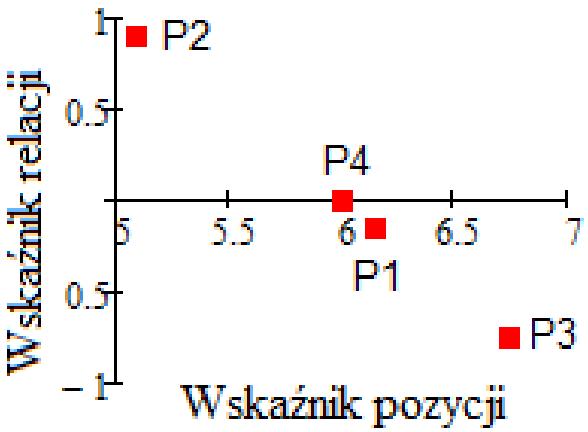
Rysunek 1. Mapa zależności dla kosztów



Rysunek 2. Mapa zależności uciążliwości robót



Rysunek 3. Mapa zależności dla nośności



Rysunek 4. Mapa zależności dla głębokości posadowienia

4. Wnioski

- Metoda Dematel pozwala na wybranie najkorzystniejszego rozwiązania rozpatrywanego w kategorii kryterium.
- Dematel nie pozwala na przedstawienie wszystkich kryteriów na jednej mapie.
- Analiza wyodrębniła najkorzystniejsze rozwiązania. Najtańszymi rozwiązaniami są pale Franki i studnia opuszczana. Pale Franki są uciążliwe dla środowiska, wywołują drgania i hałas. Najbardziej nośne rozwiązania to: keson i bareta. Bareta może osiągnąć największą głębokość spośród analizowanych rozwiązań.
- Po zsumowaniu wszystkich otrzymanych punktów, pale Franki uzyskały najniższe noty w oparciu o przyznane kryteria – są najmniej korzystnym rozwiązaniem. Najwięcej punktów uzyskały studnie opuszczane – rozwiązanie optymalne.

Bibliografia:

1. Cwielong M., Ziemski A., Technologia studni opuszczanych w terenie zabudowanym, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, 2010, 4, 40-42.
2. Drozd W., Posadowienie pośrednie obiektów budowlanych, Przegląd Budowlany, 2013, 7-8, 47-51.
3. Dytczak, M., Ginda, G., Wojtkiewicz, T. Analiza związków przyczynowo-skutkowych w awarii konstrukcji przy użyciu metody DEMATEL. T. 2. XXV Konferencja Naukowo-Techniczna Awarie Budowlane 2011: zapobieganie, diagnostyka, naprawy, rekonstrukcje. Szczecin - Międzyzdroje 24-27.05, 2011.(pp. 419-426).Szczecin: WydawnictwoUczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, 2011.
4. Kłosiński B., Mikropale- stan techniki i perspektywy, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, 3, 72-76, 2011.
5. Nermend K., Metody analizy wielokryterialnej i wielowymiarowej we wspomaganiu decyzji, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2017
6. Sobotka A., Pająk M., Rozwój technologii palowania i problem ich wyboru, Przegląd Budowlany, 2, 40-49, 2009.
7. Szruba M., Pale i mikropale w budownictwie, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, 4, 32-43, 2016.
8. Trzaskalik, T. Wielokryterialne wspomaganie decyzji. Przegląd metod i zastosowań, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Organizacja i Zarządzanie, 2014.

12. NANOKRYSTALICZNE WIELOWARSTWOWE POWŁOKI OSADZANE METODĄ ALD NA SOCZEWKI OKULAROWE

Adam Gorol, Adam Grala, Jakub Krężel, Patryk Mielniczek, Paweł Podsiedlik, Łukasz Zyg, Aleksandra Drygała, Magdalena Szindler
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Studenckie Koło Naukowe LabTech
ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice
Email: adamgor721@student.polsl.pl

1. Wstęp

Niemal każdy człowiek w okresach swojego życia (jedni później, drudzy szybciej), potrzebuje korekcji wady wzroku związanej z wykonywania określonych czynności. Jest to problem niezmiernie ważny, ponieważ słaby wzrok negatywnie wpływa na jakość życia. Pogarszające się widzenie utrudnia wykonywanie codziennych czynności – zarówno w domu, jak i w pracy. Jednym ze sposobów poprawy ostrości widzenia jest stosowanie soczewek okularowych [1-8].

Pierwsze źródła historyczne, które dotyczą okularów pochodzą ze starożytności. Wykonane ze szkła miały na celu poprawić ostrość zmysłu wzroku. Rozwijająca się technologia w okulistyce, nowe materiały oraz dokładniejsza obróbka umożliwiła otrzymanie soczewek okularowych z materiałów organicznych. Otrzymano dzięki temu soczewki o mniejszej masie i grubości w porównaniu z soczewkami wytworzonymi z materiałów mineralnych. Współczesna medycyna jest w stanie wyróżnić szereg wad wzroku, których leczenie następuje przy pomocy odpowiednio dobranych soczewek okularowych [9-12]:

- *Dalekowzroczność* (nadwzroczność) jest to wada wzroku, której objawem jest niewyraźne widzenie znacznie oddalonych obiektów z jednoczesnym rozmyciem obiektów znajdujących się w bliskiej odległości od gałki ocznej. Leczenie dalekowzroczności polega na korekcji sferycznymi soczewkami kontaktowymi lub okularami o mocach dodatnich z soczewkami wypukłymi, skupiającymi.
- *Krótkowzroczność* to wada wzroku, której objawem jest niewyraźne widzenie obiektów znajdujących się w oddali. W odróżnieniu od dalekowzroczności, obraz nie rozmywa się na bliskich odległościach. Leczenie krótkowzroczności polega na korekcji wklęsło-wypukłymi oraz rozpraszającymi soczewkami kontaktowymi sferycznymi lub okularami o mocach ujemnych z soczewkami wklęsłymi, rozpraszającymi wiązkę światła.
- *Astygmatyzm* powoduje nieostre widzenie oraz kontury przedmiotów, które wydają się być zniekształcone. Osoba z astygmatyzmem posiada problem z postrzeganiem płaszczyzn, wyczuciem przestrzeni, a linie proste widzi zakrzywione. Astygmatyzm koryguje się soczewkami cylindrycznymi, które posiadają cylindryczną krzywiznę łamiącą lub soczewkami sferyczno-cylindrycznymi.
- Akomodacja oka (nastawność oka) to proces polegający na niedokładnym dostosowaniu kształtu soczewki oka do obiektu znajdującym się w różnych

odległościach od gałki ocznej. Leczenie nastawności oka polega na korekcji soczewkami okularowymi jednoogniskowymi, dwuogniskowymi albo progresywnymi.

- *Daltonizm* (ślepota barw) – wada wzroku, której objawem jest nieprawidłowe rozpoznawanie kolorów. Daltonizmu wrodzonego nie da się wyleczyć, ale można go skorygować soczewkami posiadającymi powłoki z odpowiednimi filtrami, które ograniczają długość fali danego koloru.

Obecnie do produkcji soczewek okularowych stosowane są trzy rodzaje materiałów o podłożu: mineralne, organiczne oraz poliwęglanowe. Soczewki o podłożu mineralnym ze szkła naturalnego, wykorzystywane są w optyce od wieków. Posiadają bardzo dobre właściwości mechaniczne, takie jak odporność na tarcie czy powstawanie zarysowań. Wadą ich jest duża waga co w razie ich upuszczenie może spowodować roztrzaskanie się na drobne, ostre kawałki. Trudna obróbka oraz konieczność stosowania pełnych oprawek sprawia, że w dzisiejszych czasach, soczewki mineralne wypierane są na rzecz pozostałych, wykorzystywanych podłoży w optyce. Soczewki organiczne wykonane są z tworzyw sztucznych. Ich główną zaletą jest niska waga oraz wysoka wytrzymałość na stłuczenia. Dzisiejsza nowoczesna technologia sprawiła, że soczewki te nie różnią się właściwościami optycznymi od soczewek mineralnych. Jest to spowodowane możliwością nakładania rozmaitych powłok zmieniających właściwości optyczne soczewki oraz inne parametry użytkowe pozwalające używać ich w każdym środowisku, takim jak: sport, jazda samochodem lub wykonując prace spawalnicze. Soczewki te są bardziej miękkie niż szklane i łatwiej ulegają zarysowaniom, co można zniwelować powłokami utwardzającymi. W odróżnieniu od soczewek o podłożu szklanym, można stosować je we wszystkich rodzajach oprawek okularów. Ostatnim rodzajem są soczewki z poliwęglanu. Charakteryzują się niską wagą oraz wysoką twardością. Posiadają dużą wytrzymałość na uszkodzenia mechaniczne, przez co bardzo dobrze sprawdzają się u osób aktywnych uprawiających różnorakie sporty. Podwyższony współczynnik załamania światła sprawia, że są cieńsze i bardziej elastyczne od soczewek o niższym współczynniku. Polecane są szczególnie dla osób posiadających duże wady wzroku. Podobnie jak w soczewkach organicznych, można je stosować do wszystkich typów oprawek okularów [11-17].

W dzisiejszych czasach standardem jest uszlachetnienie powierzchni soczewek okularowych (mineralnych i organicznych) powłokami różnego typu. Soczewki okularowe z dodatkowymi powłokami uszlachetniającymi naniesionymi na powierzchnię mogą spełniać funkcje pomocnicze dla użytkownika i posiadają charakterystyczne właściwości. Powłoki te mają na celu zredukowanie m. in.: odbicia światła od soczewek, zwiększenie odporności na zarysowanie, nadanie im własności hydrofobowych, oleofobowych, antystatycznych. Pełnią również funkcje ochronną np. przed promieniowaniem UV, wysokoenergetycznym światłem widzialnym (światłem niebieskim) czy stłuczeniem co w konsekwencji poprawia jakość i komfort ich użytkowania. Do najpopularniejszych warstw optycznych stosowanych w okulistyce należą: SiO_2, a-SiN_x:H, TiO_2, a-Si:C:H, ZnS, Ta_2O_5, Sn_xO_x, SiN_x, MgF_2, Al_2O_3, ZnO.

Do najczęściej stosowanych metod osadzania cienkich warstw optycznych należą metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD), chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) oraz atomowe osadzanie warstw (ALD).

Metoda fizycznego osadzania z fazy gazowej (z ang. Physical Vapour Deposition) polega na wytworzenia warstwy na podłożu, poprzez odparowanie jednolitego materiału źródłowego podgrzanego do wysokiej temperatury w próżni. W postaci gazowej osiada on na soczewce tworząc równomiernie rozłożoną warstwę. Pierwsze urządzenia umożliwiające wykonanie powłoki tą metodą wykorzystywały grzanie oporowe, które było proste w budowie, lecz mało wydajne w porównaniu z pobieraną energią. Rozwój technologii spowodował powstawanie nowych sposobów ogrzewania materiałów, dających większe możliwości i większą wydajność urządzeń grzewczych takich jak grzanie elektronowe czy grzanie za pomocą lasera. Technika PVD bardzo dobrze spisuje się przy osadzaniu powłok metalicznych oraz nie tlenkowych. W przypadku drugiego wariantu do próżni wprowadzany jest gaz reaktywny, mieszający się z odparowanym pierwiastkiem i osadzający się na powierzchni. Problematyczne w metodzie fizycznej jest stworzenie powłoki niemetalicznej, poprzez niewielką wydajność grzewczą lub bardzo wysokich temperatur sublimacji pierwiastków. Jednym z powodów, dla którego opracowano inne metody osadzania warstw, jest problem przyczepności powłoki do podłoża. Rozwiązanie tego ograniczenia jest osadzanie warstwy na wstępnie nagrzany element [13].

Z kolei wytwarzanie warstw metodą CVD (ang. Chemical Vapour Deposition) polega na osadzaniu powłoki na tworzywie poprzez reakcje chemiczne zachodzące w fazie gazowej. Jest to kontynuacja procesu kształtowania cieplno - chemicznego w środowisku gazowym. Proces ten polega na zachodzeniu reakcji zarówno z otoczenia, w którym znajduje się element, na który nakładana jest powłoka, jak i podłoża. Ten sposób osadzania powłok wykorzystuje się głównie dla pokrywanych elementów, które muszą być trwałe na zjawiska ścierania oraz korozji. Głównie wykorzystuje się w tym celu węgliki, azotki, węgloazotki oraz tlenki metali. Proces grzewczy zachodzi w ciśnieniu atmosferycznym poprzez piece oporowe. Gazami reaktywnymi mieszającymi się w szczelnej komorze urządzenia są gazy (amoniak oraz metan), będące medium azotu lub węgla. Stosowany jest również wodór, posiadający własności silnie redukujące lub azot, będący obojętnym nośnikiem gazu. Najważniejszymi cechami wpływającymi na dobre rezultaty osadzania powłok jest wysoka temperatura, w której musi przebiegać proces oraz skład chemiczny. Zaletami chemicznego osadzania fazy gazowej jest bardzo dobra przyczepność powłoki do podłoża i duża wytrzymałość mechaniczna naniesionej powłoki. Problemem natomiast jest niska wydajność urządzenia, duży pobór energii jak i trudna do osiągnięcia wysoka temperatura, w której przebiega reakcja. Najistotniejszym problemem jest nierównomierne osadzanie się powłoki, która wymaga obróbki mechanicznej [13,14].

Osadzanie warstw atomowych jest procesem alternatywnym dla metody CVD szczególnie przy wytwarzaniu wielowarstwowych powłok na obiekcie 3D. W reaktorze ALD warstwy mogą powstawać na skutek reakcji syntezy, pojedynczej lub podwójnej wymiany chemicznej, w zależności od rodzaju zastosowanych prekursorów. Metoda ALD wyróżnia się cyklicznym wykorzystaniem naprzemiennie dostarczanych prekursorów w postaci tzw. pulsów, pomiędzy którymi następuje płukanie komory gazem obojętnym. Oznacza to, że w danym czasie w komorze roboczej znajduje się tylko jeden prekursor. Dzięki zastosowaniu prekursorów silnie reaktywnych, które natychmiast reagują z podłożem tworząc monowarstwę i nie dopuszczają do dalszej reakcji, każdy cykl powoduje wzrost grubości warstwy o ściśle określoną wartość. Zalety metody ALD: nakładanie powłok na

niejednorodnym, porowatym kształcie przedmiotu oraz powierzchni, wysoka dokładność grubości, mała chropowatość nałożonej powierzchni, jednorodność, sekwencyjność, niskie naprężenia wewnętrzne, możliwość osadzania w niskich temperaturach, niewymagana dodatkowa energia np. źródło jonów. Wyjątkową zaletą metody ALD jest możliwość równomiernego pokrywania złożonych geometrycznie powierzchni. [15-18].

W dzisiejszych czasach wspomaganie komputerowe w projektowaniu i doborze elementów, a w dalszej kolejności powstanie programu eksperckiego, staje się standardem. Komputerowo wspomagane działania inżynierskie umożliwiają generowanie oszczędności czasu, pracy i kosztów ogólno-produkcyjnych [19-22].

2. Materiały i metody

Program ekspercki wykonano w formie strony internetowej do zaprojektowania której wykorzystano darmowy portal z domeną cba.pl. Program ekspercki posłużył do skomponowania wielowarstwowej powłoki optycznej na soczewki szklane. Wielowarstwową powłokę $Al_2O_3/TiO_2/ZnO$ osadzono metodą atomowego osadzania warstw przy użyciu systemu R-200 firmy Picosun. Wykorzystano odpowiednio prekursory: trimetyloglin, czterochlorek tytanu oraz dietylocynk. Jako reagent wykorzystano wodę dejonizowaną.

Badania morfologii powierzchni wybranych warstw wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss. Napięcie przyspieszające wynosiło 3÷25 kV, a maksymalne powiększenie 300000x. Do uzyskania obrazów topografii powierzchni wykorzystano detekcję elektronów wtórnych (Secondary Electrons – SE). W celu określenia charakterystyki własności optycznych cienkich warstw wykonano badania współczynnika transmisji światła przy użyciu spektrofotometru Evolution 220 firmy Thermo Scientific. Badania wykonano w zakresie długości fali 300÷800 nm.

3. Wyniki

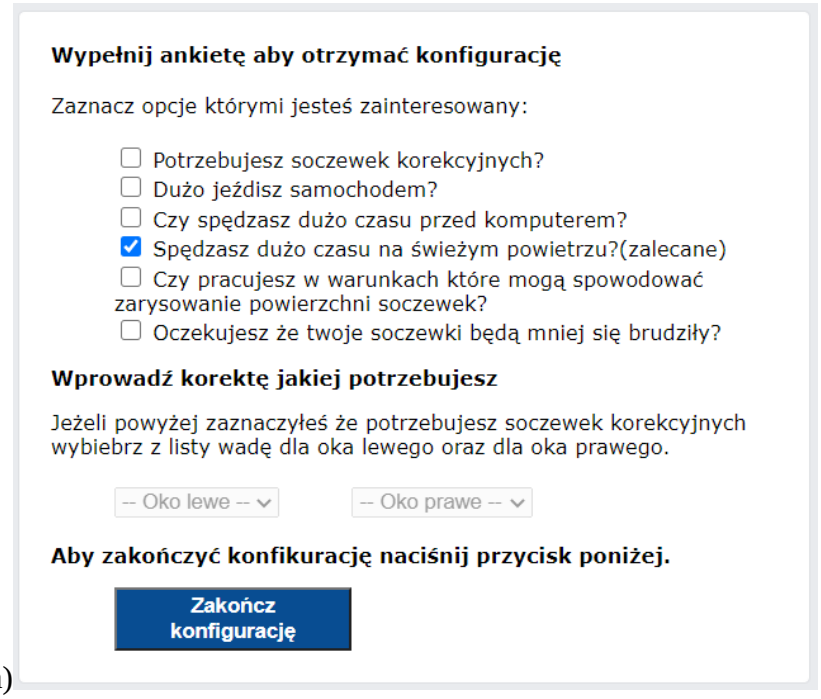
Modelowanie własności optycznych i formuła programu eksperckiego wykonano w oparciu o dane przemysłowe. Ponadto dokonano konsultacji z przedstawicielem przemysłu na temat uzyskanych wyników i perspektyw praktycznego wykorzystania soczewek okularowych z proponowanymi powłokami. Program ekspercki zrealizowano w formie strony internetowej. Ankieta składa się z kilku pytań, dotyczących preferencji klienta, co do zastosowania oraz właściwości soczewek okularowych. Użytkownik odpowiada na pytania, wybierając konkretne opcje (Rys. 1). Odpowiedź na każde pytanie skutkuje wyświetleniem wyniku. Wynik ten jest optymalnym rozwiązaniem, czyli powłoką, która najbardziej spełnia wymagania klienta.

Zaprezentowany program ekspercki posiada wiele możliwości rozbudowy, głównie ze względu na wygodę obsługi i rzetelność otrzymanych wyników. Rozwój strony internetowej obejmuje m.in. poszerzenie bazy pytań, w taki sposób, aby użytkownik mógł, jak najbardziej precyzyjnie wyrazić swoje predyspozycje dotyczące właściwości soczewek. Istotną rzeczą jest także interfejs graficzny. Docelowo, program ma być intuicyjny, czytelny, wygodny, tak aby klient mógł szybko i sprawnie otrzymać odpowiedź w zakresie tego jakie soczewki są dla niego najodpowiedniejsze.

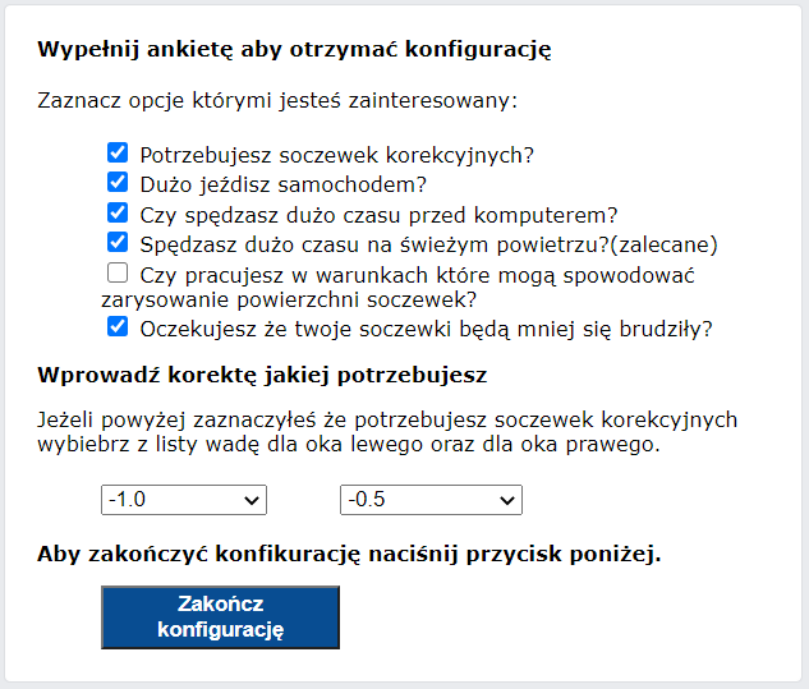
Dobieranie odpowiedniej powłoki spełniającej określone właściwości w danych warunkach wymaga specjalistycznej wiedzy z zakresu optyki:

- wyznaczenia współczynnika załamania światła,
- znajomości związków chemicznych używanych w optyce oraz wiedza na temat ich własności,
- wzorów fizycznych określających grubość powłok.

a)



b)



Rysunek 1. Przykładowa konfiguracja systemu

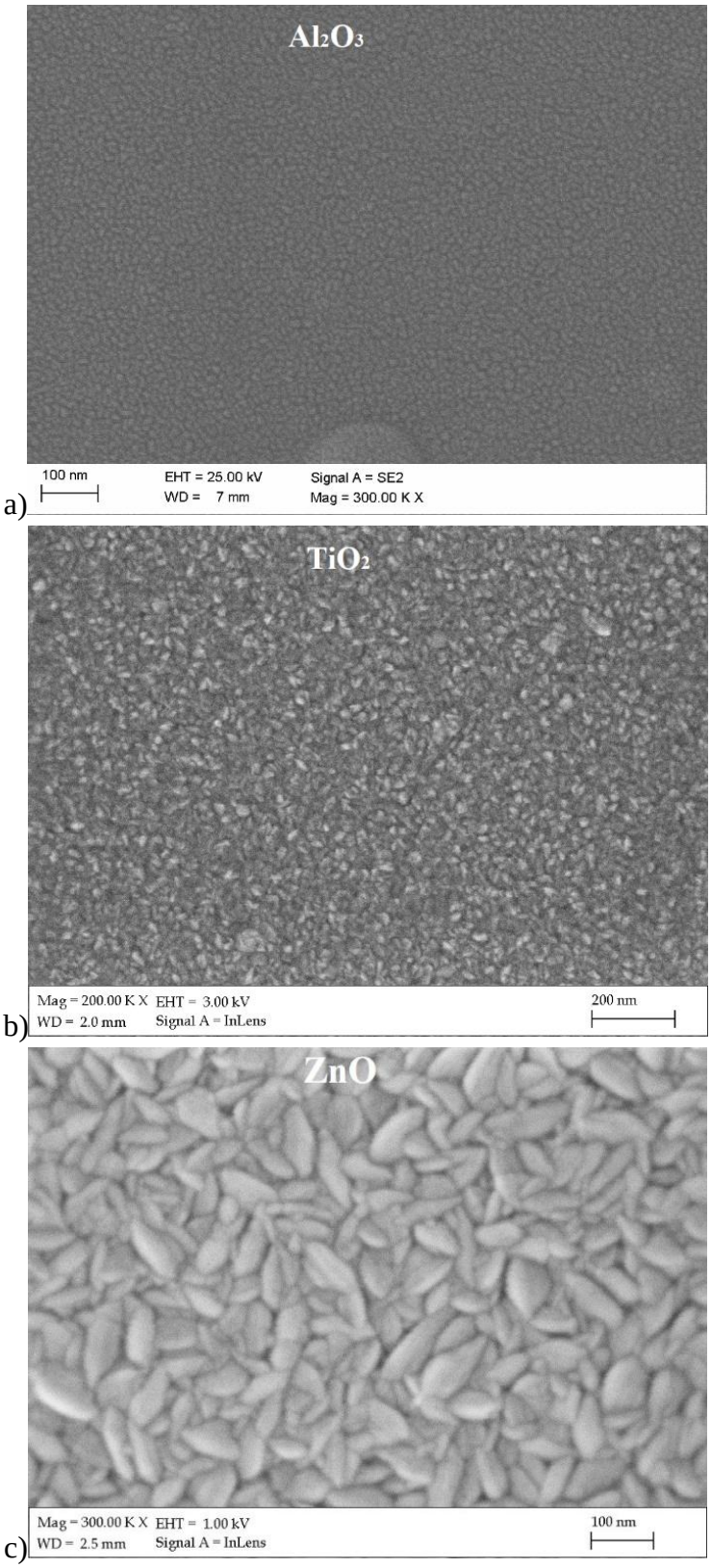
Na podstawie programu eksperckiego opracowano wielowarstwową powłokę o następującej kompozycji przedstawionej na rysunku 2. Taka kompozycja nadaje soczewce uniwersalność i dobrą jakość wystarczającą w codziennych warunkach użytkowania. Dla uproszczenia projektu wybrano najpowszechniej stosowane związki chemiczne stosowane do

uszlachetnienia soczewek okularowych. Tlenek aluminium (Al_2O_3) posiada własności utwardzające soczewkę. Naniesienie powłoki wykonanej z tego związku chemicznego, nadaje soczewce efekt lustra, dzięki czemu znajduje zastosowanie w produkcji szkieł przeciwsłonecznych oraz sportowych. Współczynnik załamania tej warstwy wynosi 1,65. Tlenek tytanu (TiO_2) jest to powłoka nadająca czystość soczewce, poprzez własności samoczyszczące. Związek charakteryzuje się także absorbcją promieni UV oraz posiada własności antyrefleksyjne w zakresie fal widzialnych. Jej wadą jest wysoki współczynnik załamania światła sięgający 2,25. Tlenek cynku (ZnO) jest to związek chemiczny cieszący się dużym zainteresowaniem w optoelektronice, dzięki parametrom charakteryzujących półprzewodnik. Posiada również cechy hydrofobowe, a jego charakterystyczny współczynnik załamania wynosi 2.



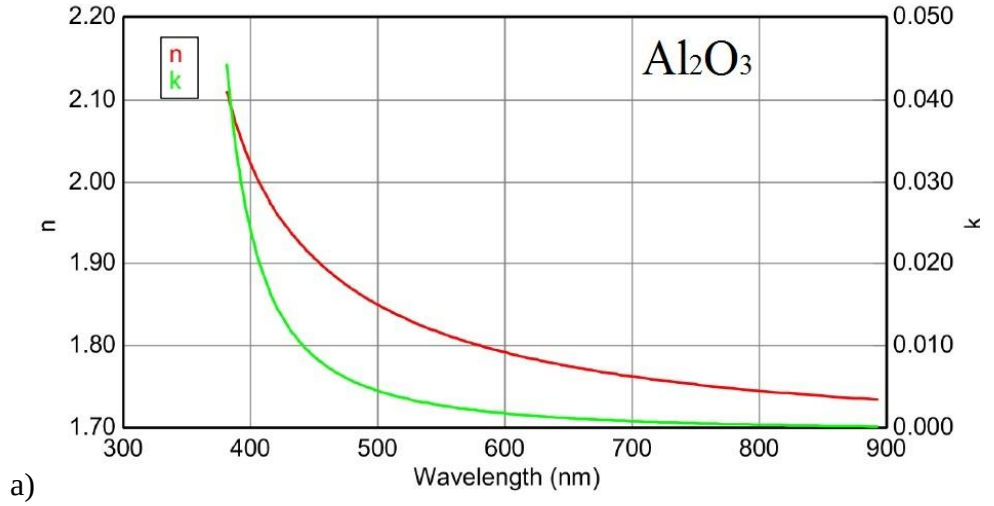
Rysunek 2. Kompozycja wielowarstwowej powłoki na soczewce okularowej

Do nakładania zaprojektowanych komputerowo warstw wykorzystano reaktor ALD R-200 firmy Picosun, który znajduje się w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Poszczególne osadzone warstwy powłoki zostały zbadane przy pomocy mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35. Odznaczały się one równomierną i ciągłą powierzchnią. Nie zarejestrowano widocznych zanieczyszczeń, pęknięć ani rozwarstwień (Rys. 3).

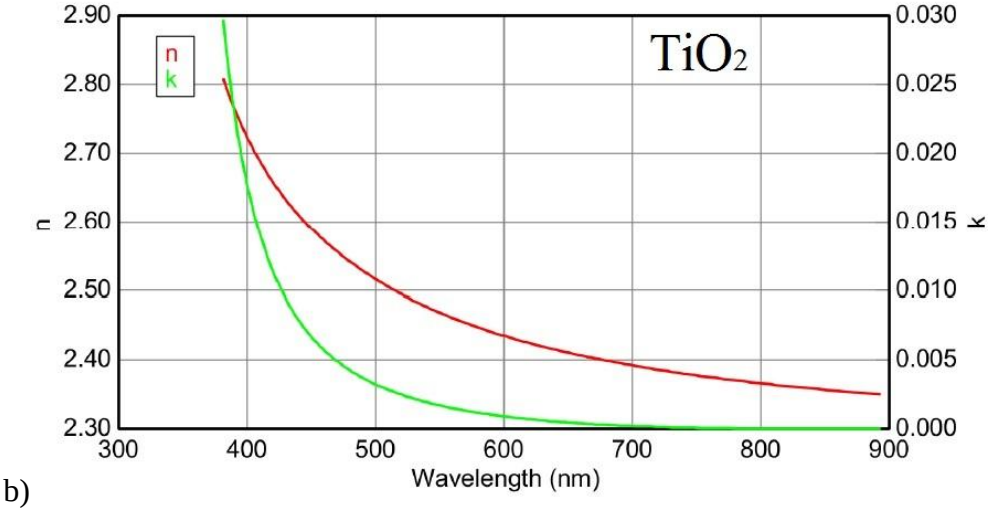


Rysunek 3. Obrazy SEM topografii powierzchni osadzonych poszczególnych warstw składowych opracowanej powłoki optycznej

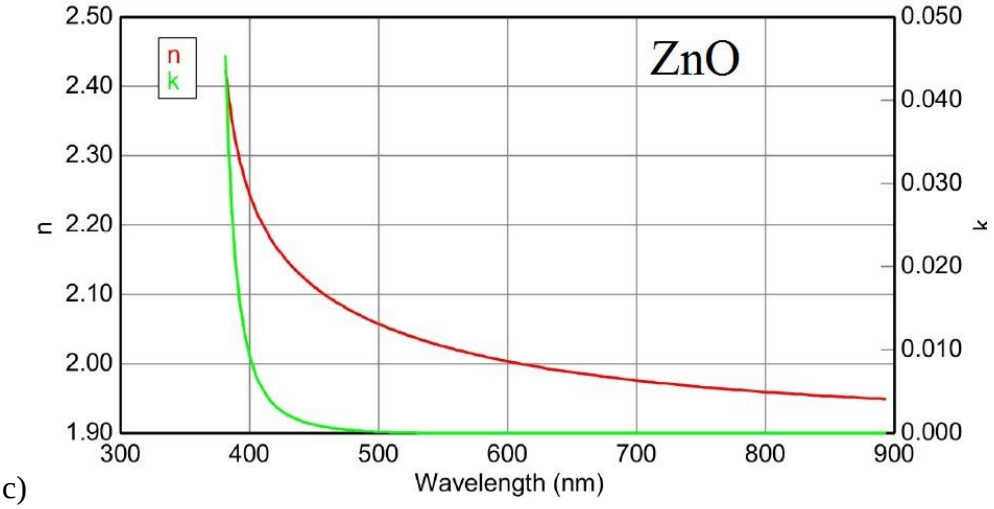
Korzystając z elipsometrii spektroskopowej wyznaczono współczynniki załamania oraz ekstynkcji. Dzięki nim, możliwe było dobranie optymalnej grubości poszczególnych warstw powłoki (Rys.4).



a)



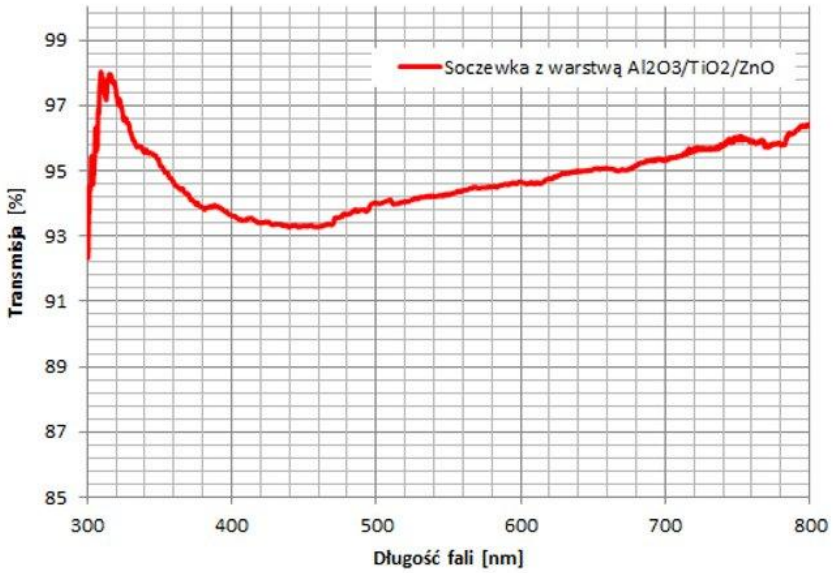
b)



c)

Rysunek 4. Wyznaczone współczynniki załamania i ekstynkcji światła poszczególnych warstw

Weryfikację wyników próby dokonano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS. Uzyskana przepuszczalność światła przekraczała 90% (Rys.5).



Rysunek 5. Wykres przepuszczalności światła przeprowadzonej próby

4. Podsumowanie

Opracowano program ekspercki umożliwiający szybki dobór odpowiedniej kompozycji wielowarstwowej powłoki w zależności od rodzaju zastosowanej soczewki. Następnie metodą ALD osadzono jednorodne cienkie warstwy optyczne o pożądanych cechach geometrycznych oraz korzystnych własnościach optycznych. Przy użyciu spektrofotometru UV/VIS zbadano transmitancję osadzonych wielowarstwowych powłok. W całym zakresie pomiarowym uzyskano przepuszczalność światła powyżej 90%.

Dodatkowe informacje

Pracę zrealizowano w ramach kształcenia zorientowanego projektowo – PBL programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w zakresie projektu pt.: „Modelowanie własności optycznych nowoczesnych nanokrystalicznych wielowarstwowych powłok osadzanych metodą ALD na soczewki okularowe

Bibliografia:

1. Kula. P, (2000). Inżynieria warstwy wierzchniej, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.
2. Wachnicki Ł. (2014), Strukturalna, optyczna i elektryczna charakteryzacja warstw monokrystalicznych oraz nanostruktur tlenku cynku otrzymywanych metodą osadzania warstw atomowych" Warszawa, Instytut Fizyki PAN.
3. Styszyński A., Styszyński J. (2018), Korekcja wad wzroku dla optyków okularowych, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego.
4. Wilson L.B., Melia M., Kraker R.T., VanderVeen D.K., Hutchinson A.K., Pineles S.L., Galvin J.A., Lambert S.R..(2020), Accuracy of Autorefraction in Children: A Report by the American Academy of Ophthalmology, Ophthalmology.

5. Martinez A.A., Pandian A., Sankaridurg P., Rose K., Huynh S.C., Mitchell P. (2006), Comparison of aberrometer and autorefractor measures of refractive error in children, Optometry and Vision Science; 3(11) 811−817.
6. Durrani K., Khan A., Ahmed S. (2006), A comparison of automated and manifest refraction: the effect of age. Investigative Ophthalmology & Visual Sciences.
7. Momeni-Moghaddam H., Maddah N., Wolffsohn J.S., Etezad-Razavi M., Zarei-Ghanavati S., Akhavan Rezayat A., Moshirfar M. (2019) The Effect of Cycloplegia on the Ocular Biometric and Anterior Segment Parameters: A Cross-Sectional Study. Ophthalmology and Therapy 8: 387–395.
8. Møller H.U., Larsen D.A. (2016) Milestones and normative data. In: Taylor and Hoyt's Pediatric Ophthalmology and Strabismus. Fifth Edition, Elsevier.
9. Styszyński A. (2019), Korekcja wad wzroku procedury badania refrakcji, Wydawnictwo Medyczne Alfa-Medica Press.
10. Cooper J., Citek K., Feldman J.M. (2011) Comparison of refractive error measurements in adults with Z-View aberrometer, Humphrey autorefractor, and subjective refraction. Optometry; 82 (4): 231–240.
11. Gotz-Więckowska A., Pawlak M. (2020) Praktyczna okulistyka dziecięca. Górnicki Wydawnictwo Medyczne, Wrocław.
12. Czepita D., Zejmo M., Mojsa A. (2007) Prevalence of myopia and hyperopia in a population of Polish schoolchildren. Ophthalmic Physiol Opt. 27(1): 60–65.

Wykaz stron internetowych:

13. https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=108832720 (dostęp 12.09.2020r.).
14. https://www.oknoserwis.pl/art,82,,szklo,.html (dostęp 12.09.2020r.).
15. http://www.eagle-regpot.eu/EfI/index.php?show=33 (dostęp 12.09.2020r.).
16. https://www.mdpi.com/2079-6412/7/8/118/html (dostęp 12.09.2020r.).
17. https://www.photonics.com/Articles/Optical_Coatings_with_Atomic_Precision /a64665 (dostęp 12.09.2020r.).
18. Weiss T. Ebert W. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/opph.201700013 (dostęp 12.09.2020r.).
19. https://www.optimed.com.pl/Szkola/Salon/Materialy_SO.pdf (dostęp 12.09.2020r.)
20. https://www.fotopolis.pl/warsztat/porady-fotograficzne/12161-z-notatnika-optyka-ar (dostęp 12.09.2020r.).
21. https://www.researchgate.net/publication/283914616_Optical_Properties_of_TiO2_Thin_Films/link/56a75cb808ae860e025557d4/download (dostęp 12.09.2020r.)
22. https://aleokulary.com/_cms/view/6/materialy-soczewek-okularowych.html (dostęp 12.09.2020r.).

13. DYSKOMFORT CIEPLNY NA STANOWISKU GÓRNIKA- PRZYCZYNY I SKUTKI

mgr inż. Anna Lubosz, dr inż. Piotr Mocek
Politechnika Śląska
Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej
Email: anna.lubosz@polsl.pl

1. Wstęp

Najważniejszym celem zapewnienia warunków dotyczącej prawidłowej wentylacji i klimatyzacji kopalń jest bezpieczeństwo pracy oraz komfort cieplny pracowników. Komfort cieplny, jest to stan, w którym pracownik wyraża zadowolenie z właściwości termicznych otoczenia. Zadowolenie z otoczenia, definiuje się na podstawie temperatury i wilgotności odczuwalnej na skórze, temperatury wewnętrznej ciała oraz wysiłku nieodzownego do regulowania temperatury ciała czyli wydzielania potu, liczby skurczów serca i innych. Generalnie komfort cieplny występuje wtedy, gdy temperatura utrzymuje się w wąskich granicach a wysiłek regulacji fizjologicznej jest zminimalizowany. Podczas termoregulacji, temperatura ciała pracownika utrzymuje się w określonych granicach mimo zmiennych parametrów otoczenia, czyli homotermia jako utrzymanie homeostazy w organizmie. Generalnie homotermię definiuje się jako temperaturę wewnętrzną organizmu szerszą to jest 37 + 2°C bądź węższą 37 + 1°C, gdyż w temperaturze wyższej od 39°C istnieje prawdopodobieństwo uszkodzenia białka.

Termoregulacja występuję dzięki dwóm mechanizmom: regulujące wartości fizjologiczne oraz behawioralne. Mechanizmy fizjologiczne mają charakter odruchowy i należą do regulacji oparty na sprężeniu zwrotnym, reagującym na ciepło i zimno. Mogą ponadto, zostać uruchomione trzy mechanizmy: zmiana wydatku energetycznego, zmiana właściwości izolacyjnych skóry ciała oraz wydzielanie potu. Mechanizmy wpływające na oddawanie ciepła do otoczenia zmniejszają przepływ ciepła do powierzchniowych warstw organizmu przez rozkurczenie lub kurczenie naczyń krwionośnych tkanek skóry. Komfort cieplny zależy również od zachowań i działań podejmowanych świadomie dla uzyskania odczucia właściwości cieplnych i wilgoci otoczenia zmniejszających dyskomfort. Na niektóre z nich bierze się pod uwagę przede wszystkim zmiany ubioru, pozycji ciała lub miejsca, zmiany w zakresie obowiązków, pozycji fizycznej, oraz między innymi w zakresie technicznym czyli stosowanych metod przewietrzania i klimatyzacji.

2. Aktualne przepisy zagrożeń klimatycznych

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2013 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz. U. z 2015 r. poz. 1702 i 2204, z 2016 r. poz. 949 oraz z 2017 r. poz. 1247).

Wedle znowelizowanego § 21 ust.1, Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2013 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz. U. z 2015 r. poz. 1702 i 2204, z 2016 r. poz. 949 oraz z 2017 r. poz. 1247)., podstawowym kryterium oceny zagrożenia klimatycznego jest występowanie

1) temperatury powietrza mierzonej termometrem suchym większej niż 28°C lub intensywności chłodzenia mniejszej niż 11 katastopni wilgotnych (Kw) albo
2) temperatury zastępczej klimatu większej niż 26°C
   – na stanowisku pracy w rozumieniu § 2 pkt. 8 rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003 r. poz. 1650, z 2007 r. poz. 330, z 2008 r. poz. 690 oraz z 2011 r. poz. 1034), znajdującym się w podziemnym wyrobisku górniczym.

Jednocześnie, zgodnie z ust. 2, "w podziemnych zakładach górniczych wydobywających węgiel kamienny oceny zagrożenia klimatycznego dokonuje się przez określenie parametrów mikroklimatu powietrza kopalnianego na podstawie pomiaru temperatury powietrza termometrem suchym na stanowisku pracy lub pomiaru intensywności chłodzenia na stanowisku pracy". W podziemnych zakładach górniczych wydobywających kopaliny inne niż węgiel kamienny oceny zagrożenia klimatycznego dokonuje się przez wyznaczenie temperatury zastępczej klimatu w sposób określony w Polskiej Normie dotyczącej wyznaczania temperatury zastępczej klimatu lub przez określenie parametrów mikroklimatu powietrza kopalnianego na stanowisku pracy, o czym stanowi § 21 ust. 3 rozporządzenia.

Znowelizowane zostały ust. 2-4 w § 22 rozporządzenia, określające stopnie zagrożenia klimatycznego:

"2. Stanowisko pracy podlega zaliczeniu do jednego z trzech stopni zagrożenia klimatycznego.

W podziemnych zakładach górniczych wydobywających węgiel kamienny stanowisko pracy podlega zaliczeniu do:

I. stopnia zagrożenia klimatycznego, jeżeli temperatura powietrza mierzona termometrem suchym jest większa niż 28°C i nie przekracza 31°C lub intensywność chłodzenia jest mniejsza niż 11 katastopni wilgotnych (Kw);
II. stopnia zagrożenia klimatycznego, jeżeli temperatura powietrza mierzona termometrem suchym jest większa niż 31°C i nie przekracza 33°C;
III. stopnia zagrożenia klimatycznego, jeżeli temperatura powietrza mierzona termometrem suchym jest większa niż 33°C.

W podziemnych zakładach górniczych wydobywających kopaliny inne niż węgiel kamienny stanowisko pracy podlega zaliczeniu do:

I. stopnia zagrożenia klimatycznego, jeżeli:
   a) temperatura zastępcza klimatu jest większa niż 26°C i nie przekracza 30°C lub
   b) temperatura powietrza mierzona termometrem suchym jest większa niż 28°C i nie przekracza 31°C lub intensywność chłodzenia jest mniejsza niż 11 katastopni wilgotnych (Kw);

I. stopnia zagrożenia klimatycznego, jeżeli:
   a) temperatura zastępcza klimatu jest większa niż 30°C i nie przekracza 32°C lub
   b) temperatura powietrza mierzona termometrem suchym jest większa niż 31°C i nie przekracza 33°C;

III stopnia zagrożenia klimatycznego, jeżeli temperatura zastępcza klimatu jest większa niż 32°C".

Omówioną zmianę wprowadza rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 września 2019 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz.U. poz. 1883).Wspomniana wyżej nowelizacja wymusiła jednoczesną zmianę rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Dz. U. z 2017 r. poz. 1118). Zostało ono zmienione przepisami rozporządzenia Ministra Energii z dnia 22 sierpnia 2019 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych.

3. Przyczyny dyskomfortu cieplnego i parametry opisujące obciążenie cieplne pracownika

Głównymi przyczynami narastania zagrożenia klimatycznego to przede wszystkim wzrost głębokości robót górniczych co spowodowane jest wzrostem temperatury pierwotnej skał, większym przyrostem temperatury powietrza spowodowane autokompresją oraz mechanizacja robót i wysoki poziom wydobycia czyli ciepło wydzielane od maszyn i urządzeń. Wyniku tych procesów w wyrobiskach kopalnianych wzrasta temperatura i wilgotność powietrza. W ratownictwie górniczym czynnikiem obciążenia cieplnego może być również sprzęt ochrony indywidualnej, w szczególności aparaty do ochrony układu oddechowego oraz obciążenie ratowników związane z zadaniami nałożonymi przez pracodawcę. W opisie reakcji pracownika na cieple warunki pracy obejmujące mikroklimat gorący, używa się również pojęcia stresu cieplnego i obciążenia cieplnego. Stres cieplny dotyczy całkowitego oddziaływania cieplnego obejmujący wpływ otoczenia i metabolizmu. Obciążenie cieplne natomiast wiąże się z reakcją osoby na stres cieplny, wywołujące efekty biochemiczne, fizjologiczne oraz psychologiczne.

Parametry opisujące obciążenie cieplne pracownika dzieli się na trzy grupy:

1) cechy środowiska: temperatura mierzona termometrem suchym, i wilgotnym, prędkość przepływu powietrza, temperatura promieniowania, oraz ciśnienie barometryczne.
2) cechy pracownika i jego aktywność: wydatek energetyczny, ruch ciała podczas pracy, pole powierzchni ciała, rodzaj ubioru oraz jego opór cieplny i przepuszczalność wilgoci.
3) wielkości fizjologiczne: stopień zwilżenia skóry ciała, średnia równowagowa temperatura skóry, temperatura wewnętrzna ciała, intensywność wydzielania potu, odwodnienie organizmu.

4. Wskaźniki

Parametrami, które mogą być brane pod uwagę w przepisach klimatycznych są: temperatura zastępcza śląska (*TS*), temperatura zastępcza klimatu (t_{zk}) oraz temperatura efektywna (*ATE*), zwana też amerykańską temperaturą efektywną. Wszystkie spełniają bowiem pierwszy i drugi warunek postawiony parametrom wskazanym do ujęcia w przepisach.

4.1. Temperatura zastępcza śląska

Temperaturę zastępczą śląską (w skrócie temperaturę śląską – *TS***)** oblicza się ze wzoru:

$$TS = 0{,}7t_w + 0{,}3t_s - (1{,}7 - \varphi)\varphi w \quad (1)$$

gdzie:

t_s – temperatura psychrometryczna termometru suchego, °C,

t_w – temperatura psychrometryczna termometru wilgotnego, °C,

w – prędkość przepływu powietrza (do 5 m/s), m/s,

φ – wilgotność względna powietrza.

Graniczną, czyli kryterialną wartością temperatury śląskiej jest 30°C.

4.2. Temperatura zastępcza klimatu

Temperaturę zastępczą klimatu (t_{zk})oblicza się z wzoru:

$$t_{zk} = 0{,}6t_w + 0{,}4t_s - w \quad (2)$$

gdzie:

t_s – temperatura psychrometryczna termometru suchego, °C,

t_w – temperatura psychrometryczna termometru wilgotnego, °C,

w – prędkość przepływu powietrza, (nie może być większa od 2 m/s), m/s.

4.3. Temperatura efektywna amerykańska

Temperaturę efektywną amerykańską (*ATE*) wyznaczamy z nomogramu, znając temperatury psychrometryczne powietrza, pomierzone termometrem suchym i wilgotnym, oraz prędkość powietrza. Według przepisów niemieckich, kryterialną wartością temperatury efektywnej dla kopalń węgla jest 30°C. W wyjątkowych wypadkach przepisy te dopuszczają pracę do temperatury efektywnej 32°C.

4.4. Temperatura wewnętrzna (rektalna) organizmu człowieka i ilość wody wydzielonej z organizmu

Temperatura rektalna i ilość wody wydzielonej z organizmu to dwa podstawowe parametry fizjologiczne człowieka, decydujące o bezpieczeństwie klimatycznym pracownika przebywającego w środowiskach gorących. Są one ściśle związane z bilansem cieplnym organizmu człowieka, czyli z zachowaniem równowagi pomiędzy wytwarzanym w organizmie ciepłem metabolizmu a ciepłem wydzielanym do otoczenia, w celu utrzymania stałej temperatury wewnętrznej. Wzrost temperatury wewnętrznej organizmu, w przybliżeniu przyjmowanej, jako równej temperaturze rektalnej mierzonej w odbytnicy, związany jest z akumulacją ciepła metabolizmu w organizmie człowieka. Ze względu na bezpieczeństwo klimatyczne dopuszczalny jest wzrost temperatury rektalnej organizmu do 38°C. Jest ona zależna od klimatu, wydatku energetycznego człowieka, jego ubioru i aklimatyzacji. Na tę temperaturę nie wpływa czas pracy, a jedynie występowanie akumulacji ciepła spowodowane niezrównoważeniem bilansu cieplnego organizmu.

Według obliczeń przeprowadzonych w oparciu o program PHS[i] (*predictedheadstrain*) [13, 14], opracowany na podstawie normy PN-EN ISO 7933:2005 [19], temperatura rektalna pracownika wykonującego pracę umiarkowaną, ubranego w lekką odzież (spodnie i koszula z krótkimi rękawami) dla wybranych wskaźników klimatu (T, t_{zk}, *ATE*) mniejszych od 30°C,

nie przekroczy wartości bezpiecznej 38°C. Dla wartości wyższych od 30°C wielkość bezpiecznej temperatury rektalnej zostanie przekroczona, czyli warunki klimatyczne będą niebezpieczne. Powyższa wartość kryterialna (30°C) dla wskaźników klimatu spełnia warunek bezpieczeństwa klimatycznego, zgodnie z normą [19]. Wniosek ten można wyciągnąć na podstawie analizy rysunków 1 i 2, przedstawiających zmiany temperatury rektalnej w funkcji temperatury zastępczej śląskiej i temperatury zastępczej klimatu, sporządzonych wg programu PHS dla ekspozycji 360 min., izolacyjności odzieży I_{cl}=0,5 clo oraz wydatku energetycznego M=165 W/m^2. Podobny przebieg zmian temperatury rektalnej może być odniesiony do temperatury efektywnej amerykańskiej, ponieważ wartości parametrów fizycznych powietrza, czyli temperatury suchej i wilgotnej oraz prędkości przepływu powietrza, określone dla temperatur efektywnych w przedziale od 29 do 32°C są porównywalne z wartościami dla temperatur śląskich w tym przedziale [1].

4.5. Wskaźnik obciążenia cieplnego HS1

Wskaźnik obciążenia cieplnego HS1 (Heat Stress Index) został wprowadzony przez H.S. Beldinga i T.F. Hatcha w roku 1955. Na podstawie fizycznej analizy wymiany ciepła wyznaczyli oni wielkość straty ciepła przez parowanie potu niezbędną do utrzymania równowagi cieplnej organizmu oraz maksymalną ilość ciepła, jaka może być odprowadzana przez odparowanie potu z całkowicie wilgotnej skóry, w danych warunkach. Przybliżoną wartość wskaźnika określa stosunek

$$HSI = \frac{Ereq}{Emax}\ 100\%$$

Przy wyznaczaniu E_{req} obliczano straty ciepła drogą konwekcji C i promieniowania R: E_{req} = M - (C + R). Do obliczeń wprowadzono współczynniki w celu uwzględnienia rodzaju odzieży. Sporządzono nomogram umożliwiający wyznaczenie maksymalnego czasu pracy. Granice bezpieczeństwa zostały podane w postaci kombinacji wydzielenia potu Sw mniejszego od 1 dm^3/h oraz mniejszej od 100% wartości wskaźnika HSI. Już przy wartości wskaźnika HSI 40-60% jest niezbędna aklimatyzacja. a przy wyższych wartościach - konieczna medyczna selekcja pracowników. Wartość HSI = 100% została uznana za maksymalną, tolerowaną przez zdrowych i sprawnych młodych pracowników. Podane ograniczenia uzupełnia stwierdzenie, że po przekroczeniu HSI = 100%, należy liczyć się z ograniczeniem czasu ekspozycji z powodu wzrostu temperatury wewnętrznej ciała. 2.2. Zmodyfikowany wskaźnik obciążenia cieplnego (lndex of Thermal Stress, ITS) Beniamin Givoni (1963) podjął próbę modyfikacji wskaźnika obciążenia cieplnego (Heat Stress Index, HSI). Do wyznaczenia gęstości strumienia odparowania E_{req} niezbędnej do odprowadzenia ciepła służy bilans cieplny.

$$E_{req} = M - (C + \bar{R}) - R_s,\ W/m^2 \qquad (3)$$

Gdzie:

$\bar{R}$- gęstość strumienia ciepła przenoszona przez promieniowanie, bez uwzględnienia promieniowania słonecznego, W/m2;

R_s - gęstość strumienia ciepła promieniowania słonecznego, W/m2.

Przy wyznaczaniu gęstości strumienia wydzielanego potu Sw korzysta się z pojęcia efektywności odparowania η wydzielanego potu

$Sw = \frac{Ereq}{\eta}$ W/m^2

Wskaźnik ITS jest równy

$ITS = \frac{M-(C+R)-Rs}{0{,}37\,\eta}, \frac{g}{h}$

Wyrażenie bez czynnika 0,37 w mianowniku stanowi wartość wskaźnika w jednostkach energetycznych.

5. Metody oceny cieplnych warunków pracy oparte na bilansie cieplnym organizmu pracownika

Pierwsze zaawansowane wyniki badań osób wykonujących czynności w otoczeniu gorącym w kopalniach rudy złota Południowej Afryki uzyskali Wyndham i Heyns (1973). Wyndham i inni (1965), Mitchell i Whillier (1971) oraz Stewart i Whillier (1979) z górniczego ośrodka badawczego (Chamber of Mines Research Organization of South Africa). Na podstawie badań empirycznych opracowali oni model wymiany ciepła organizmu człowieka z otoczeniem, zwany fizjologicznym, odpowiadający warunkom pracy w kopalniach rudy złota Południowej Afryki. Przyjęto, że górnicy pracują nieubrani, a cała powierzchnia skóry ich ciała jest zwilżona potem. Wyndham prowadził obserwacje związane z temperaturą wewnętrzną ciała jako miarą obciążenia cieplnego. Prace nad modelem wymiany ciepła między górnikiem a otoczeniem kontynuował McPherson (1992), który w opisie wymiany ciepła uwzględnił wpływ ubrania roboczego, charakteryzującego się oporem cieplnym i przepuszczalnością pary wodnej, oraz częściowe lub całkowite zwilżenie potem powierzchni skóry ciała. Podobnie jak badacze południowoafrykańscy, McPherson traktował średnią temperaturę skóry ciała jako parametr termoregulacyjny, a jednocześnie jako pewną miarę obciążenia cieplnego organizmu pracownika. Brake (2002) zgromadził obszerny materiał empiryczny i koncepcje badaczy południowoafrykańskich wykorzystał do oceny zagrożenia zdrowia pracowników w gorącym otoczeniu, określając wartości pewnych parametrów fizjologicznych, w szczególności temperaturę wewnętrzną organizmu.

Prace nad bilansem cieplnym ciała pracownika były prowadzone w kilku europejskich instytutach zajmujących się fizjologią i ochroną pracy. Polegały one na badaniach medycznych w komorach klimatycznych i na stanowiskach pracy, w których mierzono wielkości charakteryzujące związek między parametrami otoczenia i ciężkością pracy a wielkościami fizjologicznymi. W wyniku nagromadzenia i opracowania obszernego materiału empirycznego powstała norma ISO 7933:1989: Hot Envi- Ronments Analytical Determination And Interpretation Of Thermal Stress Using Calculation Of Required Sweat Rate oraz zgodna z nią PN-88/N-08008: Ergonomia - Środowiska gorące - Analityczne określanie i interpretacja stresu cieplnego oparte na podstawie obliczenia wymaganej ilości potu, następnie zastąpiona przez PN-EN 12515:2002: Środowiska gorące - Analityczne określanie i interpretacja stresu cieplnego z wykorzystaniem obliczenia wymaganej ilości potu. W okresie ostatnich dwudziestu lat nastąpił dalszy rozwój badań dotyczących pracy w gorącym otoczeniu. W kilku jednostkach naukowych państw Unii Europejskiej, zajmujących się fizjologią pracy, realizowano projekt badawczy „Heat Stress". Przeprowadzono wiele badań eksperymentalnych w warunkach laboratoryjnych lub polowych. Fizjologiczne reakcje pracowników były analizowane z różnych punktów

widzenia. Głównymi realizatorami programu i autorami wielu publikacji na temat fizjologicznych aspektów pracy w gorącym otoczeniu byli: J. Malchaire, K. Parsons, B. Kampmann, H. Gebhardt, P. Mehnert, G. Alfano, P.A. Piette, B. Griefahn, G. Havenith, E. Den Hartog, I. Hol- mer. Na podstawie ich badań opracowano nową edycję normy ISO 7933:2004 Ergo- nomics of the thermal environment - Analytical determination and interpretation of hecil stress using calculation of the predicted heat strain, przyjętą u nas jako PN-EN 150 7933:2005: Ergonomia środowiska termicznego - Analityczne wyznaczanie i interpretacja stresu cieplnego z wykorzystaniem obliczeń przewidywanego obciążenia termicznego. Zawiera ona najbardziej rozwiniętą postać fizjologicznego modelu wymiany ciepła między organizmem człowieka a gorącym otoczeniem, a także opis metody analitycznej oceny i interpretacji obciążenia cieplnego, jakiemu w tym otoczeniu jest poddawany pracownik oraz zmian temperatury wewnętrznej ciała i temperatury powierzchni skóry, dynamikę wydzielania i parowania potu, jako odpowiedzi na warunki przebywania i pracy. Zastosowanie tego modelu fizjologicznego umożliwia ocenę wpływu różnych parametrów fizycznych środowiska na obciążenie cieplne, jakiego doznaje pracownik oraz określenie, które parametry należy zmienić i w jakim stopniu, aby zmniejszyć ryzyko, jakie niesie obciążenie cieplne.

6. Dyskomfort cieplny wyniki ankiety

Na jednym z oddziałów likwidowanych kopalń węgla kamiennego została przeprowadzona ankieta dotycząca zagrożeń mikroklimatem gorącym na stanowisku pracy. W ankiecie wzięło udział 10 respondentów, którzy w swojej karierze górniczej napotkali się z problemem dotyczącym przekroczeń temperatur w wyrobiskach dołowych. Wyniki ankiety przedstawiają się następująco: 100% ankietowanych to pracownicy, którzy posiadają już uprawnienia emerytalne górnicze. 80% ankietowanych to osoby dozoru, 20 % ankietowanych to osoby dozoru wyższego. Temperatura na stanowisku pracy przeszkadzała 60% respondentom a wilgotność 40%. 60% respondentów stwierdziło, że zdarzyło im się rozbierać z ubrania roboczego na stanowisku pracy a 100%, że zdarzyło im się robić częste pracy w pracy z powodu trudnych warunków klimatycznych. 20% twierdzi, iż napotkali się z bólem głowy lub zawrotami głowy na stanowisku pracy podczas wykonywania zakresu obowiązków, a nikt nie stwierdził, że objawy były związane z nudnościami lub wymiotami. Nikt też nie stwierdził, żeby zasłabł na stanowisku pracy wskutek trudnych warunków klimatycznych, ale 40 % dodało, iż pojawiły się takie dolegliwości jak drobne zmiany w postaci potówek, drobnych pęcherzyków. 80% respondentom warunku klimatyczne na stanowisku pracy przeszkadzały, a 40% ankietowanych twierdzi, iż wyniki pomiarów temperatur w wyrobiskach dołowych ich zdaniem były zatajane. 100% respondentów, uważa, że przepisy klimatyczne należy zmienić, poprzez wprowadzenie dodatkowych kontroli przed jednostki zewnętrzne wyniki pomiarów temperatur w wyrobiskach dołowych. Według respondentów, należy zmienić organizację dotyczącą kontroli temperatur w wyrobiskach dołowych. Ponadto, nikt z respondentów nie testował innowacyjnych rozwiązań w postaci kamizelek chłodzących lub hełmów chłodzących, dotyczących niwelowania odczuwalności wysokich temperatur na stanowiskach w wyrobiskach dołowych.

7. Wnioski

Dyskomfort cieplny na stanowisku górnika pod ziemią stanowi trudny do rozwiązania problem. Środowisko pracy w podziemiach kopalń ciągle dokonuje aktualizacji przepisów dotyczących zagrożeń klimatycznych. Wśród zapytanych respondentów można wywnioskować, iż środki ochrony indywidualne mające na celu chłodzenie organizmu nie były stosowane podczas ich stażu pracy w górnictwie. Instytucje państwowe pracują nad wdrożeniem innowacyjnej odzieży roboczej. Intencją twórców nowej odzieży było stworzenie ubrań zapewniających bezpieczeństwo oraz oddawanie ciepła w celu zapobiegania przegrzaniu organizmu. Chodziło także o możliwość monitorowania stanu fizjologicznego pracownika w warunkach akcji w gorącym środowisku. Pytanie czy w dzisiejszych czasach kopalnie węgla kamiennego posiadają środki finansowe na zabezpieczenie pracowników przed negatywnym działaniem warunków klimatycznych poprzez zakup innowacyjnej odzieży chłodzącej.

Bibliografia:

1. Biuletyn PRE_COP24 Polska droga do czystego środowiska. Katowice 2018.
2. Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu 22 Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów „Zamknięcie obiegu – plan działania 23 UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym” z dnia 2.12.2015.

Wykaz stron internetowych:

3. Komisja Europejska http://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6203_pl.htm

14. PERSPEKTYWY ROZWOJU ARCHITEKTONICZNEGO I URBANISTYCZNEGO OBSZARU DOLINY PRĄDNIKA W KONTEKŚCIE OCHRONY DZIEDZICTWA ZABYTKOWEJ NADRZECZNEJ ZABUDOWY PRZEMYSŁOWEJ

mgr inż. arch. Anna Pączek
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Architektury (studia doktoranckie)
Email: annatpaczek@gmail.com

1. Wprowadzenie

Pod nazwą Dolina Prądnika określa się nadrzeczny obszar rozciągający się na północ od Krakowa, poczynając od Pieskowej Skały i Sułoszowej, zawierający tereny Ojcowskiego Parku Narodowego aż po podmiejskie tereny dawnej stolicy Polski. Element tego układu krajobrazowego, którego forma architektoniczna i urbanistyczna powiązana jest ściśle z działalnością człowieka oraz rozwojem technologicznym jego działalności, to zabudowa przemysłowa. Jej historia sięga XIII w. i jest ona jedynym elementem materialnego dziedzictwa przestrzeni publicznej Doliny Prądnika, który można modyfikować. Najważniejszą grupą tej zabudowy są młyny o napędzie wodnym, których walory estetyczne i historyczne są unikatowe w skali kraju oraz kontynentu.

Nie można rozważać perspektywy rozwoju architektonicznego i urbanistycznego obszaru Doliny Prądnika bez uwzględnienia kontekstu ochrony dziedzictwa zabytkowej nadrzecznej zabudowy przemysłowej. Janusz Bogdanowski w 1983 roku wprowadził do dyskursu pojęcie regionalizmu architektoniczno-krajobrazowego, które określa powiązanie pomiędzy charakterystyką naturalnych i kulturowych elementów składowych obszaru a jego wyróżnieniem względem otoczenia. Stworzył także w tych ramach klasyfikację form działań naprawczo-ochronnych.

Artykuł prezentuje analizę tych form działań w kontekście obecnej sytuacji zabytkowej zabudowy przemysłowej Doliny Prądnika oraz tożsamości z miejscem, regionem i krajem na podstawie dostępnych materiałów źródłowych oraz analizy badań terenowych. Ponadto, omówiona została dotychczasowa ewolucja przestrzenna i funkcjonalna terenu Doliny oraz różne aspekty planowania rozwoju architektonicznego i urbanistycznego obszaru będącego dobrem ekonomicznym. Szczególna uwaga poświęcona została relacji wobec wartości krajobrazu i potrzeb społeczno-gospodarczych. Opracowanie uwzględnia także przedstawienie metod polegających na cyfrowej analizie terenu.

2. Ewolucja przestrzenno-krajobrazowa obszaru Doliny Prądnika a pojawienie się architektury przemysłowej

W poprzednich badaniach wyróżniono osiem faz rozwoju krajobrazu w dolinie, od fazy przedhistorycznej poczynając, do fazy istnienia Ojcowskiego Parku Narodowego [Ziarkowski, 2007, s.173]. Szczegółowy ich opis można odnaleźć w rozprawie doktorskiej Z. Myczkowskiego [Myczkowski, 1990, s. 41]. W tym opracowaniu skupimy się na okresach historii architektury tego regionu. We wszelkich rozważaniach na temat ewolucji zabudowy

omawianego obszaru nie można pominąćć roli momentu przełomowego, jakim było utworzenie uzdrowiska w Ojcowie na przełomie XIX i XX w. [Kochel, Zawilińska, 2018, s. 345].

Powstanie omawianego obszaru datuje się na około 120 tys. lat p.n.e. Wraz z rozwojem nadrzecznej działalności człowieka, jako okres rozkwitu osadnictwa związanego z przemysłem nad Prądnikiem określa się średniowiecze. Wymienia się powstanie zakładów wodnych o różnym charakterze, a zwłaszcza młynów zbożowych, tartaków, papierni, foluszy, olejarni, prochowni, hamerni, szabelni i browarów [Partyka, Żółciak, 2003].

Historia najważniejszej grupy tej zabudowy, młynów o napędzie wodnym, sięga 1220 roku, kiedy w podkrakowskiej wsi, na terenie obecnej dzielnicy Krakowa Biały Prądnik, powstał pierwszy taki zakład wodny. Założony on był przez Braci Św. Ducha z powołania biskupa Iwona Odrowąża [Pączek, 2018, s.]. Dla odpowiedzi na pytanie, dlaczego rozwój tego typu zabudowy odbywał się w terenie podmiejskim, warto wiedzieć, że młynów wodnych nie wolno było lokować w granicach miasta. Dolina Prądnika wyróżniała się na tle kraju największym skupieniem ilości takich zakładów. Przez wiele stuleci młyny były własnością włodarzy państwowych i miejskich [Myczkowski, Oremus, 1985]. Pomimo zawirowań historyczno-społecznych następnych stuleci, rozbudowa zaplecza przemysłowego nad Prądnikiem nie ustawała. Rozwój systemu dróg, którego zalążek powstał już w Średniowieczu, ułatwiał mieszkańcom okolicznych i dalszych wsi korzystanie z dostępu do koryta rzeki. Nową falę osadnictwa datuje się na rok 1756 [Myga-Piątek, 2001]. Zanim powstało uzdrowisko w Ojcowie, ranga rzeki wzrastała, wraz z rozkwitem przemysłu, który nastąpił w XIX wieku. Rozpoczęła się modernizacja, która trwała do końca pierwszej połowy XX wieku. Koła wodne zaczęły być wymieniane na koła amerykańskie. Wzmożona eksploatacja lasów rodziła potrzebę tworzenia tartaków, powstawały również stawy hodowlane.

Równolegle, w Ojcowie zaczął kwitnąć ruch turystyczny. Powstały liczne obiekty gościnne oraz lecznicze, lokowane na terenach nadrzecznych. Pierwotnie rozwój architektury uzdrowiska inspirowany był motywami alpejskimi, z czasem kultywowana była architektura regionalna, zwłaszcza drewniana, bazująca na wernakularnych wzorach budownictwa, nawiązująca do stylu zakopiańskiego oraz tzw. „stylu dworkowego". Z czasem wykształcił się styl ojcowski, mający początek w rodzimych formach regionalnych, jednak z uwzględnieniem zagranicznych naleciałości. Kolejne zmiany w rozwoju zabudowy miejscowości przyniósł okres międzywojenny. Planowane w latach 20. XX w. duże osiedle uzdrowiskowe na Złotej Górze, które nawiązywać miało do koncepcji miasta-ogrodu, nie zostało zrealizowane. Wybudowano na tym terenie tylko kilka willi, nawiązujących architektonicznie do „stylu dworkowego" i zakopiańskiego. Po II wojnie światowej, wraz z upadkiem funkcji uzdrowiskowych, rozwój miejscowości został zahamowany, a wiele budynków zdrojowych nie przetrwało do dzisiejszych czasów [Łuczyńska-Bruzda 1978; Partyka, Ziarkowski 2016].

Niestety w trakcie rozkwitu turystyki w Dolinie Prądnika, zmiana ustroju na socjalistyczny przyczyniła się do upadku młynarstwa na tym terenie. Przemysłowe ujęcia wody spowodowały obniżenie stanów rzeki i jej przepływów; ponadto zaczęły się do niej dostawać zrzuty ścieków komunalnych i przemysłowych. Niegdysiejsze zagłębie przemysłowe Krakowa, „warunek jego istnienia i potęgi" [Myczkowski, Oremus, 1985,

s. 99], zaczął powoli odchodzić w zapomnienie, a zakłady, które nie dostały się w prywatne ręce, zostały skazane na degradację i zniszczenie. Jest to zaskakujące zjawisko, biorąc pod uwagę to, iż obecnie rocznie sam tylko Ojcowski Park Narodowy, najmniejszy spośród polskich parków narodowych, zawierający się w krajobrazie Doliny Prądnika, w celach turystycznych odwiedza 400 tys. osób. [Partyka, 2002] Dziedzictwo nadrzecznego przemysłu jest przecież nieodłącznym elementem tego obszaru. Jak pisali Myczkowski i Oremus [1985]: ”mimo jego aktualnej niemal całkowitej zagłady, [system układów młynarskich] wyznacza swoimi śladami (forma architektoniczna i urbanistyczna) szansę jak najbardziej nowocześnie i ekologicznie rozumianej kontynuacji w architekturze krajobrazu doliny Prądnika.”

Szczegółowy opis badań Doliny Prądnika jako całościowego obszaru, znajduje się w monografii „Zabytki a turystyka. Studium poświęcone historii naukowego i krajoznawczego poznawania Doliny Prądnika” Dominika Ziarkowskiego [2007]. Praca powstała na podstawie własnej rozprawy doktorskiej, przygotowanej w Instytucie Historii Sztuki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Opracowanie omawia również zagadnienia wzajemnych relacji pomiędzy badaniami historyczno-artystycznymi a rozwojem turystyki [Ziarkowski, 2007, s.7].

3. Zabytkowa nadrzeczna zabudowa przemysłowa Doliny Prądnika – stan obecny

Przedmiotem szczegółowych badań autorki są zespoły młyńskie w nadrzecznym terenie Doliny Prądnika i na potrzeby tego opracowania omówiony zostanie stan obecny tej grupy zabudowy.

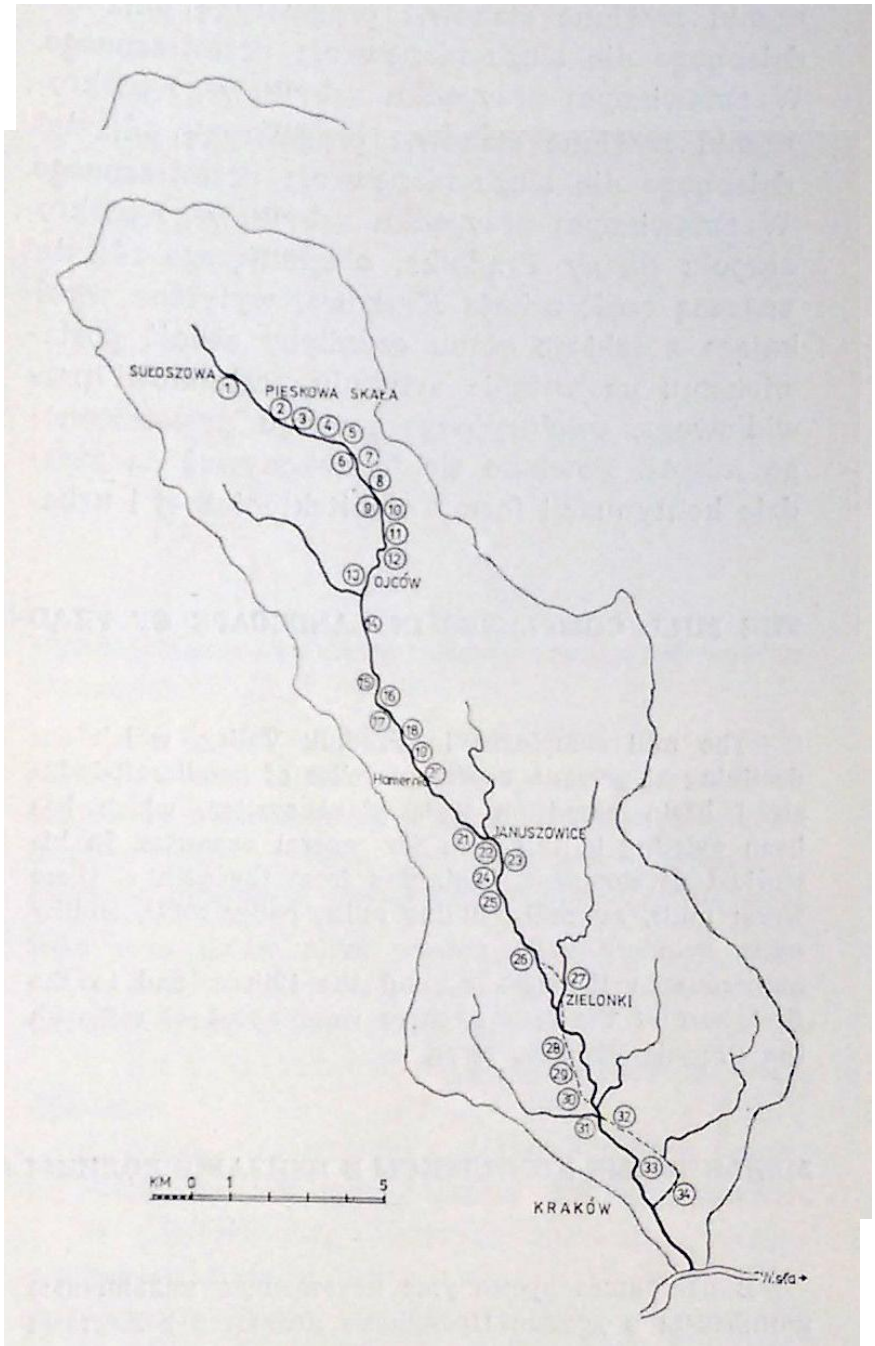
Podwaliną do wszelkich rozważań są badania Zbigniewa Myczkowskiego, krakowskiego architekta krajobrazu. Pierwsze badania przeprowadził w roku 1978. Od tego czasu, prowadzi na wiele sposobów interdyscyplinarne badania tego obszaru [Myczkowski, 1990, s.41]. Razem z ówczesną kierownik Instytutu Architektury Krajobrazu Politechniki Krakowskiej, M. Łuczyńską – Bruzdową, koordynował grupą studentów Wydziału Architektury, którzy dokonali inwentaryzacji 13 zachowanych układów młynarskich, w latach 1981-82. Prace te zostały opisane wielokrotnie, przede wszystkim w artykule *Zespoły młynarskie w krajobrazie Doliny Prądnika* opublikowanym przez Z. Myczkowskiego i F. W. Oremusa w wydawnictwie Teka Komisji Urbanistyki i Architektury w roku 1985.

Poniższa tabela przedstawia zestawienie i aktualizację ww. badań oraz badań własnych (z lat 2016-2018), dokonaną przez autorkę w roku 2020.

Tabela 1. Porównanie stanu obecnego układów młynarskich ze stanem z 1983 roku [wg Myczkowski, Oremus, 1985]. (aut. A. Pączek). Legenda: C – czynny, NC – nieczynny, Ś – ślad, ZŚ – zanik śladu, Z- zburzony

Lp.	**Miejscowość**	**Właściciel/nazwa młyna**	**Funkcja (2018)**	**1983**	**VI 2018**	**V 2020**
1	Sułoszowa	Ryszard Pasek	-	Ś	Ś	Ś
2	Pieskowa Skała	Zdzisław Natkaniec	Zajazd „Wernyhora”	N	Ś	Ś
3	Wola Kalinowska	Mieczysław Krzemień	prywatna	N	N	N
4		Mirosław Krzystanek	-	Ś	Ś	Ś
5		Ireneusz Krzemień	-	Ś	Ś	Ś
6		Wacław Wilk	prywatna	N	N	N
7	Grodzisko	Piotr Tarnówka	gastronomia	C	N	N
8		Władysław Katarzyński	agroturystyka	C	C	C
9	Wola Kalinowska	Wacław Mazur	prywatna	C	N	N
10	Ojców	Władysław Boroń	Młyn i tartak „Boroniówka”	N	C	C
11		Paweł Tarnówka	agroturystyka	C	N	N
12		Zdzisław Opalski	-	Z	ZŚ	ZŚ
13		Lucjan Bosak	agroturystyka	N	N	N
14	koło Bramy Krakowskiej		-	Ś	ZŚ	ZŚ
15	Prądnik Ojcowski	Stanisław Kopciński	-	Ś	ZŚ	ZŚ
16	Prądnik Korzkiewski	Władysław Knapik	-	Ś	ZŚ	ZŚ
17		Stanisław Jabłoński	-	N	Ś	ZŚ
18		Władysław Kopciński	prywatna	Ś	Ś	Ś
19		Władysław Litwa	-	N	Ś	Ś
20		Jan Machnik	prywatna	N	N	N
21	Januszowice	Władysław Cieślik	prywatna	N	N	N
22		Jan Nowacki	-	N	N	N
23		Roman Pąchalski	-	N	N	N
24		Władysław Pąchalski	-	Ś	ZŚ	ZŚ
25	Giebułtów	Młyn Giebułtowski	-	C	N	N
26	Pękowice	Młyn Pękowicki I	-	Ś	ZŚ	ZŚ
27		Młyn Pękowicki II	-	Ś	ZŚ	ZŚ
28	Zielonki	Młyn I Wielki	-	Ś	ZŚ	ZŚ
29		Młyn II	-	N	Z	Z
30		Młyn III (Żydowski)	-	C	N	N
31	Prądnik Biały	Młyn I Białoprądnicki	-	N	N	N
32		Młyn II Białoprądnicki	-	N	N	N
33	Prądnik Czerwony	Młyn Żabi	-	N	N	N
34	Rakowice	Młyn Rakowicki	-	Z	ZŚ	ZŚ

Źródło: opracowanie własne, stan na 25.05.2020 r. [w oparciu o: Myczkowski, Oremus, 1985, s.104-105].



Rysunek 1. Rozmieszczenie młynów w Dolinie Prądnika wg stanu z roku 1983, numeracja i objaśnienia w tabeli 1
Źródło: Myczkowski, Oremus, 1985, s.107.

Jak pokazuje tabela, nie zmienił się znacznie stan układów młynarskich na przestrzeni niespełna dwóch lat od przeprowadzonych poprzednio badań terenowych. Stan śladów pozostałych po młynach uległ pogorszeniu, jednak ze względu różny stan pozostałości i płynną granicę między określeniem „śladu" i „zaniku śladu", zjawiska tego nie da się przedstawić za pomocą tabeli bez szczegółowego opisu obserwacji, które mają wręcz charakter archeologiczny. Czynne są nadal dwa młyny (młyn gospodarczy u Katarzyńskich i młyn Boronia – przywrócony do użytku po rewitalizacji), podczas, gdy w roku 1983, takich

czynnych zespołów było nad Prądnikiem jeszcze sześć. Dla porównania, znaleziono w materiałach źródłowych informację z roku 2003: jest tam „też kilkanaście młynów zbożowych, w większości pochodzących z XIX w.; tylko trzy z nich wciąż pracują: młyny Tarnówki, Katarzyńskich i Mosura" [Partyka, Żółciak, s. 363]. Stąd wniosek, że zanik zakładów działających nastąpił w ciągu ostatnich 15 lat.

4. Regionalizm-architektoniczno krajobrazowy, a obecna sytuacja ochrony dziedzictwa zabytkowej nadrzecznej zabudowy przemysłowej

Pojęcie regionalizmu architektoniczno-krajobrazowego, stworzone przez Janusza Bogdanowskiego w 1983 roku, autor tłumaczył jako to zbiór „[…] elementów naturalnych i kulturowych zestawionych według ich tradycyjnych powiązań, wyróżniających jakiś obszar względem otoczenia […]". Jako trzy główne formy działań w ramach regionalizmu wymieniał kierunki: ochrony (utrzymania stanu krajobrazu harmonijnego w sposób bierny lub czynny), odnowy (rewaloryzacji krajobrazów kulturowych lub rekultywacji naturalnych) i przekształcania danego obszaru (tworzenie na nowo ładu lub piękna realizowane przede wszystkim poprzez kontynuację tradycji).

Rozprawa, na podstawie której Z. Myczkowski uzyskał w 1990 roku stopień naukowy doktora, powstała pod kierunkiem M. Łuczyńskiej-Bruzdowej. Nosi tytuł „Regionalizm architektoniczno-krajobrazowy Doliny Prądnika" [Myczkowski, 2001]. Było to pierwsze opracowanie omawiające istotę „regionalizmu architektoniczno-krajobrazowego" na podstawie przykładu. Choć po raz pierwszy regionalizm ten zdefiniował J. Bogdanowski [1983], praca Myczkowskiego tłumaczy termin na przykładzie Doliny Prądnika.

Wg tabeli nr 1, stan obecny przedstawia się następująco: młynów istniejących, ale nieczynnych jest dzisiaj 15 (w 1983 – również 15), a tych pozostałych tylko w formie śladu – 7 (w 1983 - 11). W tej liczbie są tylko 2 ślady istniejące jeszcze w latach 80. XX wieku, reszta jest w zaniku. Podsumowując, łatwo zauważyć, że w przypadku dziesięciu dawnych zakładów, nie zachowały się żadne znaczące pozostałości koła młyńskiego, czy to zabudowy towarzyszącej. Szczególnie dramatyczny jest przypadek drugiego młyna w Zielonkach, który został rozebrany w roku 2017.

5. Planowanie rozwoju architektonicznego i urbanistycznego obszaru będącego dobrem ekonomicznym

W pracy zbiorowej pod kierunkiem A. Bohma (Bohm et al., 2013), istotę planowania przestrzennego w okolicznościach wysokich walorów krajobrazowych obszaru określa się jako znajdowanie równowagi pomiędzy ochroną a udostępnianiem (Bohm et al., 2013, s. 5). Wymienia się również trudności, wynikające ze specyfiki życia we współczesnych okolicznościach. Przede wszystkim, nie jesteśmy już uzależnieni od rzeki jako źródła transportu oraz energii wodnej.

A. Bohm wymienia trzy główne okoliczności, które utrudniają rozwiązanie problemu równowagi między ochroną a udostępnianiem:

- wzrost liczby użytkowników przestrzeni oraz ich możliwości penetracji atrakcyjnych obszarów,
- malejący zasób atrakcyjnych obszarów, tłumaczony jako „przewaga popytu nad podażą",

- destrukcja systemu planowania przestrzennego w Polsce [Bohm et al., 2013, s. 5].

Gwałtowny rozwój technologiczny i przemysłowy, jak nastąpił w XX wieku, zniósł większość przeszkód, jakie stanowiły dawniej barierę dla rozbudowy terenów przedmieść, czy przeznaczenia ziemi pod inwestycje komercyjne. Tradycyjna rola podmiejskich obszarów rolniczych zanika wobec sytuacji importu i nadprodukcji żywności. Buduje się strefy przemysłowe, komercyjne, rekreacyjne, czy mieszkalne.

Omawiając to zagadnienie należy powrócić do wspomnianego wcześniej pojęcia REGIONALIZMU ARCHITEKTONICZNO-KRAJOBRAZOWEGO, stworzonego ostatecznie przez J. Bogdanowskiego w 1983 roku: jest to zbiór „[…] elementów naturalnych i kulturowych zestawionych według ich tradycyjnych powiązań, wyróżniających jakiś obszar względem otoczenia […]"

Jako trzy główne formy działań w ramach regionalizmu wymieniał kierunki:

- OCHRONĘ – jako utrzymanie stanu krajobrazu harmonijnego w sposób bierny lub czynny,
- ODNOWĘ – rewaloryzację krajobrazów kulturowych lub rekultywację naturalnych,
- PRZEKSZTAŁCANIE – tworzenie na nowo ładu lub piękna realizowane przede wszystkim poprzez kontynuację tradycji. [Myczkowski, 2001, s. 422].

Jako problem zasadniczy w regionalizmie krajobrazowym, Zbigniew Myczkowski określał poczucie tożsamości z miejscem, regionem i krajem. We wspomnianej wcześniej rozprawie doktorskiej, analizował ten problem właśnie na przykładzie właśnie Doliny Prądnika. Główne wnioski ze swojej analizy zaprezentował ponownie na konferencji w Ojcowskim Parku Narodowym w roku 2001, tym razem określając zasób przyrodniczy, kulturowy i krajobrazowy fragmentu Doliny Prądnika znajdującej się w tymże parku. [Myczkowski, 2001, s. 422] Zapoznając się z tą analizą można zaryzykować stwierdzenie, że biorąc pod uwagę to, iż istnienie Ojcowskiego Parku Narodowego wyraża postawę człowieka w poczuciu tożsamości z miejscem, regionem i krajem [Myczkowski, 2001, s. 424], to powołanie parku narodowego w całej Dolinie Prądnika jest szansą na przywrócenie dawnej wartości tego obszaru. Charakterystyka terenu nadrzecznego do dzisiaj odbija się chociażby w, nadal używanych, nazwach zwyczajowych, takich jak Młyn, Młynnik, Hamernia, czy Młyny. Jest to kolejny czynnik, jak pisze Z. Myczkowski, utrwalający tożsamość kulturową, przyrodniczą oraz regionalizm architektoniczno-krajobrazowy tych okolic [Myga-Piątek, 2001, s. 72].

W interesujący sposób do tożsamości z miejscem i regionem podeszły w 2018 Bernadetta Zawilińska i Laura Kochel [Kochel i Zawilińska, 2018], przeprowadzając badania dotyczące społecznego postrzegania rozwoju zabudowy w Ojcowskim Parku Narodowym i jego otulinie. Nigdy wcześniej opinie mieszkańców na temat nie zostały zebrane i opisane. Dwa etapy badań objęły grupę łącznie 40 osób. W 2016 zbadano mieszkańców miejscowości znajdujących się na terenie OPN, w wieku od 16 lat wzwyż. W 2018 badano pracowników władz samorządowych, instytucji kultury, oraz prowadzących działalność turystyczną.

Wyniki były zaskakujące i wykazały dużą rozbieżność między poglądami na temat kształtowania zabudowy na terenie parku narodowego i w otulinie wyrażonymi przez lokalną społeczność a zaleceniami wynikającymi z priorytetów ochrony walorów przyrodniczych i krajobrazowych. Głównym problemem dla mieszkańców związanym z funkcjonowaniem Parku były utrudnienia w budowie nowych domów oraz rozbudowie lub modernizacji już

istniejących. Zazwyczaj byli oni przeciwni tym ograniczeniom, popierając dalszy rozwój zagospodarowania Parku i otuliny, lub nawet postulowali likwidację tej strefy ochronnej [Kochel i Zawilińska, 2018]. Można więc zakładać, że wynika to też z braku odpowiedniej edukacji mieszkańców w temacie charakteru miejsca, w którym dane im jest mieszkać.

Jeśli chodzi o formy działań, należy pokrótce rozwinąć ich definicje. Pojęcie ochrony terenów o najwyższych wartościach przyrodniczych i kulturowych, pojawiło się w praktyce w połowie XIX wieku wraz z koncepcją parków narodowych. Proces polegający za wprowadzaniu statusów prawnych ograniczających eksploatację takich terenów trwa do dzisiaj i ma charakter globalny [Bohm et al., 2013, s. 5].

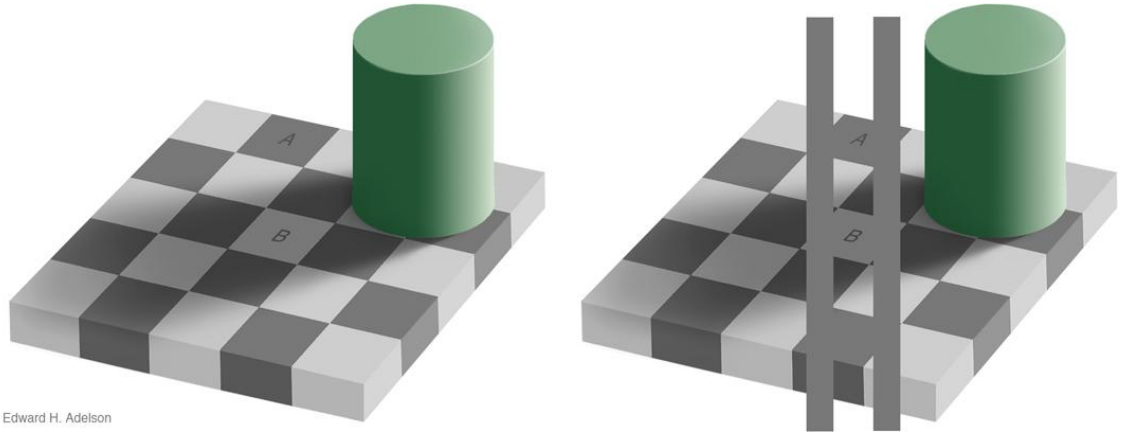
Odnowa odnosi się do przywracania do pierwotnego stanu i przeznaczenia zarówno krajobrazu naturalnego, jaki i kulturowego (w tym dziedzictwa architektury) .

Przekształcanie dotyczy działań mających na celu tworzenie na nowo ładu lub piękna, w harmonii z tradycją, tak aby każdy użytkownik czuł się na miejscu. Jak to osiągnąć?

Krajobraz jest przestrzenią publiczną. Jeśli będziemy tworzyć jego strukturę tworząc zakazy, użytkownicy przestrzeni nie będą czerpać radości z jej korzystania. Należy tworzyć bezpieczną infrastrukturę, poczynając od rozdzielenia ruchu pieszego i kołowego. Stworzenie odpowiedniej infrastuktury, jak parkingi podziemne czy bazy wypadowe sprawi, że użytkownicy samochodów nie będą odczuwali konieczności wjazdu do parku narodowego.

Krajobraz Doliny Prądnika jest przestrzenią publiczną o wysokim walorze estetycznym, stanowi więc dziedzictwo w postaci materialnej. Jedynym elementem tego dziedzictwa, który można zmieniać, modyfikować, jest zabudowa. Należy dążyć do tworzenia z obiektów żywego muzeum – chociażby poprzez możliwość przebudowy obiektów przez obecnych mieszkańców i prowadzenia życia w warunkach parku narodowego. Zasadne jest również tworzenie nowej zabudowy podobnego typu, ale wprowadzając wysokiej jakości współczesną funkcję – hotelarską, rekreacyjną czy gastronomiczną

Ważną składową metodą analizy krajobrazu dotąd zaniedbywaną przez architektów krajobrazu, jest analiza cyfrowa. Argumentem, świadczącym o zasadności korzystania z tej metody pomocniczej, jest chociażby jeden z przytoczonych przez A. Bohma efektów, tzw. „szachownica Adelsona i zielony cylinder”. Jest to jedno ze złudzeń optycznych, które świadczy o tym, że nasz wzrok nie jest obojętny na czynniki zewnętrzne, których nieraz nie jesteśmy nawet świadomi.



Rysunek 2. Szachownica Adelsona i zielony cylinder. Kwadraty A oraz B na szachownicy mają identyczny odcień, choć na pierwszy rzut oka sprawiają wrażenie innych

Źródło: https://chwilezachwycone.blogspot.com/p/blog-page_28.html.

Model ten można łatwo odnieść do naszego sposobu postrzegania. Technologie komputerowe pozwalają na opracowanie wskaźników, które wspomagają obiektywizację osądu. Pośród istniejących metod warto wymienić analizy cyfrowe z wykorzystaniem modeli:
- statycznych (model cyfrowy terenu) – system RSTM, główne źródło informacji o terenie używane przez Google Earth;
- funkcjonalnych (model, wykres i mapa widoczności) – zjawiska wymodelowane w przestrzeni cyfrowej na podstawie surowych danych;
- map składnikowych wykonywanych na terenie studialnym, w tym mapa ekspozycji biernej (MEB), oraz mapa ekspozycji czynnej (MEC) – służącego do modelowania czynników atrakcyjności krajobrazu. Dokładny opis i analiza wszystkich metod została zawarta w pracy zbiorowej pod redakcją i kierownictwem A. Bohma [Bohm et al., 2013].

6. Podsumowanie

Już w 1859 roku, Deotyma wychwalała piękno Doliny Prądnika, pisząc m.in.: „Rajska dolino! Ty jesteś koroną; Na czole Polski przez Boga wykutą” [Wróblewski, 2004, s.18].

Unikalny charakter istniejącej zabudowy przemysłowej bardzo szybko zanika.

Forma zabytkowej nadrzecznej zabudowy Doliny Prądnika jest nieodłącznie tożsama z miejscem, regionem i krajem, a jej obecna sytuacja wynika z wieloletniej nieodpowiedniej priorytetyzacji działań ochronnych. Historyczna rola przemysłu w funkcjonowaniu tego obszaru w dalszym ciągu obecna jest chociażby w zwyczajowym nazewnictwie miejscowości. Obecność przemysłowej zabudowy nadrzecznej w Dolinie Prądnika ma nieodłączny związek z rozwojem przemysłu i możliwości człowieka. Wyjątkowość tego dziedzictwa niestety zanika w szybkim tempie [Ziarkowski, 2007]. Warto jednak zauważyć, że badania terenowe [Kochel i Zawilińska, 2018] pokazały, że bez istniejących już ograniczeń, jakkolwiek byłyby one niedoskonałe, degradacja terenów chronionych w ramach Ojcowskiego Parku Narodowego następowałaby w znaczenie szybszym tempie. Mimo tego, w dalszym ciągu najważniejszym zadaniem jest dążenie do ochrony całego obszaru Doliny Prądnika, aby móc podjąć działania chroniące resztę dziedzictwa.

Bibliografia:

1. Bogdanowski J., Kornecki M. (1961). Katalog zabytków budownictwa przemysłowego w Polsce, t.3, z.1, Powiat Kraków. Wrocław: Zakład Narodowy im.Ossolińskich, Wyd. Polskiej Akademii Nauk.
2. Bogdanowski J. (1958). Młyn „pod Latarnią Twardowskiego". W: Ziemia. Nr s. 12-13. Kraków.
3. Bogdanowski J. (1983). Wprowadzenie do regionalizmu architektoniczno-krajobrazowego. W: Wiadomości Ekologiczne, t. 29 (s. I83-I97).
4. Bohm A. i in. (2013). Planowanie przestrzeni o wysokich walorach krajobrazowych przy użyciu cyfrowych analiz terenu wraz z oceną ekonomiczną. Kraków: Politecnika Krakowska im. T. Kościuszki.
5. Hajto-Pinkas M., Krótka historia młynów w Dolinie Prądnika, W: Zróżnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo-kulturowego Jury Krakowsko-Częstochowskiej, J. Partyka (red.), t. 3 - Suplement, Ojców 2005, s. 193-202.
6. Kochel L., Zawilińska B. (2018). Społeczne postrzeganie rozwoju zabudowy w Ojcowskim Parku Narodowym i jego otulinie. W: Biuletyn KPZK PAN, zeszyt 272. Praca zbiorowa (s. 344-355). Warszawa: Polska Akademia Nauk.
7. Łuczyńska-Bruzda M. (1983). Ochrona krajobrazu w Ojcowskim Parku Narodowym. W: Teka Komisji Urbanistyki i Architektury, t. XVII. Praca zbiorowa (s. 115-121). Kraków: Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Urbanistyki i Architektury. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
8. Łuczynska-Bruzda M. (1965). Zagospodarowanie przestrzenne Ojcowskiego Parku Narodowego. W: Chronimy Przyrodę Ojczystą, r. 21, z. 6, s. 5-12.
9. Łuczyńska-Bruzda M., Partyka J. (1979). Ojcowski Park Narodowy potrzeba poszerzenia granic. W: Teka Komisji Urbanistyki i Architektury, t. XIII. Praca zbiorowa (s. 73-80). Kraków: Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Urbanistyki i Architektury. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
10. Myczkowski Z. (1998). Krajobraz wyrazem tożsamości w wybranych obszarach chronionych w Polsce. Kraków: Wyd. Politechniki Krakowskiej.
11. Myczkowski Z. (1990). Regionalizm architektoniczno-krajobrazowy Doliny Prądnika. Kraków: Wyd. Politechniki Krakowskiej.
12. Myczkowski Z. (2001). Regionalizm architektoniczno-krajobrazowy Doliny Prądnika w Ojcowskim Parku Narodowym. W: Badania Naukowe w Południowej Części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Praca zbiorowa (s. 422-425). Ojców: Wyd. OPN.
13. Myczkowski Z., Oremus F. W. (1985). Zespoły młynarskie w krajobrazie Doliny Prądnika, W: Teka Komisji Urbanistyki i Architektury, t. 19. Kraków: Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Urbanistyki i Architektury. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
14. Myga-Piątek U. (2001). Wpływ gospodarki wodnej na przemiany krajobrazu Doliny Prądnika. W: Badania Naukowe w Południowej Części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Praca zbiorowa (s. 69-72). Ojców: Wyd. OPN.
15. Partyka J. (2002). Ruch turystyczny w Ojcowski Parku Narodowym. W: Użytkowanie turystyczne parków narodowych. Praca zbiorowa (s. 303-314). Ojców: wyd. OPN.

16. Pulinowa M. (2001). Czas na edukację regionalną w Dolinie Prądnika. W: Badania Naukowe w Południowej Części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Praca zbiorowa (s. 443-445). Ojców: Wyd. OPN.
17. Rączka J. W. (1978). Młyny królewskie w krajobrazie Krakowa część I. W: Teka Komisji Architektury i Urbanistyki, T. XII. Praca zbiorowa (s. 19-30). Kraków: Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Urbanistyki i Architektury. Państ. Wydaw. Naukowe.
18. Rączka J. W. (1979). Młyny królewskie w krajobrazie Krakowa część II. W: Teka Komisji Architektury i Urbanistyki, T. XIII. Praca zbiorowa (s. 7-15). Kraków: Polska Akademia Nauk. Oddział w Krakowie. Komisja Urbanistyki i Architektury. Państ. Wydaw. Naukowe.
19. Wróblewski K. (2004). Nad Prądnikiem. Przewodnik po Ojcowie i jego okolicach. Ojców: wyd. Ojcowski Park Narodowy.
20. Ziarkowski D. (2009). Przekaz treści historyczno-artystycznych w przewodnikach po Dolinie Prądnika do 1939 roku. W: Sztuka i podróżowanie. Studia teoretyczne i historyczno-artystyczne. Praca zbiorowa (s. 159-178). Kraków: wyd. Proksenia.
21. Ziarkowski D. (2007). Zabytki a turystyka. Studium poświęcone historii naukowego i krajoznawczego poznawania. Kraków: wyd. Proksenia.

Opracowania niepublikowane:

22. Bogdanowski J. i in. (2001). Dolina Prądnika. Zabytek kultury Rzeczypospolitej Polskiej kierowany do wpisu na Listę Światowego Dziedzictwa. Warszawa: wydruk komputerowy. (przechowywany w Archiwum Ojcowskiego Parku Narodowego).
23. Kornecki M. (1982). Prądnik Korzkiewski. Młyn wodny Jabłońskiego. Kraków. (maszynopis przechowywany w Archiwum Małopolskiego Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków w Krakowie).
24. Kornecki M. (1981). Prądnik Korzkiewski. Młyn wodny Knapika. Kraków. (maszynopis przechowywany w Archiwum Małopolskiego Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków w Krakowie).
25. Kornecki M. (1982). Prądnik Korzkiewski. Młyn wodny Tadeusza Machnika. Kraków. (maszynopis przechowywany w Archiwum Małopolskiego Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków w Krakowie).
26. Kornecki M. (1982). Skała – Grodzisko II. Młyn i tartak wodny Karola Boronia. Kraków. (maszynopis przechowywany w Archiwum Małopolskiego Wojewódzkiego Konserwatora Zabytków w Krakowie).
27. Śledzikowski T. (1986). Architektura drewniana Doliny Prądnika. Kraków. Praca magisterska napisana w Instytucie Etnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego. (maszynopis przechowywany w archiwum jednostki dyplomującej).
28. Inwentaryzacja 13 zachowanych układów młynarskich, dokonana w latach 1981-82 przez grupę studentów Wydziału Architektury Politechniki Krakowskiej, pod kierunkiem M. Łuczyńskiej-Bruzdowej oraz Z. Myczkowskiego.
29. Materiały źródłowe i i szkice terenowe J. Bogdanowskiego z archiwum M. Bogdanowskiej.

15. ANALIZA WPŁYWU ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH NA WŁASNOŚCI FOTOWOLTAICZNE BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH

Ludwik Poniewiera, Katarzyna Broy, Natalia Feldek, Kamila Ksionsyk, Klaudia Niedziela, Daria Sudak, Magdalena Szindler, Aleksandra Drygała
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Studenckie Koło Naukowe SKN LabTech
ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice
Email: ludwpon220@student.polsl.pl

1. Wstęp

W ostatnim czasie klimat w skali globalnej znacznie się zmienia, co wiąże się z coraz większym zagrożeniem dla ekosystemów, ludzkiego zdrowia i gospodarki. Ponadto światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną stale się zwiększa. Odnawialne źródła energii (OŹE) to przyszłość energetyki, nadzieja na ograniczenie zanieczyszczenia środowiska oraz uniezależnienia się od tradycyjnych dostaw energii. OŹE wykorzystują naturalne bogactwa Ziemi, które nie są szkodliwe dla środowiska, nie przyczyniają się do wzrostu średniej globalnej temperatury i wyczerpywania zasobów Ziemi[Dobrzański, Drygała, Konieczny, Lelątko, 2007; Mohtasham 2015].

Wśród wielu rodzajów OŹE jedną z ogólnodostępnych, najmniej kapitałochłonnych jest pozyskanie energii z promieniowania słonecznego. Jest ona bezpieczna dla środowiska, zupełnie darmowa, nie wymagająca transportu. Jednym z urządzeń umożliwiających przekształcenie tego rodzaju energii na energię elektryczną jest ogniwo fotowoltaiczne [Gul, Kotak, Muneer, 2016; Lewandowskii Klugmann-Radziemska, 2017].W ostatnich latach swoją uwagę skupiająbarwnikowe ogniwa fotowoltaiczne, które zostały wynalezionew 1988 roku przez Briana O'Regana i Michaela Grätzela [O'Regan iGratzel, 1991]. Ich działanie jest podobne do zachodzącego w przyrodzie procesu fotosyntezy.Urządzenia te nazywa są również ogniwamiDSSC (ang.dye-sensitizedsolarcells)bądź od nazwiska jednego z wynalazców ogniwamiGrätzela. Ich sprawność obecnie sięga 14% [Ji, Zhou, Eom, Kim, Kim, 2020], a badania stabilności wykazały, że czas życia DSSCs wynosi 10 lat [Siuzdak, 2014].

Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne składa się z[Dobrzański Mucha, Prokopiuk vel Prokopowicz, Drygała, Lukaszkowicz, 2014; SharamaSharma, Sharma, 2018;Siuzdak,Klein, Łapiński, Cenian, 2015]:

- fotoanody, która jest zbudowana z nanokrystalicznego, półprzewodzącego tlenku metalu uczulonego barwnikiem,
- przeciwelektrody (katody), składającej się z materiału katalizującego reakcję redoksową,
- elektrolitu zawierającego parę redoksowąI^-/I^{3-} rozpuszczoną w odpowiednim medium.

FotoanodęDSSCsstanowi porowata warstwa tlenku metalu składająca się z cząsteczek rozmiarów nanometrycznych, naniesiona na przeźroczyste i przewodzące podłoże – płytka szklana z jednostronnie osadzoną warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO)[Cheng i in., 2013; Yi i in., 2019].

Najczęściej jako materiały tlenkowe wykorzystuje się[Fan, Yu, Ho, 2017]:

- dwutlenek tytanu TiO_2- najczęściej wykorzystywany,
- tlenek cynku ZnO,
- tlenek niobu Nb_2O_5,
- tlenek cyny SnO_2.

Barwnik odpowiedzialny za efektywne pochłanianie promieniowania słonecznego z zakresu światła widzialnego jest zaadsorbowany na powierzchni porowatego tlenku metalu. Molekuły barwnika są trwale zamieszczone na powierzchni warstwy tlenku przez utworzenie wiązania między ugrupowaniem, np. karboksylowym (znajdującym się w strukturze barwnika) a grupą hydroksylową TiO_2[Gratzel, 2003; Siuzdaki in., 2015].

Barwniki powinny[Andualemi Demiss, 2018]:

- posiadać szerokie widmo absorpcji promieniowania słonecznego,
- być odporne na fotodegradację, stabilność elektrotermiczną i termiczną,
- charakteryzować się bardziej dodatnim poziomem stanu utlenionego niż potencjał redoksowy elektrolitu (co zapewnia regenerację barwnika),
- posiadać ugrupowania umożliwiające trwałe związanie z powierzchnią tlenku (-COOH,-SO_3H,-H_2PO_3),
- mieć energię wzbudzenia barwnika wyższą niż krawędź pasma przewodnictwa półprzewodnika, aby by mógł zajść odpowiedni proces przeniesienia elektronu pomiędzy pasmem przewodnictwa półprzewodnika a wzbudzonym barwnikiem.

Barwnikami stosowanymi sąkompleksy[Siuzdak, 2014]:

- rutenu, np. cis-diizotiocyjanian bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo) rutenu (II), oraz jego sól tetrabutyloamoniowa,
- osmu,
- miedzi,
- porfiryny,
- ftalocyjaniany.

Warstwa platyny nałożona na przewodzące, przeźroczyste podłoże stanowi przeciwelektrodę (katodę) DSSC.Do jej zadania należy katalizowanie reakcji redukcji I_3^- do I^-.Elektrolit z parą redoksową I^-/I_3^- wypełnia przestrzeń pomiędzy elektrodami, której zadaniem jest regeneracja barwnika, czyli umożliwianie powrotu ze stanu wzbudzonego do podstawowego [Wu, Lan, Lin, Huang, Huang, 2017].

Zasada działania barwnikowych ogniw fotowoltaicznych różni się od krzemowych ogniw słonecznych działających w oparciu o klasyczne złącze p-n. Pod wpływem padającego promieniowania słonecznego foton jest absorbowany przez cząsteczki barwników, co powoduje wzbudzenie elektronu ze stanu podstawowego S^0 do stanu S^*. Następnie elektron jest przekazywany do pasma przewodnictwa półprzewodnika (tlenku metalu). Jednocześnie jon I^- redukuje molekuły barwnika ze stanu wzbudzonego S^* do stanu podstawowego S^0. Elektron zostaje przetransportowany przez porowatą warstwę półprzewodnika do

przewodzącej elektrody (FTO), a następnie przez obwód zewnętrzny przepływa do przeciwelektrody. Ostatecznie elektron jest dostarczony z katody na jon I_3^-, gdzie zostaje zredukowany do I^- ($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$) [Luceno-Sanchez, Diez-Pascual, Capilla, 2019; Nazeeruddin, Baranoff, Gratzel, 2011; Gamry Instruments].

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne mają niższe sprawności w stosunku do standardowo produkowanych krzemowych ogniw fotowoltaicznych. Jednak biorąc pod uwagę ich zalety stały się bardzo konkurencyjne. DSSCs charakteryzują się między innymi [Kopczyńska, Podsiadło, 2017; Siuzdak i in., 2015; Szlachta, Marszałek, Chrobak, 2014; Electrotile]:

- dobrym stosunkiem wydajność do ceny. Brak konieczności stosowaniazaawansowaneji wysokokosztowej aparatury (np. sitodruk) oraz ogólnodostępność i niska cena większości wykorzystywanychmateriałówredukują koszty produkcji,
- możliwością doboru koloru oraz zmiany stopnia transparentności. Kolor zależy m. in. od zastosowanego barwnika czy warstwy tlenkowej. Sprawia to, że barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne mogą być wykorzystywane nie tylko jako panel słoneczny na dachu budynku, ale jako szyba fotowoltaiczna (zastępując tradycyjne szkło) lub element dekoracyjny,
- długą żywotnością. Powołując się na badania stabilności, domniemany czas życia w warunkach eksploatacji wynosi do 10 lat. Ponadto, DSSCs nie ulegają degradacji przy wysokim natężeniu światła,
- elastycznością i lekkością. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne mogą być wytwarzane na giętkich podłożach. Dodatkowo nanoszone warstwy są cienkie, co wpływa na zmniejszenie masyogniwa. Te własności znacznie zwiększają zakres ich aplikacji chociażby o przedmioty codziennego użytku np. poprzez wbudowanie fotogniwado torby czy plecaka umożliwiając ładowanie podręcznego sprzętu elektronicznego,
- mniejszym spadkiem efektywności przy dużym kącie padania promieni słonecznych i niskim jego natężeniu w stosunku do konwencjonalnych fotoogniw. W budowie DSSC stosowane są barwniki, które absorbują światło rozproszone oraz promieniowanie fluorescencyjne. Tradycyjne ogniwa zawodzą przy słabym oświetleniu czy zachmurzeniu, podczas gdy DSSC pracują bez znacznego spadku wydajności,
- możliwością produkcji fotoogniw w różnych kształtach. Dzięki wykorzystywanym podczas produkcji technikom nanoszenia warstw aktywnych możliwe jest tworzenie różnorodnych wzorów poczynając od prostych figur geometrycznych po unikatowe, skomplikowane motywy,
- niskoemisyjnością CO_2 w trakcie produkcji. Podczas wytwarzania barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego do atmosfery dostaje się znikoma ilość dwutlenku węgla w przeciwieństwie do jego emisji w trakcie produkcji tradycyjnych krzemowych ogniw słonecznych,
- krótkim czasem zwrotu energii wykorzystanej na wytworzenie modułu fotowoltaicznego w porównaniu z innymi rodzajami fotoogniw. Zwrot energii zużytej

dla DSSC wynosi ok. 0,3 roku, podczas gdy ogniwa krzemowe potrzebują na to około 2 lat.

Jeden z problemów barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych związany jest z wyciekiem lub odparowaniem ciekłego elektrolitu, co wpływa na obniżenie żywotności i wydajności.

Ze względu na to, że elektrolit zawiera lotne związki organiczne oraz rozpuszczalniki DSSCs muszą być bardzo dokładnie i precyzyjnie uszczelnione [Szindler, Szindler, 2018].

Aktualnie trwają intensywne prace badawcze nad rozwojem technologii barwnikowych ogniw fotowoltaicznych [Solaronix]. Ze względu na wysoki koszt platyny i jej ograniczone zasoby poszukuje się nowych materiałów o wysokiej aktywności katalitycznej, dobrej przewodności oraz odporności chemicznej na działanie elektrolitu [Thomas i in., 2013]. Wielu badaczy podjęło tematykę zastosowania jako warstwy katalitycznej materiałów węglowych takich jak grafen [Dobrzański,Prokopiuk vel Prokopowicz, Lukaszkowicz, Drygała, Szindler, 2015;Imoto i in., 2003;Lukaszkowiczi in., 2016] i nanorurki węglowe [Huang i in., 2012; Drygała i in. 2016].W ramach niniejszej pracy określono wpływ zastosowania dwóch rodzajów materiałów węglowych – grafitu i sadzy jako warstwy katalitycznej na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych.

2. Technologia wytwarzania barwnikowych ogniw fotowoltaicznych, zastosowane materiałyoraz metodyka badań

W ramach niniejszej pracy wytworzono DSSCs z trzema rodzajami przeciwelektrod:

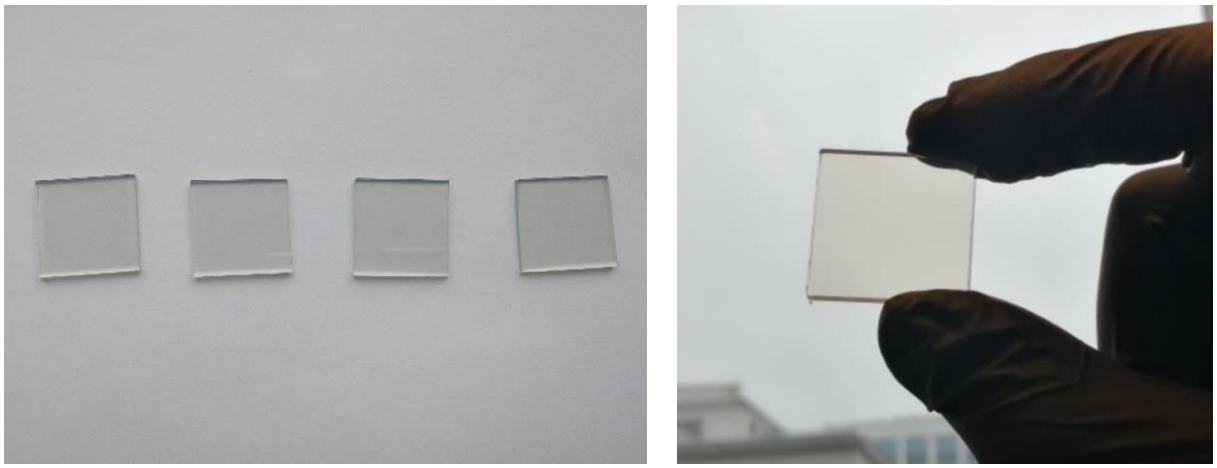
- węglową na bazie sadzy,
- węglową na bazie grafitu,
- platynową (jako katodę porównawcza).

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne wytworzono według następujących etapów:

- przygotowanie powierzchni podłoży,
- wykonanie fotoanody,
- wytworzenie przeciwelektrody,
- połączenie fotoanody z przeciwelektrodą i umieszczenie elektrolitu pomiędzy nimi.

2.1. Przygotowanie powierzchni podłoży

Jako podłoże w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych wykorzystano płytki szklane z jednostronnie osadzoną warstwą FTO o rezystywności 7 Ω/□ i wielkości 25 x 25x 2,3mm (Rys. 1). Płytki kolejno czyszczono w izopropanolu, detergencie i alkoholu etylowym poddając je działaniu ultradźwięków w każdym z odczynników przez 10 minut, a następnie suszono sprężonym powietrzem.



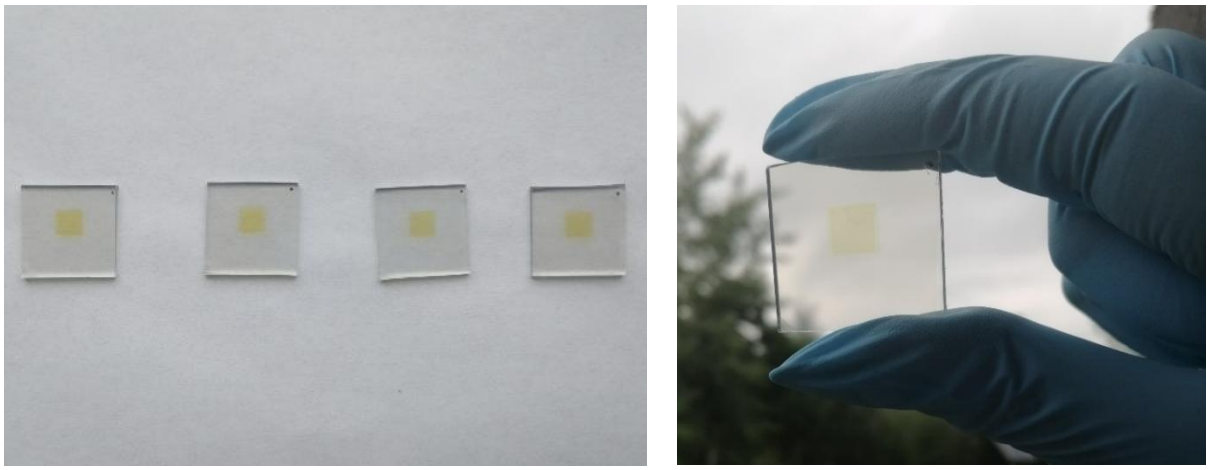
Rysunek 1. Podłoże szklane z jednostronnie osadzoną warstwą FTO po oczyszczeniu

2.2. Wytworzenie fotoanody

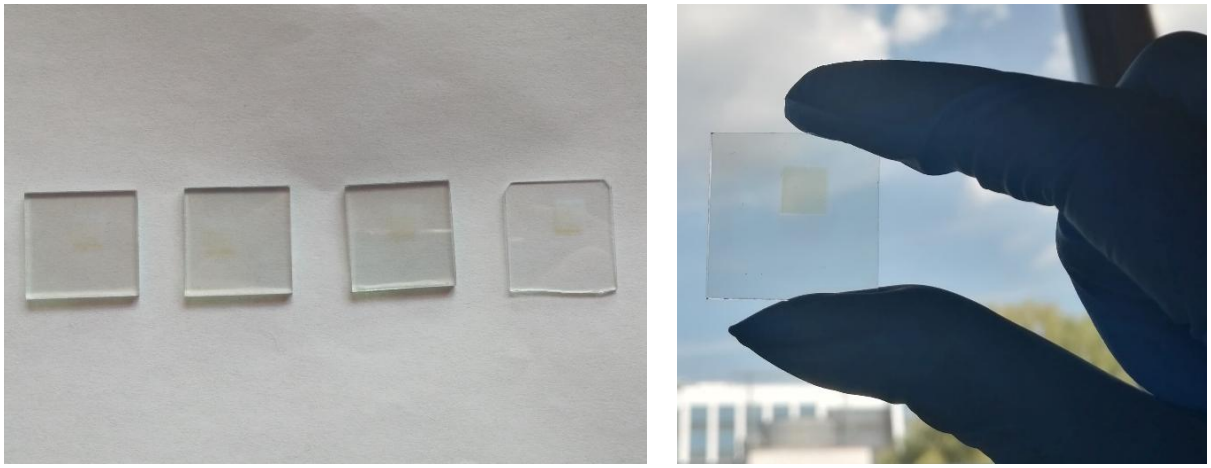
Fotoanodę DSSCs wytworzono przez naniesienie pastyTiO_2 (18NR-T firmy Greatcell Solar) na podłoże szklane z FTO metodą sitodruku z wykorzystaniem poliestrowego sita (Rys. 2) umożliwiającego nadruk warstwy o powierzchni 7 x 7mm (Rys. 3). Następnie podłoża wygrzewano w temperaturze 500^0 C przez 30 minut (Rys. 4). W celu zabarwienia szkiełka z FTO z naniesioną warstwą TiO_2 umieszczono w barwniku N719 na 24 godziny (Rys. 5 i Rys 6).



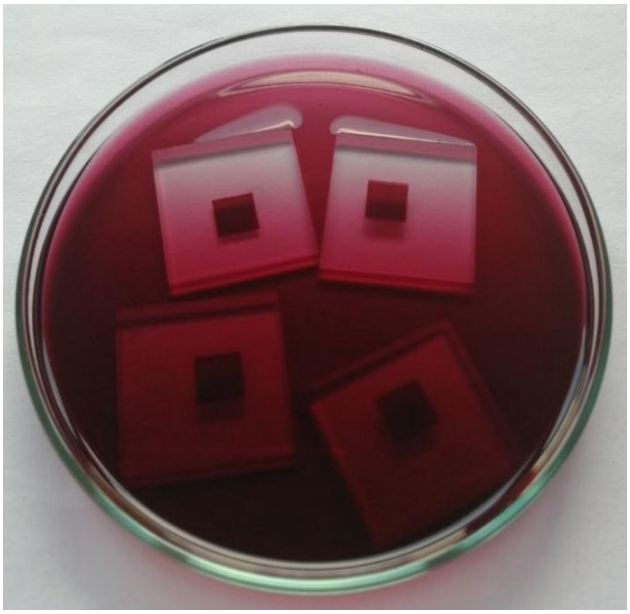
Rysunek 2. Poliestrowa matryca do sitodruku



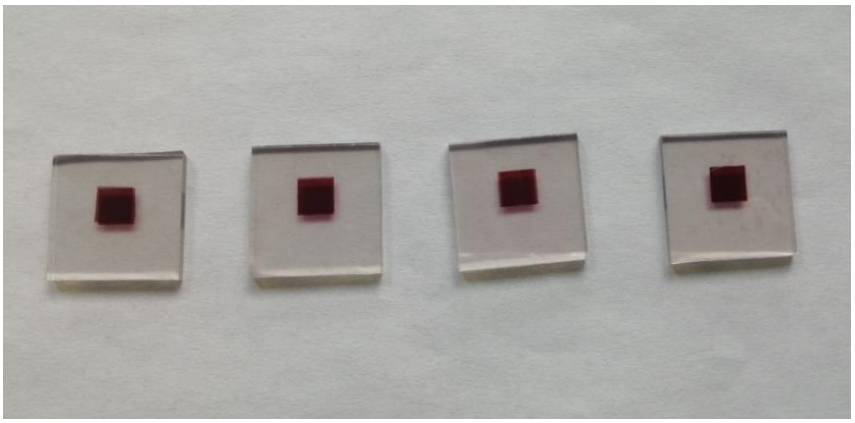
Rysunek 3. Warstwa TiO_2 naniesiona na podłoże szklane z FTO przed wygrzewaniem



Rysunek 4. Warstwa TiO_2 naniesiona na podłoże szklane z FTO po wygrzaniu



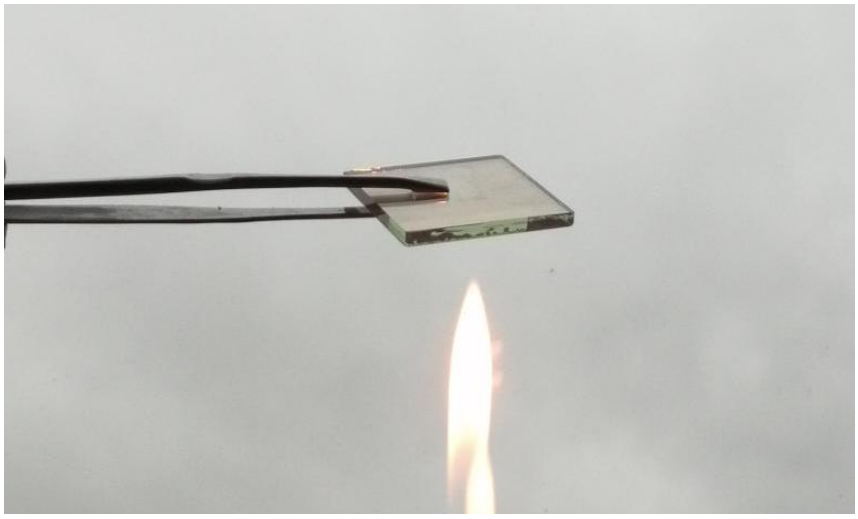
Rysunek 5. Barwienie warstwy TiO_2 naniesionej na podłoże szklane z FTO



Rysunek 6. Warstwa TiO_2 naniesiona na podłoże szklane z FTO po barwieniu

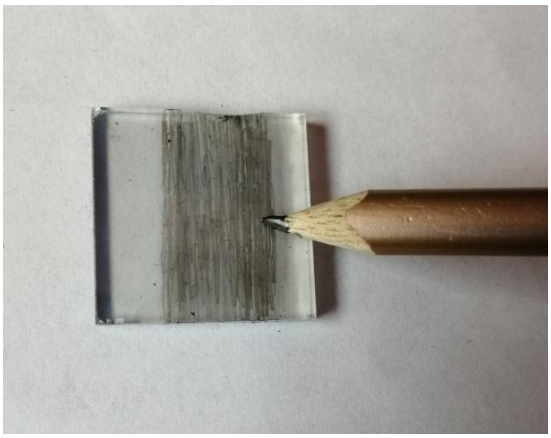
2.3. Wytworzenie przeciwelektrody (katody)

W ramach pracy wykonano przeciwelektrody węglowe na bazie sadzy i grafitu. W celu osadzenia warstwy sadzy podłoże szklane z FTO utrzymywano przez 5 sekund nad płomieniem (Rys. 7).



Rysunek 7. Nanoszenie warstwy sadzy na podłoże z FTO

Przeciwelektrodę grafitową wytworzono przez zamalowanie miękkim ołówkiem części podłoża z FTO (Rys. 8).

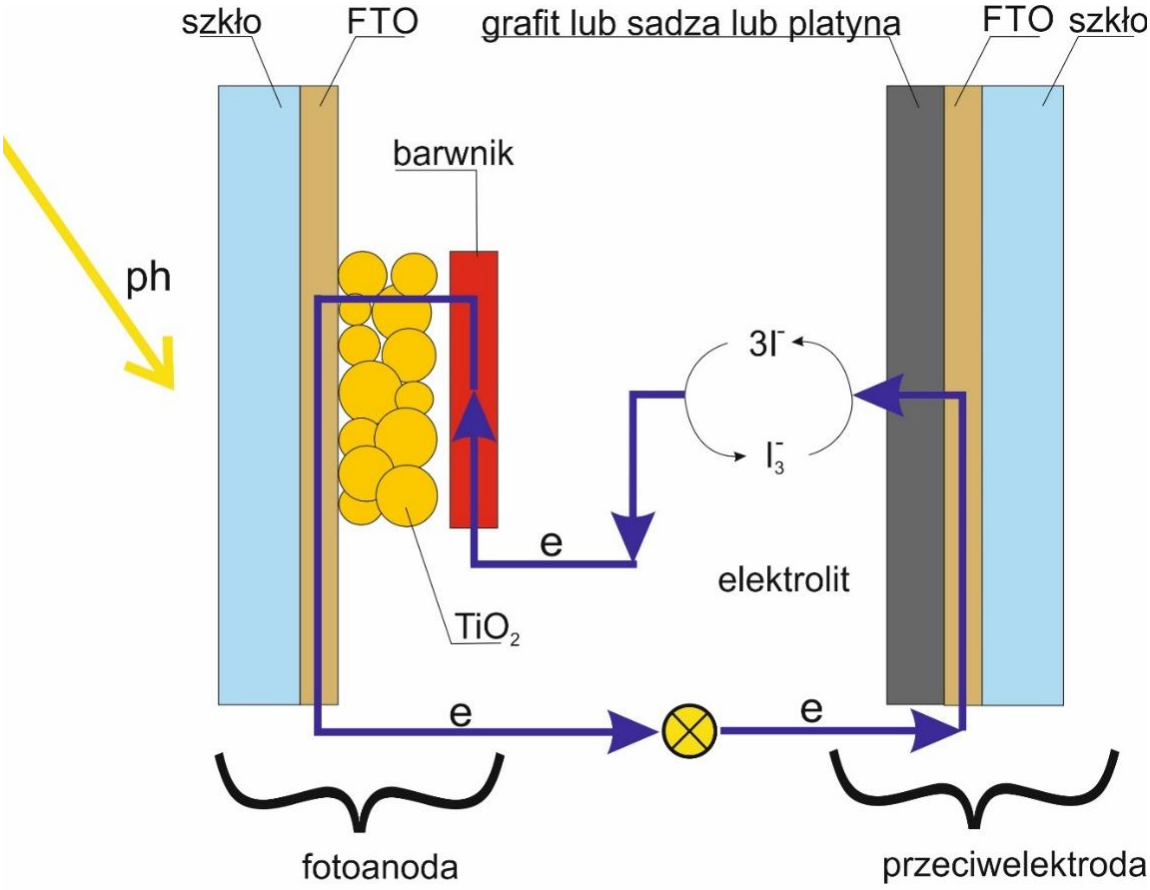


Rysunek 8. Nanoszenie warstwy grafitu na podłoże z FTO

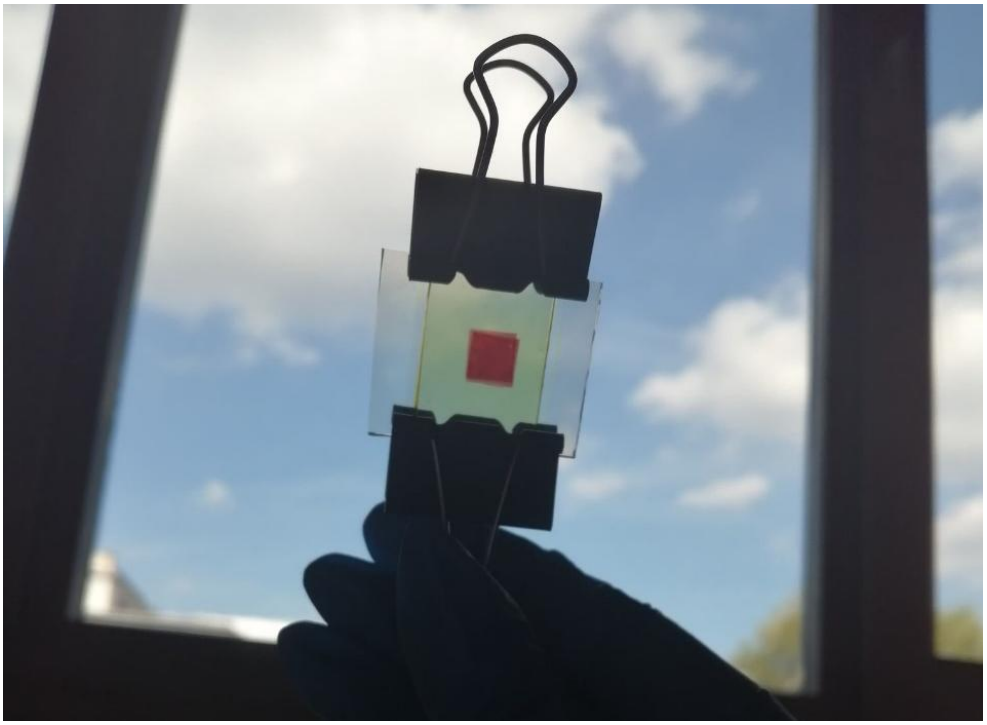
Jako katodę porównawczą wykonano przeciwelektrodę platynową, którą wytworzono przez naniesienie pasty platynowej (firma Sigma Aldrich) metodą sitodruku, którą następnie wygrzano w temperaturze 450^0 C przez 30 minut (Rys. 13).

2.4. Połączenie fotoanody z przeciwelektrodą i umieszczenie elektrolitu pomiędzy nimi:

W celu wytworzenia DSSC połączono ze sobą fotoanodę z przeciwelektrodą, a pomiędzy nimi umieszczono elektrolit (EL-HSE firmy Greatcell Solar). Na rysunku Rys. 9i 10 przedstawiono odpowiednio schemat i rzeczywistą konstrukcję wytworzonego barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego.



Rysunek 9. Schemat wytworzonego barwnikowego ogniwa fotowoltaiczne[Dobrzański i in. 2014;Sharma i in., 2018; Solaronix]



Rysunek 10. Wytworzone barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne

3. Metodyka badań

Pomiar transmitancji podłoża (szkło z FTO) wraz z osadzonymi warstwami sadzy i grafitu wykonano z wykorzystaniem spektrofotometru Evolution 220 firmy Thermo Scientific w zakresie długości fali 300÷800 nm(Rys. 11).



Rysunek11.SpektrofotometrEvolution 220 firmy Thermo Scientific

Własności elektryczneDSSCs wyznaczono przy użyciu systemu do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych SS I V CT 02firmy PV Test Solutions Tadeusz Żdanowicz (Rys. 12).

4. Wyniki i dyskusja

Na podstawie obserwacji okiem nieuzbrojonym topografii powierzchni przeciwelektrody na bazie platyny i grafitu stwierdzono, że powierzchnia jest jednorodna (Rys. 13-15). Zaobserwowano, że platynowa warstwa katalityczna charakteryzuje się największą przezroczystością (Rys. 13).

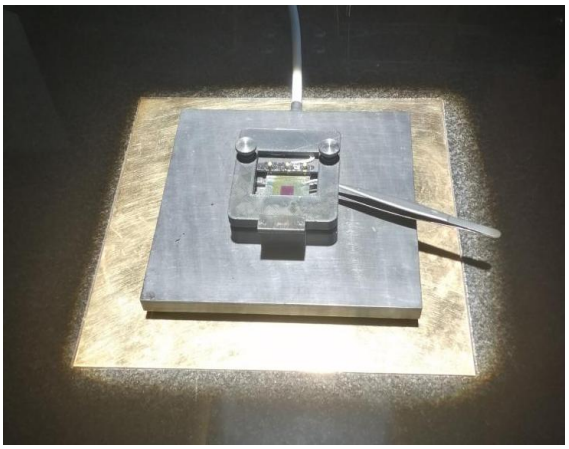
a)



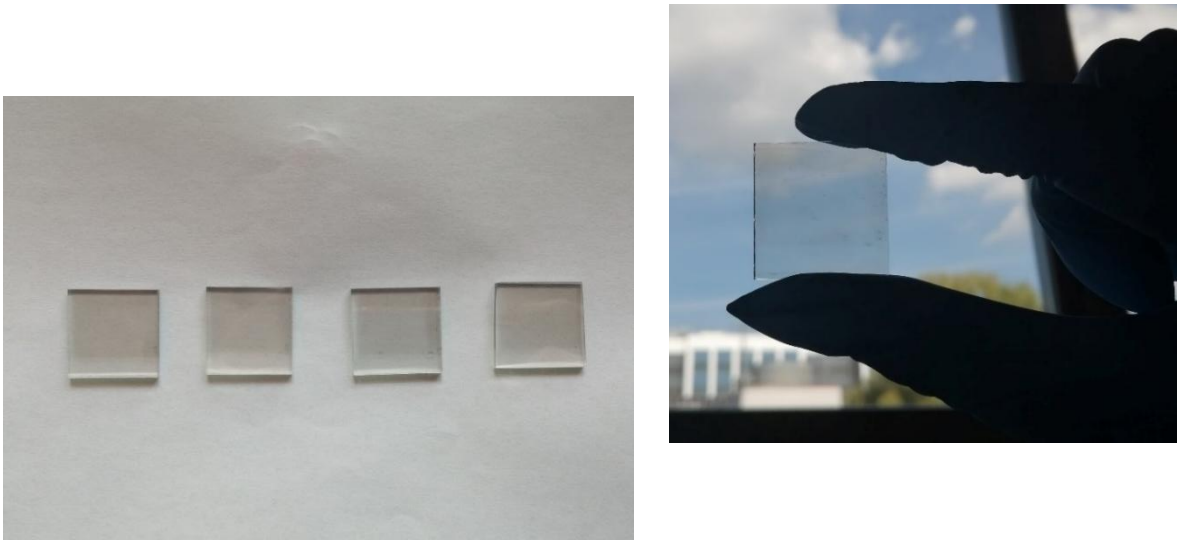
b)



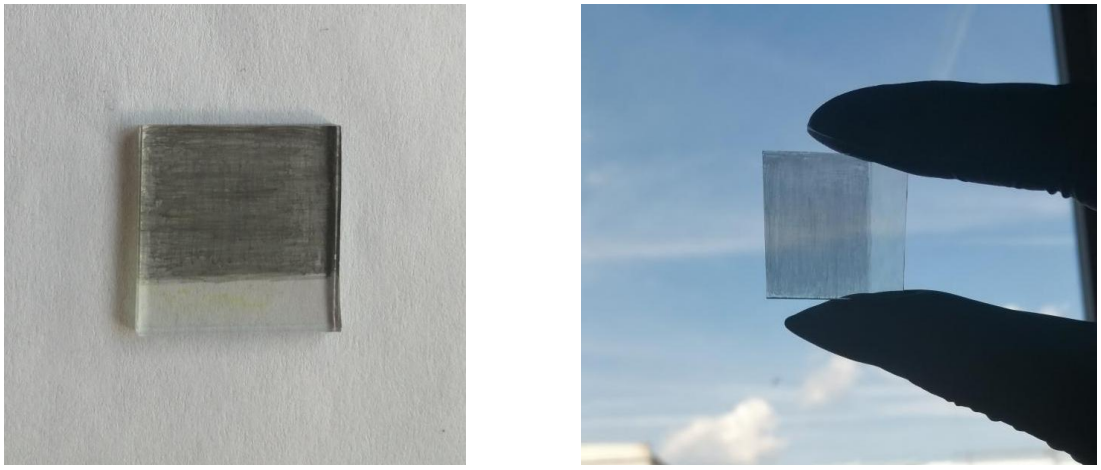
c)



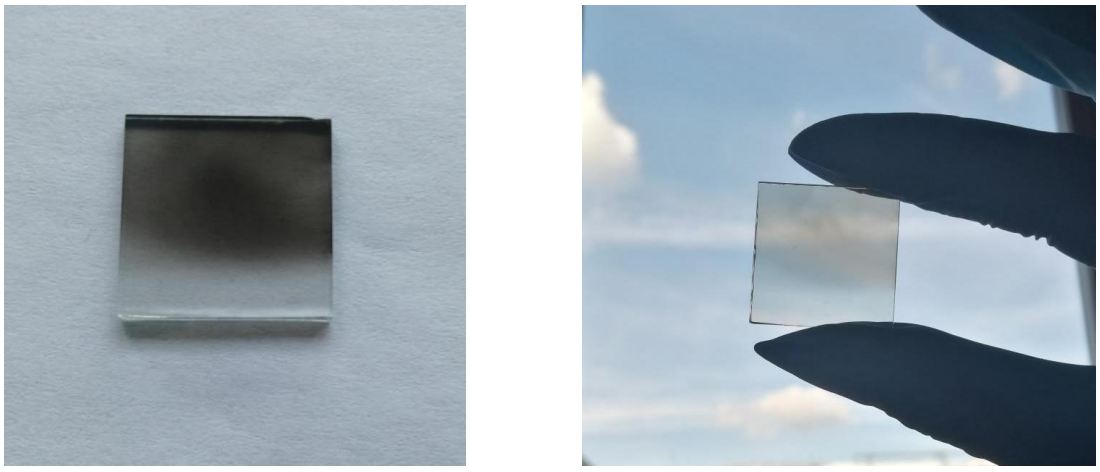
Rysunek 12. System do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych firmy PV Test Solutions Tadeusz Żdanowicz a) symulator promieniowania słonecznego, b) miernik Keithleya c) uchwyt pomiarowy



Rysunek 13. Przeciwelektroda platynowa naniesiona metodą sitodruku po wygrzewaniu



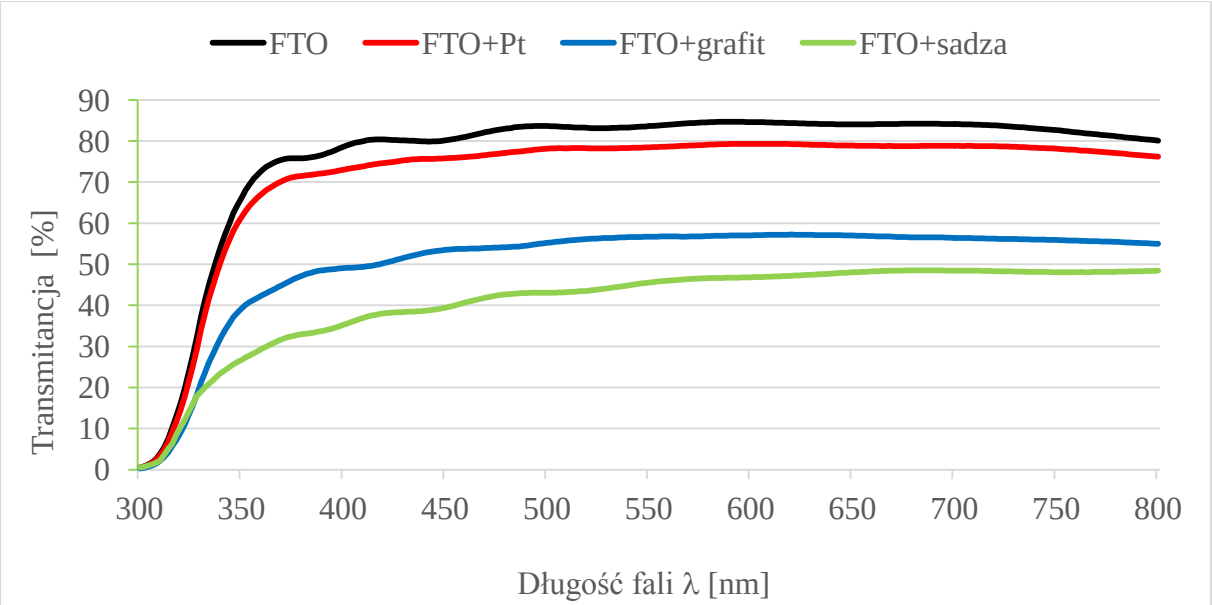
Rysunek 14. Przeciwelektroda węglowa na bazie grafitu



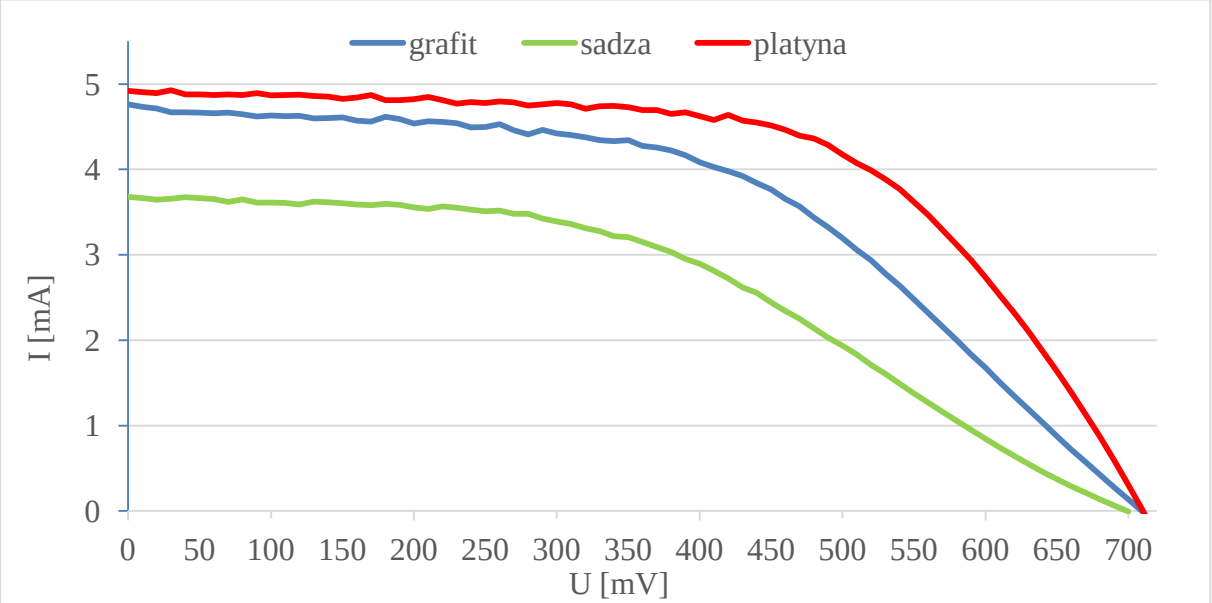
Rysunek 15. Przeciwelektroda węglowa na bazie sadzy

Wyniki badań pomiaru transmitancji dla przeciwelektrod platynowej i węglowych przedstawiono na Rys. 16. Warstwa katalityczna platynowa wykazuje największą transmitancję w porównaniu do pozostałych i wynosi powyżej 70 % w zakresie długości fali 370÷800 nm. Transmitancja dla warstw węglowych wynosi:

- powyżej 50 % w zakresie długości fali 418÷800 nm dla grafitu,
- powyżej 40 % w zakresie długości fali 456÷800 nm dla sadzy.



Rysunek 16. Zależność transmitancji światła od długości fali dla przeciwelektrod platynowej i węglowych



Rysunek 17. Charakterystyka prądowo-napięciowa barwnikowych ogniw fotowoltaicznych z przeciwelektrodą platynową oraz na bazie sadzy i grafitu

Na podstawie zmierzonych charakterystyk prądowo-napięciowych barwnikowych ogniw fotowoltaicznych z przeciwelektrodami platynową oraz węglowymi (na bazie sadzy i grafitu) wyznaczono podstawowe własności elektryczne (Rys. 17, Tabela 1).

Tabela 2. Własności elektryczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych z przeciwelektrodą platynową oraz na bazie sadzy i grafitu

Własności elektryczne	Przeciwelektroda platynowa	Przeciwelektrodana bazie sadzy	Przeciwelektrodagrafitowa
Prąd zwarcia I_{SC} [mA]	4,92	3,68	4,66
Napięcie obwodu otwartego U_{OC}[mV]	710,34	699,44	709,48
Punkt maksymalnej mocy P_M[mW]	2,09	1,16	1,69
Natężenie prądu w punkcie maksymalnej mocy I_M [mA]	4,22	2,93	3,82
Napięcie wpunkcie maksymalnej mocyU_M [mV]	495,57	395,16	442,25
Współczynnik wypełnienia *FF*	0,60	0,45	0,51
Sprawność η[%]	5,18	2,88	4,13

Najlepsze własności elektryczne uzyskano dla barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego
z przeciwelektrodą platynową. Porównując fotoogniwa wytworzone z wykorzystaniem przeciwelektrody węglowej stwierdzono, że największą sprawność wynoszącą 4,13 % osiąga barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne, w którym warstwę katalityczną wytworzono na bazie grafitu.

W przypadku DSSC z przeciwelektrodą grafitową prąd zwarcia jest o 0,98 mA większy i 0,26 mAmniejszyw stosunku do fotoogniw z przeciwelektrodą odpowiednio na bazie sadzy i platyny. Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne z przeciwelektrodą na bazie sadzy wykazuje napięcie obwodu otwartego mniejsze o 10,9 mV i 10,04mV w porównaniu do DSSCs z przeciwelektrodą odpowiednio platynową i grafitową. Współczynnik wypełnienia wytworzonych ogniw słonecznych mieści się w zakresie 0,45 do 0,6 przy czym największą jego wartość uzyskano dla DSSCs z przeciwelektrodą platynową

5. Wnioski

Obecnie prowadzone są zakrojone na szeroką skalę badania mające na celu zwiększenie sprawności jak i zmniejszenie kosztów produkcji ogniw słonecznych. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne nie wymagają zaawansowanej technologii wytwarzania, pracują przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania. Przezroczystość oraz możliwość zmiany koloru znacznie zwiększa zakres ich zastosowania w porównaniu do standardowo stosowanych krzemowych ogniw fotowoltaicznych.

Na podstawie dokonanej analizywpływu zastosowania materiałów węglowych (grafitu i sadzy) na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw fotowoltaicznych stwierdzono, że większą sprawność uzyskano dla fotoogniwa z warstwą katalityczną na bazie grafitu(4,13 %), jest ona o 1,25 punktów procentowychwyższa w porównaniu do wydajności DSSCs z przeciwelektrodą na bazie sadzy.

Zastosowanie materiałów węglowych na przeciwelektrodę DSSCs zmniejsza transmitancję w zakresie światła widzialnego, przy czym większą przepuszczalność światła uzyskano dla grafitowej warstwy katalitycznej i w zakresie długości fali 418÷800 nm jest większa niż 50 %.Choć własności elektryczne barwnikowych ogniw słonecznych z przeciwelektrodą platynową (5.18 %) są lepsze, nie wyklucza to zastosowania materiałów węglowych w konstrukcji fotoogniwa ze względu na niski koszt i dostępność grafitu oraz łatwość jego nanoszenia.

Bibliografia:

1. AndualemA., Demiss S. (2018). Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). Edelweiss Applied Science Technology, 2/1, 145–150.
2. Cheng W., Li W., Ji S., Yang D., Wang L., Qu X., Zhang C., Liang F., Wang Q., Li J., Yang Z. (2013). Oriented mesoporous TiO_2 film as photoanode for dye-sensitized solar cells. Jounal of Materials Chemistry A, 1, 8023-8028.
3. Dobrzański L.A., Drygała A., Konieczny J., Lelątko J. (2007). Structure of laser treated multicrystalline silicon wafers. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 21/2, 69-72.
4. Dobrzański L. A., Mucha A., Prokopiuk vel Prokopowicz M., Drygała A., Lukaszkowicz K. (2014). Technology of dye-sensitized solar cells with carbon nanotubes. Archives of Materials Science and Engineering, 70, 70-76.
5. Dobrzański L. A., Prokopiuk vel Prokopowicz M., Lukaszkowicz K., Drygała A., Szindler M. (2015). Graphene oxide film as semi-transparent counter electrode for dye-sensitized solar cell. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 73 (1), 13-20.
6. Drygała A., Dobrzański L.A., Szindler M., Prokopiuk vel Prokopowicz M., Pawlyta M., Lukaszowicz K. (2016). Carbon nanotubes counter electrode for dye-sensitized solar cells application. Archives of Metallurgy and Materials, 61/2, 803-806
7. Fan K., Yu J., Ho W. (2017). Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: a brief review. Materials Horizons, 4, 319-344.
8. Gratzel M. (2003). Dye sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photo chemistry Reviews, 4/2, 145-153.
9. Gul M., Kotak Y., Muneer T. (2016). Review on recent trend of solar photovoltaic technology. Energy Exploration & Exploitation, 34/4, 485-526.
10. Huang S., Sun H., Huang X., Zhang Q., Li D., Luo Y. and Meng Q. (2012). Carbon nanotube counter electrode for high-efficient fibrous dye-sensitized solar cells. Nanoscale Research Letters, 7/1 222-229.
11. Imoto K., Takahashi K., Yamaguchi T., Komura T., Nakamura J., Murata K. (2003). High-performance carbon counter electrode for dye sensitized solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 79/4, 459-469.

12. Ji J.-M., Zhou H., Eom Y.K., Kim C. H., Kim H. K. (2020). 14.2% Efficiency dye-sensitized solar cells by co- sensitizing novel Thieno[3,2- b]indole- based organic dyes with a promising porphyrin sensitizer. Advanced Energy Material, 10/15, 122-130.
13. Kopczyńska A., Podsiadło H. (2017). Wykorzystanie technik druku w produkcji tanich ogniw fotowoltaicznych. Acta Poligraphica, 9. 41-49.
14. Lewandowski W., Klugmann-Radziemska E. (2017). Proekologiczne odnawialne źródła energii: kompendium. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
15. Luceno-Sanchez J.A., Diez-Pascual A.M.,CapillaR.P. (2019). Materials for photovoltaics: state of art and recent developments. International Journal of Molecular Sciences, 20(4), 976-1018.
16. Lukaszkowicz K., Pawlyta M., Pasternak I., Dobrzański L.A., Prokopiuk vel Prokopowicz M., Szindler M., Drygała A. and Sitek J. (2016). Characterisation of graphene-based layers for dye-sensitised solar cells application. Surface Engineering, 32/11,816-822.
17. MohtashamJ. (2015). Review Article-Renewable Energies. Energy Procedia, 74, 1289-1297.
18. Nazeeruddin M.K., Baranoff E., Grätzel M. (2011). Dye –sensitized solar cells: A brief overview. Solar Energy, 86/6, 1172-1178.
19. O'Regan B., Gratzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. Nature, 353, 737–740.
20. Sharma K., Sharma V., Sharma S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. Nanoscale Research Letters, 13/381, 1-46.
21. Siuzdak K. (2014). Energia elektryczna z kwiatów - ogniwa fotowoltaiczne wykorzystujące naturalne barwniki. Fizyka w Szkole, 1, 29-32.
22. Siuzdak K., Klein M., Łapiński K., Cenian A. (2015). Barwnikowe ogniwa słoneczne. Rynek Energii, 5, 75-83.
23. Szlachta J., Marszałek L., Chrobak S. (2014). Architektoniczne walory ogniw DSSC. Czysta Energia, 7-8, 1-6.
24. Szindler M. M., Szindler M. (2018). Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne z polielektrolitem. Przegląd Elektrotechniczny, 8, 32-34.
25. Thomas S., Deepak T.G., Anjusree G.S., Arun T.A., Nair S. V., Nair A. S. (2013). A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry A, 2, 4474-4490.
26. Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y. (2017). Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. Chemical Society Reviews, 46, 5975-6023.
27. Yi Z., Zeng Y., Wu H., Chen X., Fan Y., Yang H., Tang Y., Yi Y., Wang J., Wu P. (2019). Synthesis, surface properties, crystal structure and dye-sensitized solar cell performance of TiO_2 nanotube arrays anodized under different parameters. Results in Physics, 15/102609, 1-9.

Wykaz stron internetowych:

28. Electrotile,https://electrotile.com/nowinki-barwnikowe-ogniwa-sloneczne/poradniki/?fbclid=IwAR2_JGLRrYoaYPyxkoXVS1vebLTYs3AKEfzCq5xOEJMvKnep8yvqZvdyIr4 (Nowinki – barwnikoweogniwasłoneczne, 04.09.2020).
29. Gamry Instruments, https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells/ (DSSC: Dye Sensitized Solar Cells, 04.09.2020).

30. Solaronix, https://www.solaronix.com/documents/dye_solar_cells_for_real.pdf (Dye solar cells for real, 04.09.2020).

Podziękowania: Pracę zrealizowano w ramach kształcenia zorientowanego projektowo – PBL programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w zakresie projektu pt.: „Analiza wpływu zastosowania materiałów węglowych na własności fotowoltaiczne barwnikowych ogniw słonecznych".

16. WYZNACZANIE ENERGII CZĄSTECZEK H_2 ORAZ H_2^+ METODĄ PIMC

Filip Prątnicki
Uniwersytet Szczeciński
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Instytut Fizyki
ul. Wielkopolska 15, 70-451Szczecin
Email: filip.pratnicki@gmail.com

1. **Wstęp**

W artykule tym przedstawione zostaną wartości energii dla cząsteczek H_2 oraz H_2^+, które otrzymane zostały w wyniku symulacji komputerowych przeprowadzonych metodąMonte Carlo całek po trajektoriach [Barker, 1979],która w skrócieoznaczona będzie akronimem PIMC (ang. *path integral Monte Carlo*). Pierwsza część tego artykułu poświęcona zostanie opisowi teoretycznemu tej metody, zaś druga skupiać się będzie na omówieniu oraz analizie otrzymanych za ich pomocą wartości energii badanych cząsteczek.

Metoda Monte Carlo to narzędzie umożliwiające wykonywanie obliczeń dla układów o niemalże dowolnej wielkości – od pojedynczych, małych atomów [Shumway,2006] po ogromne systemy, takie jak chociażby oddziaływujące pary zasad DNA [Korth, Lüchow, Grimme, 2008], stany wzbudzone porfiryny [Aspuru-Guzik, El Akramine, Grossman, Lester, 2004], chromofor zielonego białka fluorescencyjnego [Filippi, Zaccheddu, Buda, 2009], czy retinal [Valsson, Filippi, 2010], wliczając w to również symulacje w bardzo nietypowych bądź kosztownych do wytworzenia, warunkach [Caperley, 1995]. Jest to metoda szczególnie dobrze sprawdzająca się w przypadku względnie dużych systemów, zaś w przypadku układów składających się z ponad 150 elektronów jest to jedyna metoda spośród narzędzi mechaniki kwantowej, która pozostaje do wyboru [Ten-no, 2012]. W skrócie symulacje Monte Carlo pozwalają na policzenie wartości wielowymiarowych całek, które nie są policzalne w sposób analityczny.U podstaw tej metody leży wybór losowych punktów w obszarze całkowania i na ich podstawie (w oparciu o wartości w tych punktach) oszacowanie przybliżonej wartości analizowanej całki.

Po raz pierwszy metoda Monte Carlo wykorzystana została przezEnrico Fermiego przy okazji przeprowadzanych przez niego obliczeń związanych z badaniem przenikania neutronów w latach trzydziestych dwudziestego wieku [Metropolis, 1987].Za ojca metody Monte Carlo uważa się jednak Stanisława Ulama, który pasjonowałsię procesami losowymi[Ulam, 1996]. Stawiając pasjanse StanisławUlam zauważył, że bardziej praktyczną i szybszą metodą oceny szansy na wygraną jest rozegraniewielu partii i analiza ilości wygranych, niż szacowanie prawdopodobieństwa wygranejna podstawie ułożenia kart w przypadku danej partii. Liczne analizy związane z losowymiprocesami zaowocowały współpracą z Johnem von Neumannem, w której to wyniku powstała metoda Monte Carlo [Ulam, Richtmyer, von Neumann, 1947 oraz Hurd, 1985]. Do dziś jest ona prężnie rozwijaną metodą symulacji komputerowychi posiada na koncie wiele spektakularnych sukcesów [Hättig, Klopper, Köhn, Tew, 2012].

2.Metoda obliczeniowa

Przeprowadzone symulacje zostały wykonane przy pomocy metody Monte Carlo całek po trajektoriach, o czym mowa była we wstępie. Rozdział ten poświęcony będzie opisowi tej metody, która zaproponowana została przez Pollck'a oraz Caperley'a w roku 1984 [Pollock, Ceperley, 1984]. Opracowana przez nich symulacja kwantowa Monte Carlo bardzo dobrze sprawdza się w przypadku, gdy zainteresowanie skupia się na zachowaniu układu przy zmianie temperatury. W rozdziale tym przedstawione zostaną również wyrażenia na estymatory energii w przypadku metody PIMC.

Nim przejdziemy do omówienia szczegółów związanych z metodą PIMC warto parę zdań poświęcić podstawowym algorytmom metod Monte Carlo. Jednym z najbardziej popularnych, wykorzystanym w przypadku przeprowadzonych symulacji, algorytmów jest ten zaproponowany przez Metropolisa i jego współpracowników w roku 1953 [Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, Teller, 1953], rozwinięty później przez Hastingsa [Hastings, 1970]. Jest to algorytm próbkowania ważonego, który nadaje się do wyliczania wartości średnich obserwabli opisywanych operatorem $\hat{O}$, które w stanie równowagi dane są równaniem:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_i \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_i \rangle e^{-\beta E_i}}{Q}, \quad (1)$$

gdzie E_i oraz ψ_i to wartości własne i funkcje własne odpowiadające hamiltonianowi $\hat{H}$ układu, $\beta = \frac{1}{kT}$, przy czym Tto temperatura, zaś$k = 1{,}380649 \cdot 10^{-23}\,\frac{J}{K}$ to stała Boltzmanna [NIST, 2018], z kolei$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$ to funkcja rozdziału. Korzystając z notacji operatorowej można zapisać $Q = tr\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)$i w efekcie $\langle \hat{O} \rangle = \frac{tr\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)}{Q}$, przy czym operator $e^{-\beta \hat{H}}$ to tak zwana macierz gęstości.

Algorytm Metropolisa jest metodą iteracyjną, zaś pojedyncza iteracja składa się z kilku następujących po sobie kroków [Frenkel, Smit, 2002]. Wpierw należy policzyć energię$U(p)$ w konfiguracji początkowej p. Następnie, w sposób losowy, ale zgodnie z prawdopodobieństwem $\alpha(p \to n)$, dokonuje się wyboru nowej konfiguracji n i wyznacza wartość energii w tej konfiguracji $U(n)$. Kolejnym krokiem jest policzenie prawdopodobieństwa akceptacji ruchu próbnego, które dane jest wyrażeniem:

$$acc(p \to n) = e^{-\beta[U(n)-U(p)]}. \quad (2)$$

W przypadku gdy $acc(p \to n) \geq 1$ to krok akceptujemy, nowa konfiguracja staje się początkową $p = n$ i cały algorytm powtarza się od początku. Jeżeli zaś $acc(p \to n) \leq 1$ to należy wygenerować liczbę losową z przedziału od 0 do 1 $l_{rand} \in [0,1]$ i, w zależności od jej wartości, jako konfigurację początkową p przyjąć n w przypadku, gdy $l_{rand} < acc(p \to n)$ lub p jeżeli $l_{rand} \geq acc(p \to n)$. Niezależnie od tego, jaka konfiguracja została wybrana jako nowa początkowa – całość postępowania należy powtórzyć. Algorytm Metropolisa rozpoczyna się od wyboru pewnej wstępnej konfiguracji, a kończy po wykonaniu ściśle określonej liczby kroków. Chcąc go jeszcze usprawnić można wykonać kilka pierwszych kroków, które nie będą brane pod uwagę w wyniku symulacji – w ten sposób ogranicza się wpływ wyboru konfiguracji startowej na wynik ostateczny symulacji.

Chcąc obliczyć średnie termodynamiczne [dane wyrażeniem (1)] przy zastosowaniu całek po trajektoriach można skorzystać z dwóch metod. Pierwszą z nich jest metoda dynamiki molekularnej całek po trajektoriach (PIMD), z kolei drugą jest metoda całek po trajektoriach Monte Carlo (PIMC), która wraz z opisanym algorytmem Metropolisa została wykorzystana w symulacjach. W metodzie tej próbkowana jest przestrzeń konfiguracyjna całek po trajektoriach zgodnie z odpowiednio dobraną wagą, a następnie dla każdej próbkowanej konfiguracji obliczany jest estymator $O^P(\{\vec{R}_s\})$, który odpowiada wielkości fizycznej O, przy czym P jest ilością wycinków czasu urojonego w całkowaniu po trajektoriach i odpowiada jednocześnie liczbie punktów, które podczas symulacji reprezentować będą każdy atom w cząsteczce (liczba P jest nazywana liczbą Trottera), z kolei $\vec{R}_s$ to D-wymiarowy wektor reprezentujący s-ty wycinek czasowy.

Wykorzystując właściwości macierzy gęstości oraz całek po trajektoriach [Ceperley, 1995] można otrzymać estymatory energii analizowanego układu. Najprostszym z nich jest tak zwany estymator Bakera (lub estymator termodynamiczny), który wyraża się wzorem:

$$E_{TE}^{P} = \frac{DP}{2\beta} - \frac{mP}{2\beta^2}\sum_{s=1}^{P}\left(\vec{R}_s - \vec{R}_{s-1}\right)^2 + \frac{1}{P}\sum_{s=1}^{P} V\left(\vec{R}_s\right). \quad (3)$$

Często jest on jednak obarczony dużym błędem statystycznym i dlatego z reguły stosuje się estymator wirialny (ang. *virial*) lub estymator wirialny z usuniętym ruchem środka masy (ang. *centroid virial*) [Buchowiecki, Vaníček, 2010], które dane są odpowiednio wyrażeniami:

$$E_{VE}^{P} = \frac{1}{P}\sum_{s=1}^{P}\left\{V\left(\vec{R}_s\right) + \beta\frac{dV\left[\sqrt{\beta+\Delta\beta}\,\frac{1}{\sqrt{\beta}}\vec{R}_s\right]}{d\Delta\beta}\right\} = \frac{1}{P}\sum_{s=1}^{P}\left\{V\left(\vec{R}_s\right) + \frac{dV\left[\sqrt{1+q}\,\vec{R}_s\right]}{d\mathrm{q}}\right\} \quad (4)$$

$$E_{CVE}^{P} = \frac{D}{2\beta} + \frac{1}{P}\sum_{s=1}^{P}\left\{\beta\frac{d\left\{V\left[\vec{R}_C + \sqrt{\beta+\Delta\beta}\,\frac{1}{\sqrt{\beta}}\left(\vec{R}_s - \vec{R}_C\right)\right](\beta+\Delta\beta)\right\}}{d\Delta\beta}\right\} = \frac{D}{2\beta} + \frac{1}{P}\sum_{s=1}^{P}\left\{V\left(\vec{R}_s\right) + \frac{dV\left[\vec{R}_C + \sqrt{1+q}\left(\vec{R}_s - \vec{R}_C\right)\right]}{d\mathrm{q}}\right\}. \quad (5)$$

przy czym q to mały, bezwymiarowy parametr, zaś $\vec{R}_C = \frac{1}{P}\sum_{s=1}^{P}\vec{R}_s$ to położenie środka masy.W przeprowadzonych symulacjach, w celu otrzymania wartości energii, wykorzystany został estymator wirialny z usuniętym ruchem środka masy dany wyrażeniem (5).

Ze wzorów (3), (4) oraz (5) jasno wynika, że bardzo ważną rolę w wyrażeniach na estymatory energii pełni postać potencjału V wykorzystana w symulacjach. Do przeprowadzenia obliczeń wykorzystane zostały dwie krzywe energii potencjalnej, to jest potencjał harmoniczny w postaci:

$$V_H(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2, \quad (6)$$

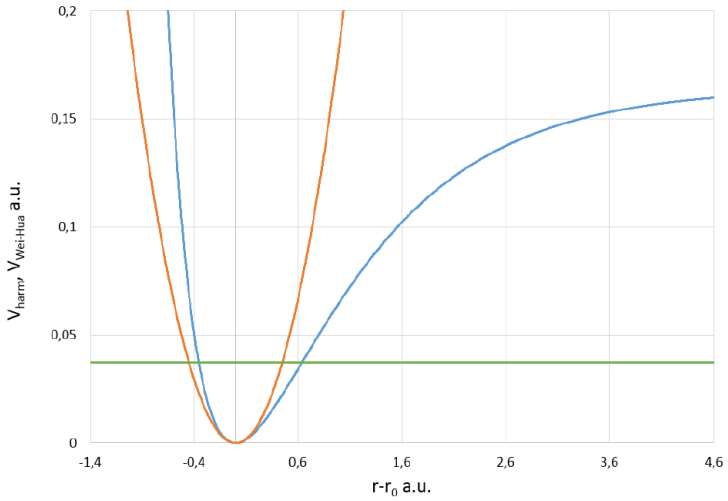
gdzie r_0 to równowagowa długość wiązania symulowanej cząsteczki, zaś k to stała siłowa oraz potencjał Wei-Hua [Hua, 1990], określany czasem jako Tietz-Hua lub Tietz-Wei, który wyraża się za pomocą wzoru:

$$V_{WH}(r) = D_e\left[\frac{1 - e^{-\alpha(1-c)(r-r_0)}}{1 - ce^{-\alpha(1-c)(r-r_0)}}\right]^2, \quad (7)$$

przy czym c to pewien parametr mierzący odchylenie tego potencjału od potencjału Morse'a,D_e to głębokość studni potencjału, czyli energia dysocjacji, zaś $\alpha = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$.

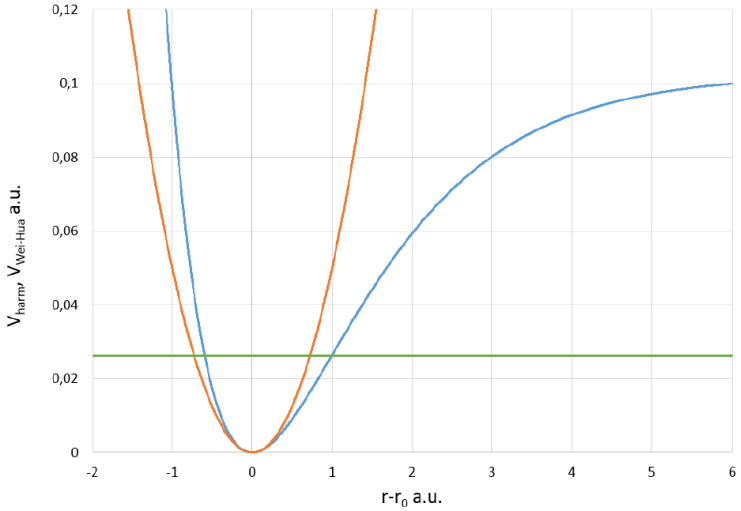
3. Wyniki

W ramach przeprowadzonych badań wykonane zostały symulacje metodą PIMC dla cząsteczek H_2 oraz H_2^+, w których wykorzystane zostały krzywe energii potencjalnej Wei-Hua wyrażonej wzorem (7) oraz potencjału harmonicznego, przy czym w symulacjach dla cząsteczki H_2, zgodnie z [Hua, 1990], przyjęto parametry $r_0(H_2) = 1{,}4$, $D_e(H_2) = 0{,}1646$, $c(H_2) = 0{,}17$ oraz $k(H_2) = 0{,}3693$, zaś dla cząsteczki H_2^+ wykorzystano wartości $r_0(H_2^+) = 2{,}0$, $D_e(H_2^+) = 0{,}1026$, $c(H_2^+) = -0{,}05$ oraz $k(H_2^+) = 0{,}1$ zaczerpnięte z [Xie, Gong, 2005]. Wartości te wyrażone są w jednostkach atomowych i w takich też jednostkach otrzymane zostały wartości energii.



Rysunek 2. Potencjał harmoniczny (kolor czerwony), Wei-Hua (kolor niebieski) oraz poziom energii punktu przegięcia (kolor zielony) dla cząsteczki H_2

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 3. Potencjał harmoniczny (kolor czerwony), Wei-Hua (kolor niebieski) oraz poziom energii punktu przegięcia (kolor zielony) dla cząsteczki H_2^+
Źródło: opracowanie własne.

Na rysunkach 1 oraz 2 przedstawiono krzywe energii potencjalnych – kolorem czerwonym krzywą potencjału harmonicznego, zaś Wei-Hua kolorem niebieskim – dla cząsteczek odpowiednio H_2 oraz H_2^+. Zielona linia pozioma znajdująca się na wykresach wyznacza poziom energii, na którym znajduje się punkt przegięcia krzywej potencjału Wei-Hua. Położenie tego punktu dane jest równaniem:

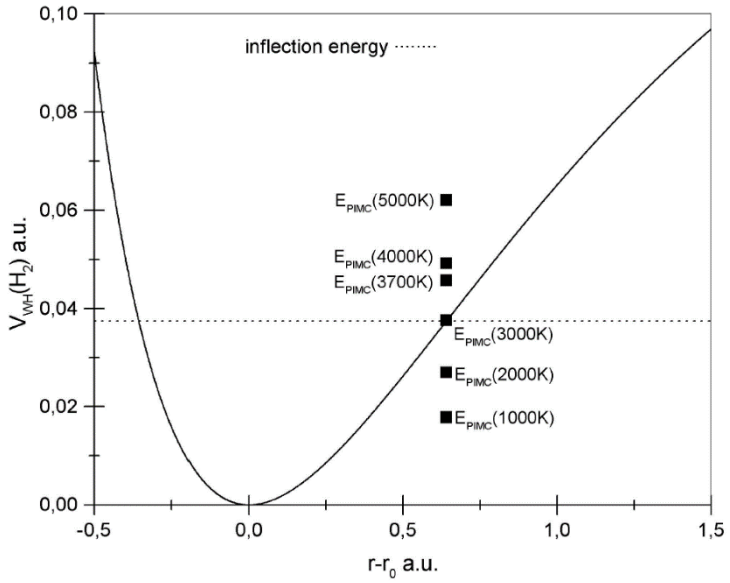
$$(r - r_0)_{inf} = \frac{1}{\alpha(c-1)}\left(\frac{\sqrt{c^2 - c + 1} + c - 1}{c}\right), \quad (8)$$

Z kolei wartość samego potencjału w tym punkcie wynosi:

$$V_{WH,inf} = \frac{D_e}{c^2}\left(\frac{1 - \sqrt{c^2 - c + 1}}{2 - c - \sqrt{c^2 - c + 1}}\right)^2. \quad (9)$$

Na rysunkach 1 i 2 widać, że różnice pomiędzy krzywą potencjału harmonicznego a krzywą Wei-Hua rosną wraz ze wzrostem wartości energii, a co za tym idzie temperatury. Wzrost ten jest szczególnie drastyczny powyżej poziomu energii, na którym znajduje się punkt przegięcia krzywej potencjału Wei-Hua. Analizując krzywe przedstawione na wykresach można zauważyć dwa zasadnicze problemy, które związane są z przybliżeniem harmonicznym na energię potencjalną. Z pierwszym z nich mamy do czynienia, gdy $r \to 0$ – wówczas energia potencjalna powinna dążyć do bardzo dużych wartości (w przypadku naszych symulacji sprowadza się to do energii dążącej do nieskończoności), a dąży do stałej wartości $\frac{1}{2}kr_0^2$ [wzór (6)]. Z drugim mamy do czynienia, gdy $r \to \infty$ - w takiej sytuacji energia powinna dążyć do stałej wartości będącej sumą energii atomów tworzących cząsteczkę (na skutek dysocjacji cząsteczki), zaś w przypadku potencjału harmonicznego energia potencjalna dąży do nieskończoności. Widać, że zastosowanie wyrażeniu na krzywą potencjału Wei-Hua w dużej mierze rozwiązuje te problemy. W przypadku $r \to \infty$ energia dąży do stałej wartości, przy czym parametry w wyrażeniu na ten potencjał (7) umożliwiają otrzymanie w tej granicy prawidłowej wartości. Pierwszy z problemów pozostaje

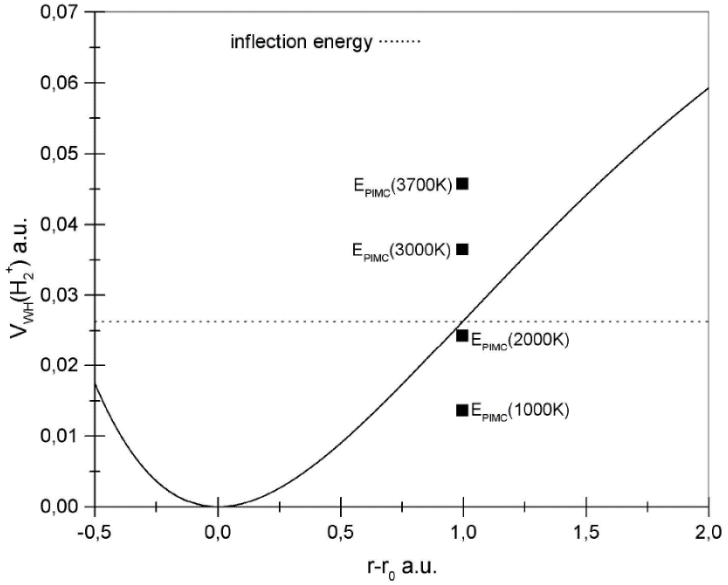
– w dalszym ciągu dla $r \to 0$ otrzymujemy pewną stałą, jednak jej wartość jest na tyle wysoka, że nim w symulacjach energia osiągnie jej poziom, dużo wcześniej dochodzi do dysocjacji cząsteczki i wypłaszczenia krzywej energii potencjalnej. Warto również zauważyć, że wartość tej stałej jest większa, niż w przypadku potencjału harmonicznego.



Rysunek 4. Energie termiczne otrzymane w wyniku symulacji PIMC dla cząsteczki H_2

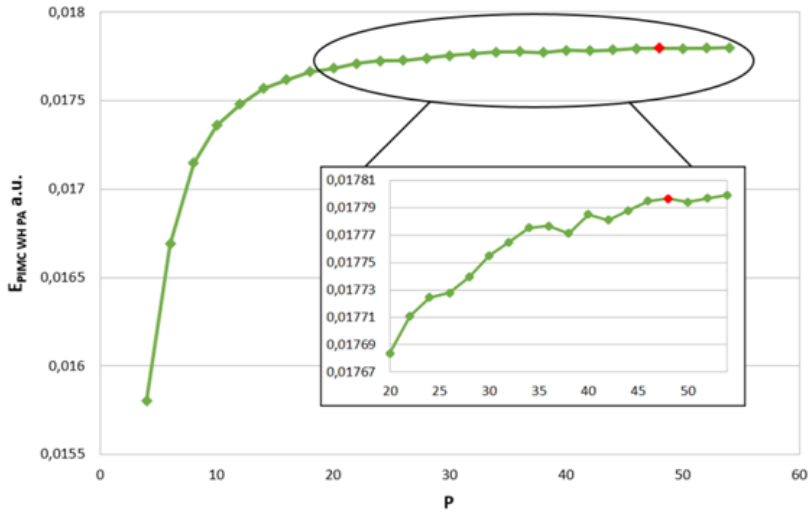
Źródło: [Buchowiecki, Prątnicki, 2017].

Symulacje przeprowadzone zostały w zakresach temperatur od 1000K do maksymalnych temperatur, powyżej których dochodziło do dysocjacji cząsteczek. Wpierw przeanalizowano w jakich maksymalnie temperaturach nie dochodziło do dysocjacji badanych cząsteczek. Z uwagi na kształt potencjału, w przypadku przybliżenia harmonicznego nie dochodziło do zrywania wiązań, z kolei dla krzywej Wei-Hua maksymalna temperatura symulacji PIMC dla cząsteczki H_2 wynosiła około 5000 K, zaś dla cząsteczki H_2^+ 3700 K. Na rysunkach 3 i 4 przedstawione zostały wykresy zależności energii od różnicy $r - r_0$ dla cząsteczek odpowiednio H_2 oraz H_2^+. Na wykresach tych naniesiono wartości energii termicznych otrzymanych w wyniku symulacji PIMC dla potencjału Wei-Hua wraz z temperaturami, w których przebiegały te symulacje. Przedstawiono na nich również krzywą energii potencjalnej Wei-Hua oraz (linią przerywaną) zaznaczono poziom, na którym znajduje się punkt przegięcia. Widać, że większość symulacji została przeprowadzona w okolicy lub powyżej punktu przegięcia krzywej energii potencjalnej. Wartości energii, które znalazły się na wykresach, wyznaczono za pomocą estymatora wirialnego z usuniętym ruchem środka masy (5).

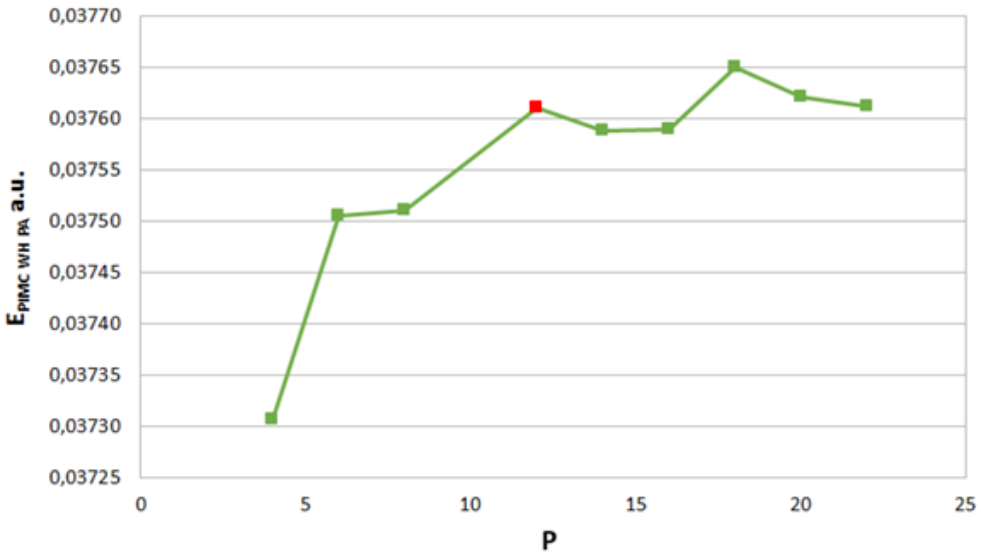


Rysunek 5. Energie termiczne otrzymane w wyniku symulacji PIMC dla cząsteczki H_2^+
Źródło: [Buchowiecki, Prątnicki, 2017].

Kolejny krokiem, po ustaleniu temperatury, była weryfikacja liczby Trottera P, która zapewniała otrzymanie wyników z dostateczną dokładnością. Liczba ta określała ilość punktów, które odpowiadały jednemu atomowi tworzącemu symulowaną cząsteczkę. Wraz ze wzrostem liczby Trottera rosła dokładność, z jaką otrzymywano wartości energii, jednak z drugiej strony rosły również koszty samej symulacji. W efekcie, aby ustalić optymalną wartość P, przeprowadzono symulacje w danej temperaturze T przy zmiennej wartości P, a następnie, w oparciu o otrzymane wyniki, sporządzono wykresy zależności otrzymanych energii od wartości liczby Trottera. Analiza otrzymanych w ten sposób wykresów pozwoliła na wybór takiej wartości P, dla której osiągnięta została pożądana zbieżność. Przykładowe wykresy dla cząsteczki H_2 w temperaturze 1000K oraz 3000K przedstawiono na rysunkach 5 oraz 6. Wartość liczby Trottera ustalano w oparciu o prosty algorytm – liczba ta musiała znajdować się w przedziale, dla którego krzywa zależności energii od P przechodziła już w funkcję stałą, czyli tam, gdzie na wykresie można zaobserwować znaczące wypłaszczenie i jednocześnie powinna być możliwie najmniejsza. Postępując w oparciu o ten schemat wybrano P=48 w przypadku symulacji dla 1000K (punkt ten został zaznaczony kolorem czerwonym na rysunku 6) oraz P=12 dla symulacji w temperaturze 3000K (czerwony znacznik na rysunku 5). Warto nadmienić, że wybór liczby Trottera był częściowo subiektywny i starano się wybierać wartości większe, niż te spełniające minimalne wymagania związane z dokładnością, biorąc pod uwagę parametry sprzętu, na którym przeprowadzane były symulacje. ć chociażby, że w przypadku symulacji cząsteczki H_2 w temperaturze 3000K różnice w wartościach energii znajdują się na trzecim lub czwartym miejscu znaczącym i satysfakcjonującą dokładność można otrzymać już dla P=6, jednak pragnąc otrzymać lepszą dokładność wybrano liczbę Trottera równą 12, ponieważ możliwości sprzętowe pozwalały na stosunkowo sprawne przeprowadzenie tych symulacji.



Rysunek 6. Wykres zależności energii od liczby Trottera dla cząsteczki H_2 w temperaturze 1000K.
Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 7. Wykres zależności energii od liczby Trottera dla cząsteczki H_2 w temperaturze 3000K.
Źródło: opracowanie własne.

Po ustaleniu maksymalnych temperatur symulacji oraz wartości liczb Trottera, wykonane zostały symulacje za pomocą metody Monte Carlo całek po trajektoriach i w efekcie otrzymane zostały wartości energii dla cząsteczki H_2 w przedziale od 1000K do 5000K (tabela 1) oraz dla cząsteczki H_2^+ w przedziale temperatur od 1000K do 3000K (tabela 2). Oprócz tych wyników otrzymano również wartości energii dla cząsteczki H_2 w przedziałach 1000K-4000K, 1000K-3700K oraz 1000K-3000K, zaś dla cząsteczki H_2^+ w przedziale 1000K-3700K.

Tabela 3. Wartości energii otrzymane w symulacjach na krzywych potencjału harmonicznego oraz potencjału Wei-Hua dla cząsteczki H_2 w przedziale temperatur 1000K-5000K

T	β	p	E_{Harm}	ΔE_{Harm}	E_{WH}	ΔE_{WH}	dev
5000,00	63,1550	4	0,057659	0,000054	0,062054	0,000400	7,62%
3750,00	84,2067	4	0,044442	0,000021	0,046245	0,000060	4,06%
3000,00	105,2583	8	0,036651	0,000015	0,037611	0,000027	2,62%
2500,00	126,3100	12	0,031598	0,000011	0,032162	0,000016	1,78%
2142,86	147,3617	16	0,028152	0,000009	0,028408	0,000011	0,91%
1875,00	168,4133	20	0,025592	0,000008	0,025731	0,000010	0,54%
1666,67	189,4650	24	0,023673	0,000007	0,023737	0,000008	0,27%
1500,00	210,5167	28	0,022185	0,000007	0,022181	0,000007	-0,02%
1363,64	231,5683	32	0,021002	0,000007	0,020930	0,000007	-0,35%
1250,00	252,6200	36	0,020008	0,000007	0,019937	0,000006	-0,35%
1153,85	273,6717	40	0,019200	0,000007	0,019096	0,000007	-0,54%
1071,43	294,7233	44	0,018509	0,000007	0,018389	0,000006	-0,65%
1000,00	315,7750	48	0,017913	0,000007	0,017797	0,000007	-0,65%

Źródło: opracowanie własne.

Tabela 4. Wartości energii otrzymane w symulacjach na krzywych potencjału harmonicznego oraz potencjału Wei-Hua dla cząsteczki H_2^+ w przedziale temperatur 1000K-3000K

T	β	p	E_{Harm}	ΔE_{Harm}	E_{WH}	ΔE_{WH}	dev
3000,00	105,2583	4	0,034376	0,000041	0,036448	0,000250	6,03%
2400,00	131,5729	6	0,027868	0,000019	0,028852	0,000050	3,53%
2000,00	157,8875	8	0,023615	0,000015	0,024247	0,000030	2,68%
1714,29	184,2021	10	0,020642	0,000013	0,021023	0,000019	1,84%
1500,00	210,5167	12	0,018434	0,000010	0,018719	0,000016	1,54%
1333,33	236,8312	14	0,016768	0,000009	0,016959	0,000012	1,14%
1200,00	263,1458	16	0,015446	0,000008	0,015565	0,000010	0,77%
1090,91	289,4604	18	0,014411	0,000007	0,014496	0,000009	0,59%
1000,00	315,7750	20	0,013531	0,000006	0,013594	0,000008	0,47%

Źródło: opracowanie własne.

Pierwsze trzy kolumny w tabelach 1 i 2 to kolejno temperatury w Kelwinach, w których przeprowadzono symulacje, temperatury odwrotne β w jednostkach atomowych oraz liczby Trottera P użyte w symulacjach. Akronimy E_{Harm} oraz E_{WH} to kolejno energie otrzymane metodą PIMC z użyciem potencjału odpowiednio harmonicznego oraz Wei-Hua. Kolumny ΔE_{Harm} oraz ΔE_{WH} zawierają wartości błędów statystycznych odpowiednich wartości energii, wyznaczone na podstawie średnich blokowych. Ostatnia kolumna oznaczona jako dev zawiera względne różnice w wartościach energii otrzymanych przy pomocy potencjału harmonicznego oraz Wei-Hua, wyznaczone przy użyciu wzoru

$$dev = \frac{E_{WH} - E_{Harm}}{E_{WH}} \cdot 100\% \quad (10)$$

i wyrażone w procentach. Analiza danych zawartych w tabelach 1 oraz 2 pozwala zauważyć, że wartości energii otrzymane przy wykorzystaniu potencjału harmonicznego, po przekroczeniu pewnej temperatury zaczynają znacząco odbiegać od tych, które otrzymane zostały w symulacjach na krzywej energii potencjału Wei-Hua. W przypadku temperatury 5000K dla cząsteczki H_2 różnica ta przekroczyła nawet 7,5%. Widzimy również oczywisty wzrost energii wraz ze wzrostem temperatury oraz spadek wartości liczby Trottera. Otrzymane wartości błędów pokazują, że przeprowadzone symulacje pozwoliły otrzymać bardzo dokładne wartości energii, a osiągnięte niepewności są na poziomie czwartej, a czasem nawet piątej, liczby znaczącej. Widać zatem wyraźnie, że im wyższa jest temperatura, a co za tym idzie energia symulowanej cząsteczki, tym przybliżenie harmoniczne jest coraz mniej skuteczne i wartości energii otrzymane z jego pomocą coraz bardziej odbiegają od tych prawdziwych, które można by otrzymać w wyniku eksperymentu.

4. Podsumowanie

Przedstawione zostały wartości energii dla cząsteczek H_2 oraz H_2^+, otrzymane w wyniku symulacji komputerowych przeprowadzonych metodą Monte Carlo całek po trajektoriach (PIMC) dla dwóch krzywych energii potencjalnych, tj. dla potencjału harmonicznego oraz Wei-Hua. Symulacje te przeprowadzone zostały w zakresach temperatur od 1000K do maksymalnych możliwych temperatur, powyżej których dochodziło do dysocjacji cząsteczek. Otrzymane wartości energii otrzymano wykorzystując estymator wirialny z usuniętym ruchem środka masy, zaś same symulacje przeprowadzone zostały dla odpowiednio dobranej liczby Trottera, zapewniającej satysfakcjonującą zbieżność.

Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić oczywisty fakt, że energia rośnie wraz z temperaturą symulacji, zaś wraz z jej wzrostem coraz mniej punktów reprezentujących cząsteczkę podczas symulacji jest niezbędna do osiągnięcia pożądanej dokładności. Ponadto wykazano, że przybliżenie harmoniczne dla wysokich temperatur nie jest wystarczające. Co więcej do całkowitego załamania tego przybliżenia dochodzi powyżej poziomu, który wyznacza punkt przegięcia krzywej energii potencjalnej Wei-Hua, co wiąże się z faktem, iż w przypadku krzywej potencjału harmonicznego nie dochodzi do wypłaszczenia, a cząsteczka, niezależnie od temperatury, nie ulega dysocjacji.

Analiza otrzymanych wartości błędów statystycznych uzyskanych za pomocą średnich blokowych pozwala stwierdzić, że w wyniku symulacji otrzymano wartości energii z bardzo dużą dokładności o niepewnościach na poziomie czwartej, a w niektórych przypadkach nawet piątej, liczby znaczącej. Tak dokładne wyniki pozwalają na ich wykorzystanie w celu otrzymania innych wielkości termodynamicznych dla symulowanych cząsteczek, takich jak chociażby wartości stosunków funkcji rozdziału.

Bibliografia:

1. Aspuru-Guzik, A.; El Akramine, O.; Grossman, J. C.; Lester, W. A. (2004). Quantum Monte Carlo for electronic excitations of free-base porphyrin. The Journal of Chemical Physics 120, 3049-3050.
2. Barker, J. A. (1979). A quantum-statistical Monte Carlo method; path integrals with boundary conditions. The Journal of Chemical Physics 70, 2914–2918.
3. Buchowiecki, M.; Vaníček, J. (2010). Direct evaluation of the temperature dependence of the rate constant based on the quantum instanton approximation. The Journal of Chemical Physics 132, 194106.
4. Buchowiecki, M.; Prątnicki, F. (2017). High temperature partition function – a key role of ro-vibrational coupling and inflection points. Molecular Physics 115, 2547-2552.
5. Ceperley, D. M. (1995). Path integrals in the theory of condensed helium. Reviews of Modern Physics 67, 279–355.
6. Filippi, C.; Zaccheddu, M.; Buda, F. (2009). Absorption Spectrum of the Green Fluorescent Protein Chromophore: A Difficult Case for ab Initio Methods? The Journal of Chemical Theory and Computation 5, 2074–2087.
7. Frenkel, D; Smit, B. (2002). Understanding Molecular Simulation, Academic Press.
8. Hastings, W. K. (1970). Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. Biometrika 57, 97–109.

9. Hättig, C.; Klopper, W.; Köhn, A.; Tew, D. P. (2012). Explicitly Correlated Electrons in Molecules. Chemical Reviews 112, 4–74.
10. Hua, W. (1990). Four-parameter exactly solvable potential for diatomic molecules. Physical Review A 42, 2524-2529.
11. Hurd, C. C. (1985). A note on early Monte Carlo computations and scientific meetings. Annals of the History of Computing 7, 141-155.
12. Korth, M.;Lüchow, A.; Grimme, S. (2008). Toward the Exact Solution of the Electronic Schrödinger Equation for Noncovalent Molecular Interactions: Worldwide Distributed Quantum Monte Carlo Calculations.The Journal of Physical Chemistry A 112, 2104–2109.
13. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. The Journal of Chemical Physics 21, 1087–1092.
14. Metropolis, N. (1987). The beginning of the Monte Carlo method. Los Alamos Science Special Issue, 125-130.
15. NIST (2018). 2018 CODATA Value: Boltzmann constant. The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. (Strona internetowa: https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k, dostęp 29.08.2020)
16. Pollock,E. L.; Ceperley,D. M. (1984). Simulation of quantum many-body systems by path-integral methods. Physical Review B 30, 2555-2568
17. Shumway J. (2006). All-Electron Path Integral Monte Carlo Simulations of Small Atoms and Molecules. W: Landau, D. P.; Lewis, S. P.; Schütler, H. B. (edytorzy) Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVI. Springer proceedings in physics 103. Springer, Berlin, Heidelberg.
18. Ten-no, S. (2012). Explicitly correlated wave functions: summary and perspective. Theoretical Chemistry Accounts 131, 1070.
19. Ulam, S.; Richtmyer, R. D.; von Neumann, J. (1947). Statistical methods in neutron diffusion. Los Alamos Scientific Laboratory report LAMS-551.
20. Ulam, S. M. (1996). Przygody matematyka. Prószyński i S-ka, Warszawa.
21. Valsson, O.; Filippi, C. (2010). Photoisomerization of Model Retinal Chromophores: Insight from Quantum Monte Carlo and Multiconfigurational Perturbation Theory. The Journal of Chemical Theory and Computation 6, 1275–1292.
22. Xie, R.-H.; Gong, J. (2005). Simple Three-Parameter Model Potential for Diatomic Systems: From Weakly and Strongly Bound Molecules to Metastable Molecular Ions. Physical Review Letters 95, 263202.

17. BADANIE I CHARAKTERYSTYKA PROMIENIOWANIA GAMMA W OPARCIU O POMIARY ROZPADÓW JĄDROWYCH IZOTOPU KOBALTU ^{60}CO

Filip Prątnicki
Uniwersytet Szczeciński
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Instytut Fizyki
ul. Wielkopolska 15, 70 -451Szczecin
Email: filip.pratnicki@gmail.com

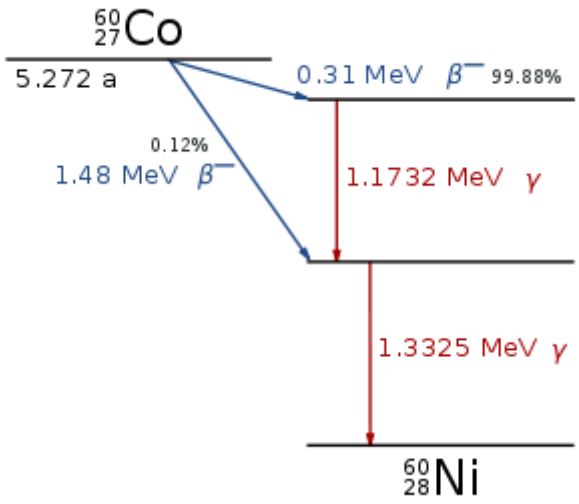
1. Wstęp

Tematem tej pracy będzie zbadanie właściwości oraz scharakteryzowanie promieniowania gamma wytwarzanego w wyniku rozpadów promieniotwórczych izotopu kobaltu ^{60}Co. Przeprowadzona zostanie dokładna analiza procesów pomiarowych umożliwiających detekcję tegoż promieniowania. Przeanalizowana zostanie również zdolność ołowiu do pochłaniania promieniowania gamma i wyznaczony współczynnik absorpcji promieniowania γ w ołowiu.

Od czasów wynalezienia technologii jądrowych rośnie jej popularność i stają się one coraz powszechniejsze. W związku z wydarzeniami historycznymi, takimi jak detonacja bomby atomowej nad Hiroszimą oraz Nagasaki [Ham, 2013], wybuch elektrowni jądrowej w Czarnobylu [Greenpeace, 2006], czy też awaria w elektrowni w Fukushimie [Hoeve, Jacobson, 2012], rośnie ogólna obawa przed promieniowaniem gamma. Istotnym jest zatem poznanie dokładnych właściwości tego promieniowania, możliwości jego bezpiecznej detekcji oraz sposobów ochrony [Sobkowski, 2009]. Wszystkie te aspekty w zwięzły sposób zostaną przedstawione w tej pracy w oparciu o pomiary przeprowadzone na niezagrażającej zdrowiu próbce izotopu kobaltu.

Promieniowanie gamma jest promieniowaniem przenikliwym i jonizującym. Jest to forma wysokoenergetycznego promieniowania elektromagnetycznego do którego najczęściej zalicza się promieniowanie o energii pojedynczego kwantu większej niż 50 keV. Zakres promieniowania gamma pokrywa się częściowo z zakresem promieniowania rentgenowskiego i oba typy fal rozróżnia się przede wszystkim ze względu na ich źródła, nie zaś przenoszone przez nie energie [L'Annunziata, Baradei, 2003].

Istnieją liczne źródła promieniowania gamma. Wśród nich znajdują się między innymi reakcje jądrowe, w których jądra izotopów promieniotwórczych świeżo po rozpadzie znajdują się w stanach wzbudzonych. Takie atomy powracają do stanu podstawowego wraz z jednoczesną emisją fotonu z zakresu promieniowania gamma. Ten proces pojawia się również w przypadku wykorzystywanego w tej pracy izotopu kobaltu ^{60}Co, który w wyniku rozpadu beta wypromieniowuje dwa kwanty gamma o energiach odpowiednio 1,173 oraz 1,332 MeV. Reakcja rozpadu, której ulega badany pierwiastek ma następujący przebieg $^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni + e^{-} + \bar{\nu}_e + promieniowanie\ gamma$, a jej schemat został przedstawiony na rysunku 1.



Rysunek 8. Schemat rozpadu izotopu 60Co z emisją kwantów γ
Źródło: https://www.researchgate.net/figure/Cobalt-60-decay-diagram_fig2_331083724.

Naturalnie kobalt zawiera niemalże wyłącznie izotop ^{59}Co, a promieniotwórczy kobalt 60 otrzymuje się w wyniku aktywacji neutronowej w reaktorach jądrowych [Malkoske]. Ten syntetyczny pierwiastek promieniotwórczy, którego czas połowicznego rozpadu wynosi 5,2713 lat [ICRP 2008], jest wykorzystywany między innymi w medycynie właśnie jako źródło promieniowania gamma, za pomocą którego napromieniowuje się komórki nowotworowe. Ten radioaktywny izotop, ze względu na swoje właściwości, umożliwia otrzymanie stosunkowo dużego natężenia promieniowania przy wykorzystaniu małej próbki i z możliwością utrzymania pracy urządzenia przez wiele lat. W medycynie pierwiastek ten wykorzystywany jest w konstrukcjach bomb kobaltowych [Szepke, 1982] oraz noży gamma [Ganz, 1993]. Nie są to jedyne zastosowania tego izotopu, który wykorzystywany jest również do sterylizacji sprzętu medycznego oraz w diagnostyce, na przykład w przypadku tomografii emisyjnej pojedynczych fotonów. Zakres zastosowań promieniowania γ nie ogranicza się jedynie do medycyny. Jest ono wykorzystywane między innymi w procesie sterylizacji żywności, do pomiarów grubości różnych materiałów w przemyśle, czy też w geologii otworowej do poszukiwań gazu ziemnego oraz ropy.

Do innych źródeł promieniowania gamma zaliczyć można również nukleosyntezę, w której w wyniku fuzji dwóch jąder atomowych powstaje nowe w stanie wzbudzonym, które przechodząc do stanu podstawowego może generować kwanty γ. Kolejnym źródłem mogą być anihilacja, czyli zderzenie cząstki z antycząstką (np. elektronu i pozytonu, w wyniku czego powstają co najmniej dwa kwanty γ), lub rozpady cząstek elementarnych. Innymi procesami, w których powstaje promieniowanie gamma są również odwrotne rozpraszanie Comptonowskie, promieniowanie hamowania oraz promieniowanie synchrotronowe [L'Annunziata, 2007].

Podczas przechodzenia przez materię promieniowanie gamma jest pochłaniane. Z powodu przenikliwej natury, bardzo ciężko jest zredukować promieniowanie γ do poziomu, który nie będzie już szkodził żywym komórkom. W odróżnieniu od promieniowania α, które zatrzymać można już przy użyciu kartki papieru, lub promieniowania β, które zatrzymuje cienka warstwa aluminium, w przypadku promieniowania gamma należy użyć dużej ilości materiałów o wysokiej liczbie atomowej Z oraz dużej gęstości. Te właśnie aspekty decydują

o zdolności danego materiału do pochłaniania promieniowania gamma. W związku z tym najczęściej stosuje się ołów, który jest 20-30% skuteczniejszy od takiej samej ilości innych materiałów o niższej liczbie atomowej Z, takich jak aluminium, beton, woda czy ziemia. W tym artykule przedstawione zostaną wyniki badań zdolności płytek ołowiu o różnej grubości do pochłaniania promieniowania gamma.

Przechodząc przez materię kwant promieniowania gamma może zostać w całości pochłonięty, a jego energia spożytkowana na wybicie elektronu z atomu. Mamy wówczas do czynienia z efektem fotoelektrycznym [Resnick, Halliday, 1993]. Energia promieniowania może zostać również przekazana jądrom atomowym i wówczas mówimy o reakcjach fotojądrowych [Strzałkowski, 1978]. Jeszcze inną możliwością jest powstanie pary elektron-pozyton, przy czym energia kwantu promieniowania gamma w tym przypadku musi być większa niż 1,02 MeV [Średniawa, 1978]. W przypadku oddziaływania promieniowania γ z materią mamy do czynienia również z rozpraszaniem comptonowskim [Yao, 2006], w efekcie którego jedynie część energii kwantu promieniowania jest wytracana na rzecz elektronu.

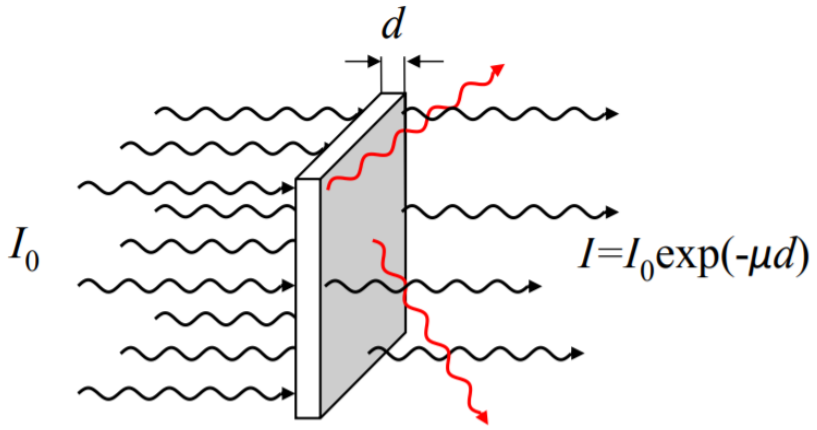
W momencie, w którym promieniowanie gamma przechodzi przez materię, na skutek wymienionych interakcji, natężenie wiązki ulega zmniejszeniu. Prawdopodobieństwo absorpcji jest proporcjonalne do grubości warstwy materiału x, jego gęstości oraz przekrojem czynnym absorpcji σ. Całkowita absorpcja wykazuje eksponencjalny spadek natężenia wiązki promieniowania wraz z grubością warstwy ośrodka pochłaniającego kwanty gamma, co można wyrazić za pomocą wzoru

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

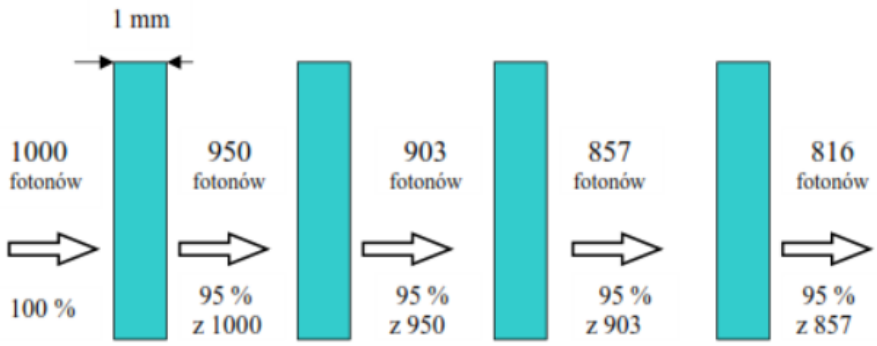
gdzieI_0 to natężenie wiązki promieniowania padającej na materiał, zaś$\mu = n\sigma$ to liniowy współczynnik absorpcji wyrażany najczęściej w cm^{-1}, przy czym n to ilość atomów przypadających na cm^3 materiału. Proces ten zobrazowany został na rysunku 2.Wielkością charakteryzującą dany materiał jest właśnie współczynnik absorpcji μ, lub też grubość połówkowa warstwy (ang. *half-value layer*). Każda warstwa analizowanego materiału pochłaniającego promieniowanie o tej samej grubości przepuszcza taki sam odsetek kwantów tego promieniowania (rysunek 3). Jeżeli przez N(x) oznaczymy ilość fotonów, które przeszły przez warstwę materiału, zaś N(0) ilość, która na materiał padała, to wzór (1) możemy przepisać w postaci

$$\frac{N(x)}{N(0)} = e^{-\mu x}. \quad (2)$$

Wzór ten będzie dla nas wygodniejszy w zastosowaniu, ponieważ w wyniku pomiarów otrzymamy ilość fotonów padających i przechodzących przez ołowiane płytki o różnych grubościach.



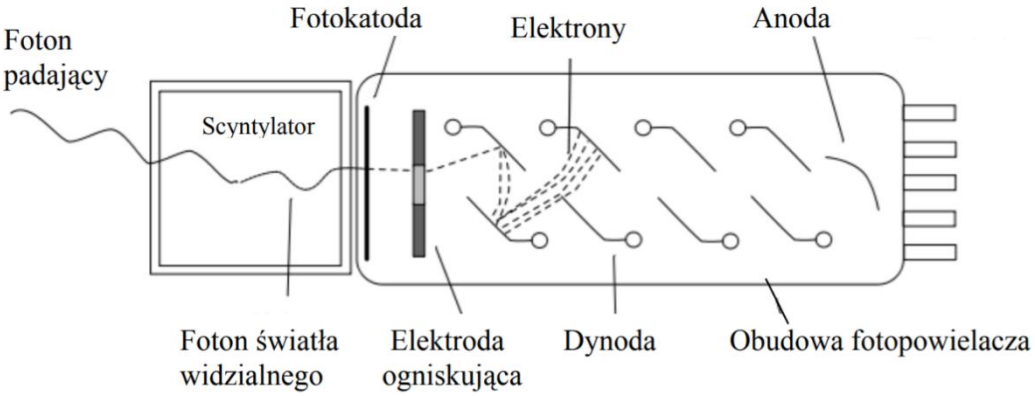
Rysunek 9. Pochłanianie i rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego na warstwie materiału
Źródło: https://www.fuw.edu.pl/~szef/Ochr%20Rad%20II/2_oslony.pdf.



Rysunek 10. Przechodzenie fotonów przez kolejne warstwy materii
Źródło: http://ncbj.edu.pl/zasoby/wyklady/ld_podst_fiz_med_nukl-01/med_nukl_02_v3.pdf.

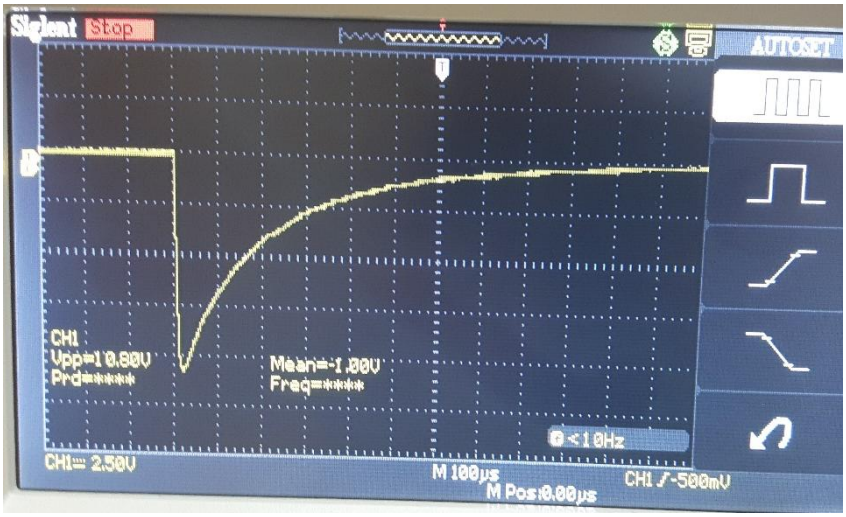
2. Opis aparatury i metody pomiarowej

Wraz z rozwojem technologii jądrowych detekcja promieniowania gamma stała się konieczna. W celu wykrycia tego promieniowania wykorzystuje się jego własności jonizacyne, o któreopiera się zasada działania licznika scyntylacyjnego.Jego schemat przedstawiony został na rysunku 4. Zasada jego działania oparta jest na zjawisku scyntylacji, czyli emisji fotonów na skutek przejścia promieniowania gamma przez scyntylator (materiał o odpowiednich właściwościach). Powstałe w ten sposób kwanty świetlne padają na fotokatodę fotopowielacza, zostają pochłonięte, a ich energia spożytkowana na wybicie z fotokatody fotoelektronów, które następnie padają na kolejne dynody w fotopowielaczu podłączone do coraz wyższego potencjału, co sprawia, że liczba elektronów rośnie i są one stale przyspieszane, aż w końcu docierają do anody fotopowielacza.



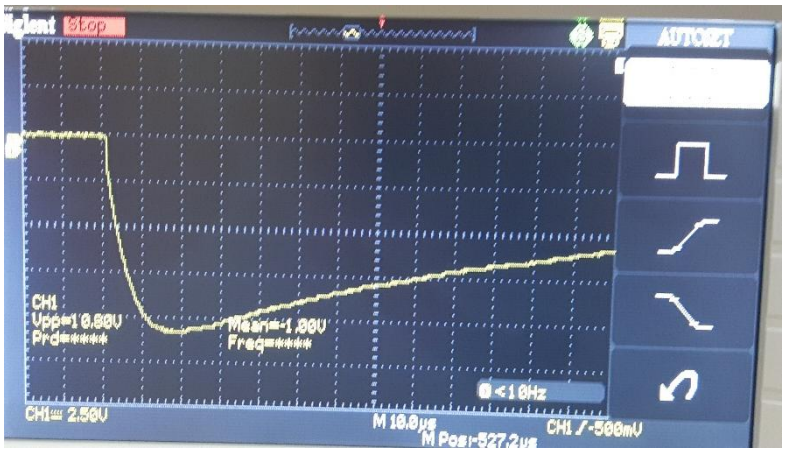
Rysunek 11. Schemat budowy licznika scyntylacyjnego
Źródło: http://ncbj.edu.pl/zasoby/wyklady/ld_stud_podypl/04.detekcja.pdf.

Jak już wcześniej zostało wspomniane za źródło promieniowania gamma posłużyła próbka z izotopem kobaltu ^{60}Co. Została ona zamknięta w komorze ołowianej, do której podłączony został fotopowielacz. Jego zadaniem było rejestrowanie liczby kwantów gamma (co ma związek z ilością rozpadów promieniotwórczych w próbce). Sygnał z fotopowielacza trafiał na przedwzmacniacz, a następnie na licznik. Wpinając do układu oscyloskop na poszczególnych elementach można było zaobserwować proces obróbki sygnału przez układ pomiarowy. Sygnał z fotopowielacza miał postać impulsu przedstawionego na rysunku 5.



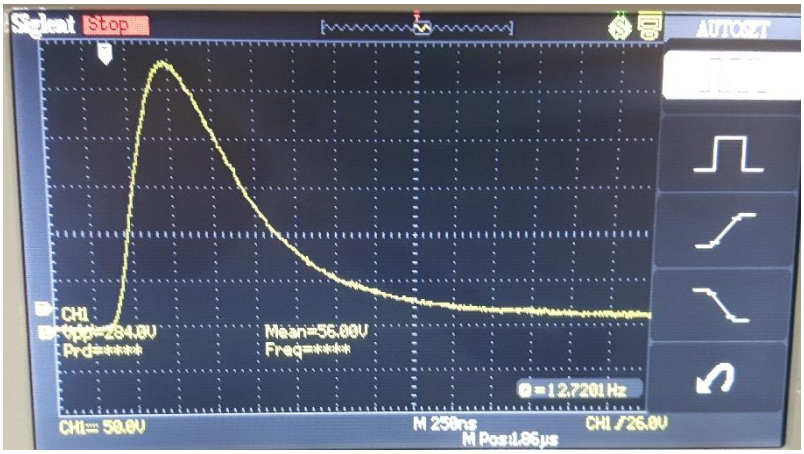
Rysunek 12. Kształt sygnału z fotopowielacza
Źródło: opracowanie własne.

Następnie przedwzmacniacz zmieniał sygnał w sposób, który zaprezentowany został na rysunku 6.



Rysunek 13. Kształt sygnału za przedwzmacniaczem
Źródło: opracowanie własne.

Dalej sygnał był wzmacniany i przyjmował postać jak na rysunku 7.



Rysunek 14. Wzmocniony sygnał
Źródło: opracowanie własne.

Ostatecznie trafiał do licznika w postaci przedstawionej na rysunku 8.



Rysunek 15. Kształt sygnału przed licznikiem
Źródło: opracowanie własne.

Licznik zawierał możliwość progowania rejestrowanego sygnału, tzn. sygnały o mniejszej niż ustawionej wartości nie były zliczone, co umożliwiło ograniczenie zliczeń związanych z tłem naturalnym. W związku z tym w pierwszej kolejności ustalona została wartość napięcia dyskryminacji. Następnie ustalona została optymalna wartość napięcia zasilania fotopowielacza dla danego doświadczenia, zapewniająca balans pomiędzy jak najlepszym stosunkiem tła do sygnału a ilością samych zliczeń. Po ustaleniu odpowiednich wartości napięcia na liczniku oraz napięcia dyskryminacji wykonano dwa doświadczenia. W pierwszym z nich dokonano 100 pomiarów przy czasie zliczania 100 s. Otrzymane wartości posłużyły do stworzenia histogramu ilości wyników w odpowiednich przedziałach ilości zliczeń. Na jego podstawie sprawdzono dopasowanie rozkładu Poissona [Gullberg, 1997]. W drugim zaś w komorze, pomiędzy licznikiem a źródłem ^{60}Co, umieszczano ołowiane płytki o różnych grubościach i w oparciu o otrzymane wartości wyznaczona została wartość liniowego współczynnika absorpcji μ dla ołowiu.

3. Analiza otrzymanych wyników

W pierwszej kolejności wybrano optymalną wartość napięcia dyskryminacji. W tym celu dla różnych wartości tego napięcia przeprowadzono po 10 pomiarów liczby zliczeń w przypadku, gdy w komorze nie było próbki (tło) oraz ze źródłem kwantów gamma (Co 60). Każdy pomiar w każdym eksperymencie trwał 100 sekund. Wyniki tych pomiarów uśredniono i zostały one przedstawione w tabeli numer 1. Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników, aby otrzymać jak najlepszy stosunek liczby zliczeń dla źródła w stosunku do tła i jednocześnie dostatecznie dużą liczbę zaobserwowanych zdarzeń, czyli rozpadów promieniotwórczych, wybrano napięcie dyskryminacji o wartości 1V dla tworzenia histogramu ilości wyników oraz 0,6V dla wyznaczania wartości współczynnika absorpcji.

Tabela 5. Wyniki pomiarów liczby zliczeń przy różnych napięciach dyskryminacji dla materiału ^{60}Co, tła oraz różnicy ^{60}Co i tła

Napięcie dyskryminacji [V]	Liczba zliczeń		
	Co 60	Tło	Co 60 - Tło
0,4	2032	757	1275
0,6	1758	562	1196
0,8	1412	519	893
1	1179	356	823
1,2	1125	340	785
1,4	910	313	597
1,6	843	275	568
1,8	824	247	577
2	731	212	519
2,2	699	195	504
2,4	598	173	425
2,6	551	160	391
2,8	399	143	256
3	376	128	248
3,2	327	110	217
3,4	260	91	169
3,6	185	100	85

Źródło: opracowanie własne.

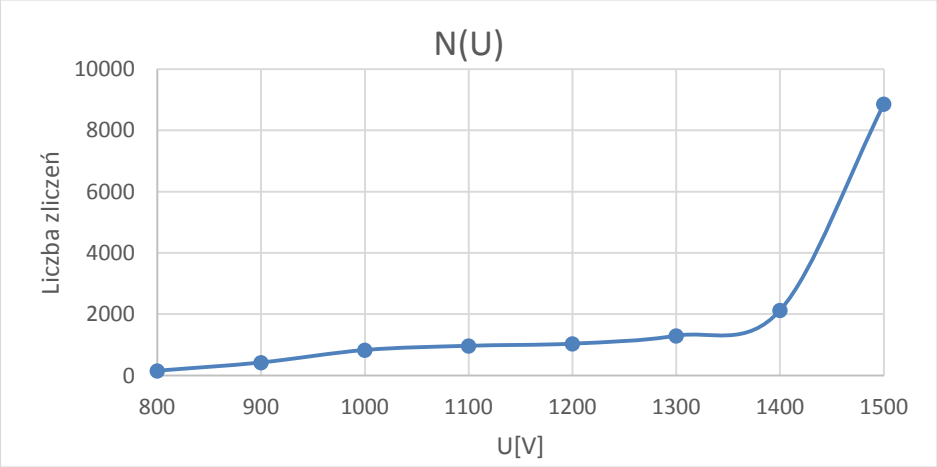
Następnie należało wybrać optymalne napięcie na fotopowielaczu. W tym celu dokonano pomiarów dla napięć z zakresu 700-1400 V z krokiem co 100 V z pustą komorą (pomiar tła) oraz z próbką w komorze (Co + tło). Każdy pomiar wykonano dziesięciokrotnie i uśredniono. Ostatecznie wybrano napięcie zasilania fotopowielacza, które dało najmniejszy stosunek sygnału Co do tła, oraz największy stosunek Co + tło do tła, jednocześnie zapewniając dostateczną ilość obserwowanych zdarzeń umożliwiających analizę statystyczną. Wyniki pomiarów zebrano w Tabeli 2. W oparciu o otrzymane wartości wybrano napięcie fotopowielacza równe 1050 V w przypadku pomiarów potrzebnych do stworzenia histogramu oraz 1250 V dla pomiarów z ołowianą tarczą.

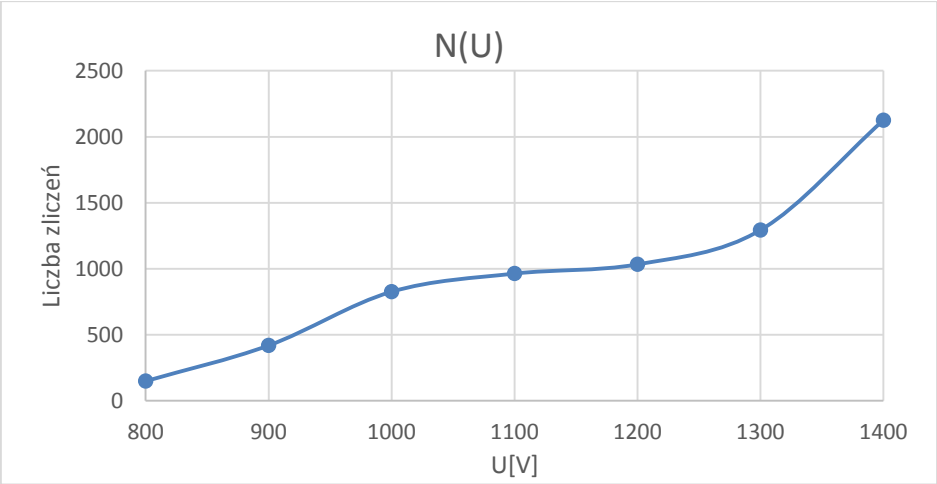
Tabela 6. Wyniki pomiarów tła i sygnału z próbką dla różnych napięć na fotopowielaczu

U[V]	Tło	Co+tło	Co+tło-tło	Co/tło	Co+tło/tło
700	21	24	3	0,171	1,171
800	115	145	30	0,262	1,262
900	201	409	208	1,040	2,040
1000	383	806	423	1,106	2,106
1100	477	1000	523	1,096	2,096
1200	522	1076	554	1,061	2,061
1300	618	1293	675	1,092	2,092
1400	1026	2125	1099	1,071	2,071
1500	4684	8858	4174	0,891	1,891

Źródło: opracowanie własne.

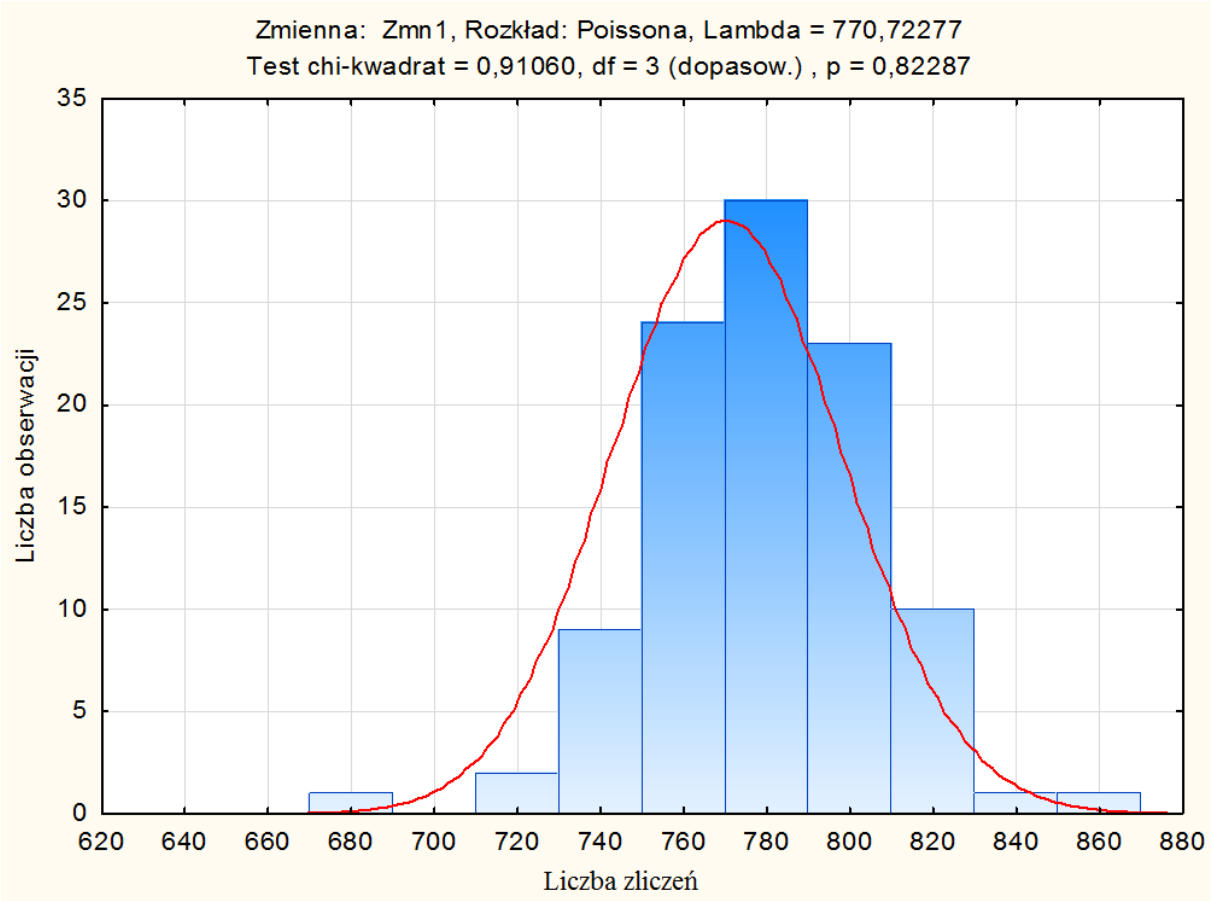
Poniżej, na rysunku 9, przedstawiono również wykresy zależności N(U) dla wybranych punktów pomiarowych (raz uwzględniając, a za drugim razem odrzucając pomiary wykonanedla napięcia na liczniku 1500 V). Na wykresach zależności liczby zliczeń od napięcia na fotopowielaczu wyraźnie można zauważyć dwa nieliniowe spadki. Oznacza to, że w trakcie rozpadu jądra kobaltu emitująkwanty promieniowania gamma o dwóch różnych wartościach energii. Liniowy spadek w pozostałej części wykresu wynika z losowych kątów pod jakimi padają kwanty γ na kryształ scyntylacyjny, co powoduje odmienną interpretację ich energii przez fotopowielacz.





Rysunek 16. Wykresy zależności N(U) dla wybranych punktów pomiarowych
Źródło: opracowanie własne.

Następnie wykonano 100 pomiarów przy nastawionych następujących parametrach: czas zliczania dla pojedynczego pomiaru – 100 s, napięcie na fotopowielaczu – 1050 V, threshold – 1,0 V. Na podstawie otrzymanych wyników możliwe było stworzenie histogramu ilości w przedziałach i dopasowanie rozkładu Poissona. Został on przedstawiony na rysunku 10. W tym celu stworzone zostały przedziały liczby zliczeń o szerokości 20 (np. liczba zliczeń pomiędzy 790 a 810), a następnie zliczona została otrzymana ilość wartości liczby zliczeń przypadająca na dany przedział (w naszym przykładzie 23 pomiary miały wartość liczby zliczeń mieszczącą się w przedziale 790-810). Do zależności ilości obserwacji od liczby zliczeń dopasowano krzywą rozkładu Poissona (czerwona linia ciągła na wykresie).Dokładność dopasowania została sprawdzona przy wykorzystaniu testu chi-kwadrat. Do obliczeń został wykorzystany program Statistica 12 [Statistica, 2015]. Podstawowe parametry statystyczne wynoszą: liczba pomiarów = 100, średnia = 770,7228, odchylenie standardowe = 27,4984, wartość maksymalna = 845, wartość minimalna = 668. Uzyskane zostało dopasowanie na poziomie parametru p = 0,82287 oraz wartości testu chi-kwadrat = 0,91060.



Rysunek 17. Histogram liczby ilości wyników w przedziałach wraz z dopasowaniem rozkładu Poissona

Źródło: opracowanie własne.

Drugim przeprowadzonym doświadczeniem było wyznaczenie wartości liniowego współczynnika absorpcji μ dla ołowiu. W tym celu wykonano po 10 pomiarów dla różnych grubości warstw ołowiu ustawianych pomiędzy źródłem promieniowania a licznikiem. Warstwy ołowiu stanowiły cztery ołowiane płytki o różnych grubościach układane w różnych kombinacjach.Podczas tych pomiarów napięcie dyskryminacji wynosiło 0,6 V, zaś napięcie na fotopowielaczu 1250 V. Czas pojedynczego pomiaru, tak jak wcześniej, wynosił 100 sekund. Otrzymane wyniki pomiarów uśrednionych wartości liczby zliczeń (po odjęciu tła) w zależności od łącznej grubości warstwy ołowiu przedstawiono w tabeli 3. Widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem grubości warstwy ołowiu postawionej pomiędzy źródłem promieniowania gamma a fotopowielaczem, spada ilość zliczeń wykonanych przez licznik. Oznacza to oczywiście, że ołów pochłania kwanty promieniowania gamma wypromieniowywane przez próbkę ^{60}Co.

Tabela 7. Wyniki pomiarów liczby zliczeń bez tła dla różnych grubości warstw ołowiu.

Grubość łączna [mm]	Liczba zliczeń bez tła:
0	590
4,45	526
5,25	481
7,32	435
9,7	411
13,95	292
17,02	249
23,65	201
30,97	145

Źródło: opracowanie własne.

Wartości liniowego współczynnika absorpcji μ szukamy wychodząc z przekształconego wzoru (2) w postaci:

$$N(x) = N_0 e^{-\mu x} . \quad (3)$$

Dokonując odpowiednich przekształceń i logarytmizując obustronnie otrzymamy liniową zależność na współczynnik μ, przy czym musimy pamiętać, że nasze wyniki są różnicą pomiędzy wartością odczytaną i zmierzoną wartością tła, stąd

$$-ln\left(\frac{N - N_t}{N_0 - N_t}\right) = \mu x . \quad (4)$$

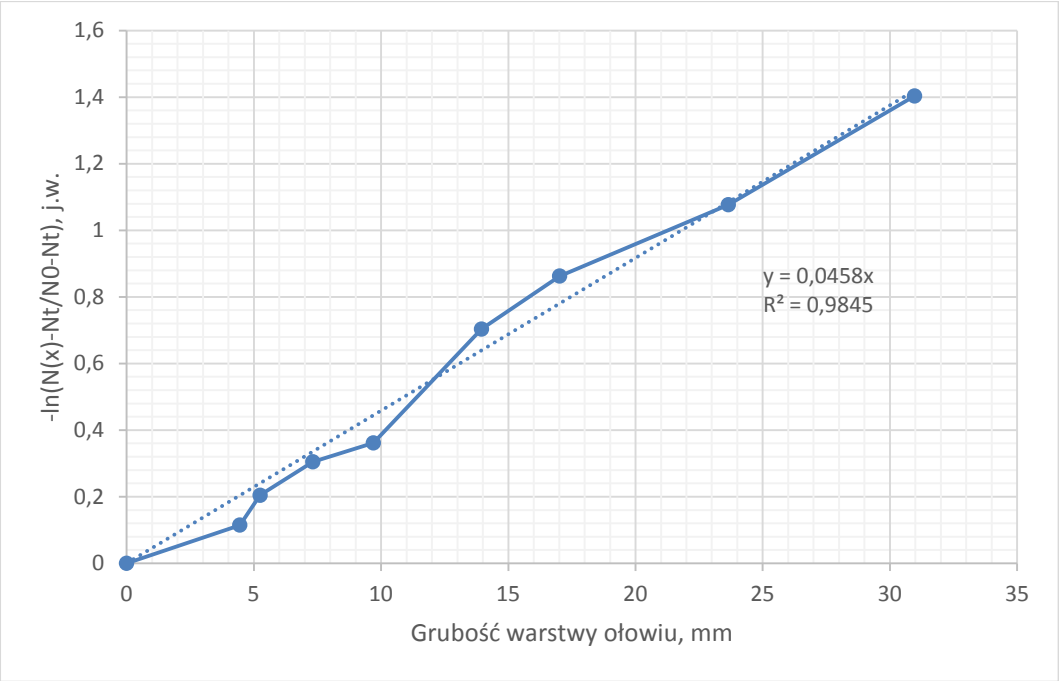
Powyższy wzór ma postać funkcji liniowej y=ax,zaś rolę współczynnika kierunkowego pełni współczynnik μ. W oparciu o wyniki przedstawione w tabeli 3 wykreślona została zależność dana lewą stroną wzoru (4) od grubości płytki. Została ona przedstawiona na rysunku 11. Następnie korzystając z metody regresji liniowej otrzymana została wartość współczynnika absorpcji poprzez dopasowanie linii prostej do wykresu. Linia ta była dana równaniem

$$y = 0{,}0458x, \quad (5)$$

a zatem liniowego współczynnika absorpcji μ dla ołowiu wynosi

$$\mu = 0{,}0458 \frac{1}{mm} = 0{,}458 cm^{-1} \quad (6)$$

w warunkach, dla których przeprowadzane były pomiary. Jakość dopasowania krzywej do punktów otrzymanych w wyniku eksperymentu określona została przez współczynnik R^2, który wyniósł 0,985.



Rysunek 18. Zlinearyzowana zależność –ln[N(x)-Nt/N0-Nt] od grubości warstwy ołowiu wraz z linią trendu (linia przerywana)
Źródło: opracowanie własne.

4. Podsumowanie

Z uwagi na coraz szersze i częstsze zastosowanie technologii związanych z wytwarzaniem promieniowania gamma, które zaczynają pojawiać się nawet w naszym życiu codziennym, istotnym aspektem stało się prowadzenie badań związanych z wykrywaniem tegoż promieniowania, ochroną przed negatywnymi skutkami jego działania oraz badań mających na celu dostarczenie informacji związanej z charakterystyką promieniowania gamma. Przykłady takich właśnie badań zostały przedstawione w niniejszym artykule i dotyczyły one próbki izotopu kobaltu o liczbie masowej wynoszącej 60, który w wyniku przemian jądrowych ulega rozpadowi wraz z emisją dwóch kwantów promieniowania z zakresu gamma. Analizując wykresy zależności liczby zliczeń od napięcia na fotopowielaczu można zauważyć, że rozpad ^{60}Co generuje kwanty promieniowania o dwóch różnych częstotliwościach, co manifestuje się w postaci dwóch nieliniowych spadków na tychże wykresach. Na pozostałej części wykresów widać spadki liniowe związane z losowymi kątami pod jakimi padają kwanty emitowanego promieniowania na kryształ scyntylacyjny.

Kolejne przeprowadzone doświadczalne badania promieniowania gamma dotyczyły jego ogólnej charakterystyki. Wnioski są stosunkowo proste – liczba zliczeń wzrasta wraz ze wzrostem napięcia dostarczanego na licznik oraz maleje wraz ze wzrostem napięcia dyskryminującego. Wykonane liczne pomiary wyraźnie pokazały, że histogram liczby ilości wyników pogrupowanych w przedziałach pokrywa się z rozkładem Poissona. W wyniku przeprowadzonego doświadczenia uzyskane zostało dopasowanie na poziomie parametru p = 0,82287 oraz wartości testu chi-kwadrat = 0,91060. Oznacza to, że rozpad promieniotwórczy izotopu ^{60}Co, będący procesem opartym na prawdopodobieństwie, zachowuje się zgodnie z rozkładem Poissona, który z kolei wyraża prawdopodobieństwo

szeregu zdarzeń w określonym czasie jeżeli zdarzenia te występują ze znaną częstotliwością i ich zajście nie zależy od czasu, który upłynął od ostatniego zdarzenia.

Ostatnim przeprowadzonym doświadczeniem, związanym z ochroną przed promieniowaniem gamma, było wyznaczenie liniowego współczynnika absorpcji dla ołowiu. Zależność liczby zliczeń od grubości warstwy ołowiu była wyraźnie wykładnicza. Poprzez linearyzacje zagadnienia, przy zastosowaniu metody regresji liniowej, wyznaczony został współczynnik absorpcji μ promieniowania γ dla ołowiu jako: μ=0,458 1/cm. Jakość dopasowania linii do punktów otrzymanych w wyniku eksperymentu określona została przez współczynnik R^2 na poziomie 0,985. Współczynnik ten dla ołowiu jest większy od innych substancji, takich jak chociażby aluminium, beton, czy woda, co oznacza, że bardzo dobrze sprawdza się on jako bariera pochłaniająca to bardzo przenikliwe promieniowanie, jakim jest promieniowanie gamma.

Bibliografia:

1. Ganz, J. C. (1993) The Effects of Gamma Knife Surgery of Pituitary Adenomas on Tumor Growth and Endocrinopathies. Stereotactic and Functional Neurosurgery. 61, 30–37.
2. Greenpeace (2006). The Chernobyl Catastrophe – Consequences on Human Health.(Strona internetowa: https://wayback.archiveit.org/9650/20200406055928/http://p3raw.greenpeace.org/international/Global/international/planet 2/report/2006/4/chernobylhealthreport.pdf, dostęp 22.08.2020).
3. Gullberg, J. (1997). Mathematics from the birth of numbers. W.W. Norton, New York.
4. Ham, P. (2013) Hiroshima Nagasaki. Black Swan, Londyn.
5. Hoeve, J. E. T.; Jacobson, M. Z. (2012). Worldwide health effects of the Fukushima Daiichi nuclear accident. Energy & Environmental Science, 5, 8743-8757.
6. ICRP (2008). Nuclear Decay Data for Dosimetric Calculations. Annals of the ICRP. ICRP Publication 107. 38 (3).
7. L'Annunziata, M.; Baradei, M. (2003). Handbook of Radioactivity Analysis. Academic Press, San Diego, California.
8. L'Annunziata, M. F. (2007). Radioactivity: introduction and history. Elsevier BV, Amsterdam, Netherlands.
9. Malkoske, G. R. Cobalt-60 production in CANDU power reactors(Strona internetowa: http://www.nuclearfaq.ca/malkoskie_cobalt_paper.pdf, dostęp 14.06.2020).
10. Resnick, R.; Halliday, D. (1993). Podstawy fizyki. Tom 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
11. Sobkowski, J. (2009). Chemia radiacyjna i ochrona radiologiczna. Adamantan, Warszawa.
12. Statistica (2015). Wersja 12. StatSoft Inc., Kraków.
13. Strzałkowski, A. (1978). Wstęp do fizyki jądra atomowego. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
14. Szepke, R. (1982). 1000 słów o atomie i technice jądrowej. Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa.
15. Średniawa, B. (1978). Mechanika kwantowa. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
16. Yao, W.-M. et al. (Particle Data Group) (2006). Review of Particle Physics, Journal of Physics G, 33.

18. POMIAR POLARYZOWALNOŚCI ORAZ WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA PRZY POMOCY INTERFEROMETRU RAYLEIGHA

Filip Prątnicki
Uniwersytet Szczeciński
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Instytut Fizyki
ul. Wielkopolska 15, 70 -451Szczecin
Email: filip.pratnicki@gmail.com

1. Wstęp

Artykuł ten poświęcony będzie analizie wyników pomiarów współczynnika załamania światła w powietrzu w zależności od ciśnienia oraz polaryzowalności cząsteczek powietrza wykonanych przy użyciu interferometru Rayleigha. Nim przejdziemy do analizy otrzymanych wyników warto przypomnieć kilka praw fizycznych leżących u podstaw omawianych w niniejszym artykule wyników, takich jak prawo odbicia czy też załamania. Warto również scharakteryzować kilka podstawowych własności promieniowania elektromagnetycznego.

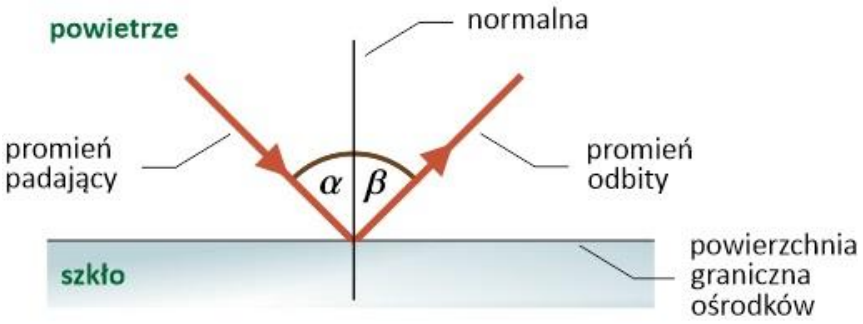
Rozważania w tym temacie należałoby rozpocząć od przypomnienia kilku podstawowych właściwości promieni świetlnych. Jedną z fundamentalnych stałych w fizyce jest prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w próżni, która nie jest zależna od jej częstotliwości ani od układu odniesienia i wynika z podstawowych własności przestrzeni [Uzan, Leclercq, 2008]. W próżni przyjmuje ona wartość [Panofsky, Phillips, 1962]

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = 299792458\ \frac{m}{s}. \quad (1)$$

Prędkość światła w ośrodku materialnym c_m przyjmuje wartość zależną od właściwości tegoż ośrodka i wyraża się wzorem[Penrose, 2004]

$$c_m = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}}, \quad (2)$$

przy czym ε to przenikalność elektryczna ośrodka, zaśμ to przenikalność magnetyczna ośrodka materialnego, w którym propaguje się fala.



Rysunek 19. Prawo odbicia światła od granicy ośrodków szkła i powietrza
Źródło: https://efizyka.net.pl/odbicie-swiatla-prawo-odbicia-swiatla.

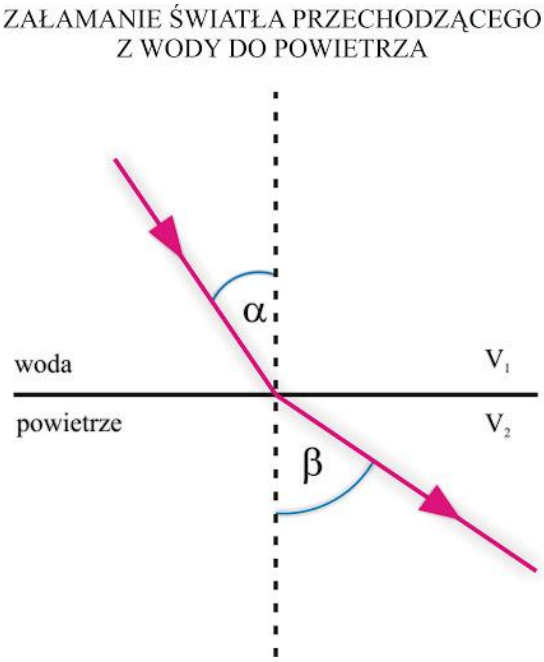
Jedną z podstawowych właściwości światła jest to, że padając na granicę dwóch ośrodków może ono ulec odbiciu lub załamaniu [Wróblewski, 2006]. Odbicie fali elektromagnetycznej opisuje prosta zależność zwana prawem odbicia, która została przedstawiona na rysunku 1. Zgodnie z prawem odbicia kąt padania α jest równy kątowi odbicia β, a oba te kąty leżą w jednej płaszczyźnie. Prawo to można wyrazić jako

$$\alpha = \beta. \quad (3)$$

Myśląc o odbiciu światła od powierzchni najczęściej utożsamiamy je z odbiciem od zwierciadła, czyli ośrodka całkowicie nieprzepuszczalnego dla światła, które jednocześnie nie pochłania padającej nań fali elektromagnetycznej. Wówczas odbiciu ulega cała padająca wiązka, zaś powierzchnię od której odbija się fala określamy mianem zwierciadła. Z reguły jednak zjawisku odbicia światła towarzyszy również zjawisko załamania. Promienie świetlne na skutek załamania zmieniają swój kierunek w sposób ściśle określony i opisany prawem Snelliusa [Dijksterhuis, 2004]. Prawo to podaje zależność łączącą dwa kąty – kąt pod jakim promień pada na powierzchnię rozgraniczającą ośrodki oraz kąt załamania, czyli kąt mierzony pomiędzy promieniem po przejściu przez granicę ośrodków a normalną do powierzchni. Zależność ta dana jest wyrażeniem [Born, Wolf, 1959]

$$\frac{sin\alpha}{sin\beta} = \frac{n_2}{n_1} = n_{12} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (4)$$

gdzie $n_{12}$to współczynnik załamania dla ośrodka 2 względem ośrodka 1. Zjawisko załamania zostało przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 20. Prawo załamania światła na granicy ośrodków powietrza i wody
Źródło: http://scholaris.pl/zasob/53585.

Ogólnie refrakcją nazywamy zmianę kierunku rozchodzenia się fali świetlnej na skutek zjawiska załamania, co związane jest ze zmianą prędkości rozchodzenia się tej fali po przejściu do innego ośrodka. Zmiana tej prędkości związana jest ze zmianą długości fali w innym ośrodku, zaś częstotliwość fali pozostaje niezmienna. Bardzo często pod pojęciem refrakcji rozumie się dużo węższe pojęcie refrakcji molowej oznaczanej literą R [Pigoń,Ruziewicz, 1980]. Jest to wielkość, która określa polaryzację cząsteczek danej substancji w polu elektromagnetycznym i wyraża się wzorem

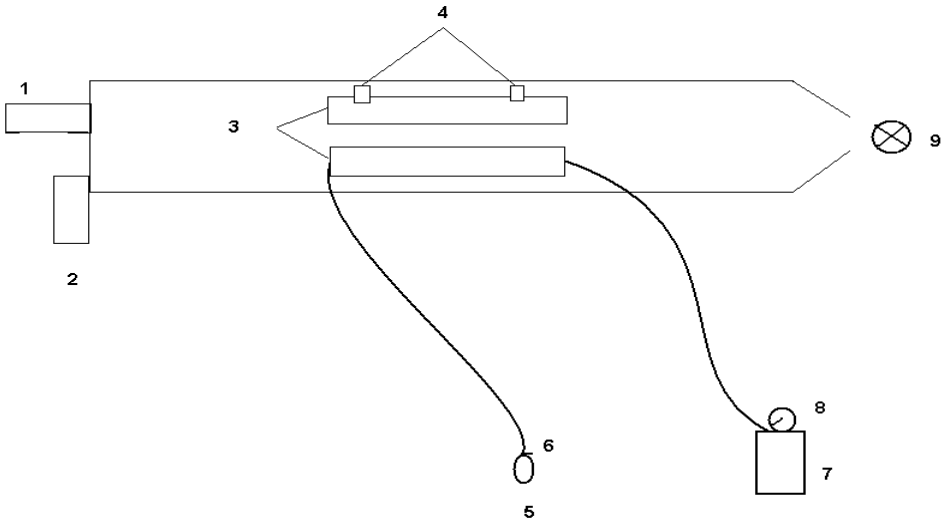
$$R = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha \,, \qquad (5)$$

gdzie $N_A$to liczba Avogadra [Lehmann, Fuentes-Arderiu, Bertello, 1996], zaś α to średnia wartość polaryzowalności jednej cząsteczki [Griffiths, 1998]. Jest to wielkość addytywna, co oznacza, że w przypadku mieszaniny refrakcja całkowita dana jest sumą refrakcji poszczególnych składników.

Interferometria jest techniką umożliwiającą wykonywanie pomiarów różnych wielkości fal elektromagnetycznych w oparciu o zjawisko interferencji [Steel, 1986]. W technice tej do pomiarów wykorzystuje się interferometry, czyli przyrządy których zasada działania oparta jest o nakładanie się dwóch fal spójnych, a następnie interpretowaniu otrzymanych obszarów wygaszania i wzmacniania drgań. Samo zjawisko interferencji występuje na skutek nakładania się na siebie spójnych, czyli koherentnych fal elektromagnetycznych [Wolf, 2007]. Fale spójne to takie, które są zgodne w fazie lub skorelowane (co oznacza, że ich fazy są ze sobą powiązane w ściśle określony sposób) oraz mają taką samą częstotliwość. W wyniku interferencji fal powstaje nowy, przestrzenny rozkład amplitud manifestujący się na obrazie jako lokalne wzmocnienia i wygaszenia fali.

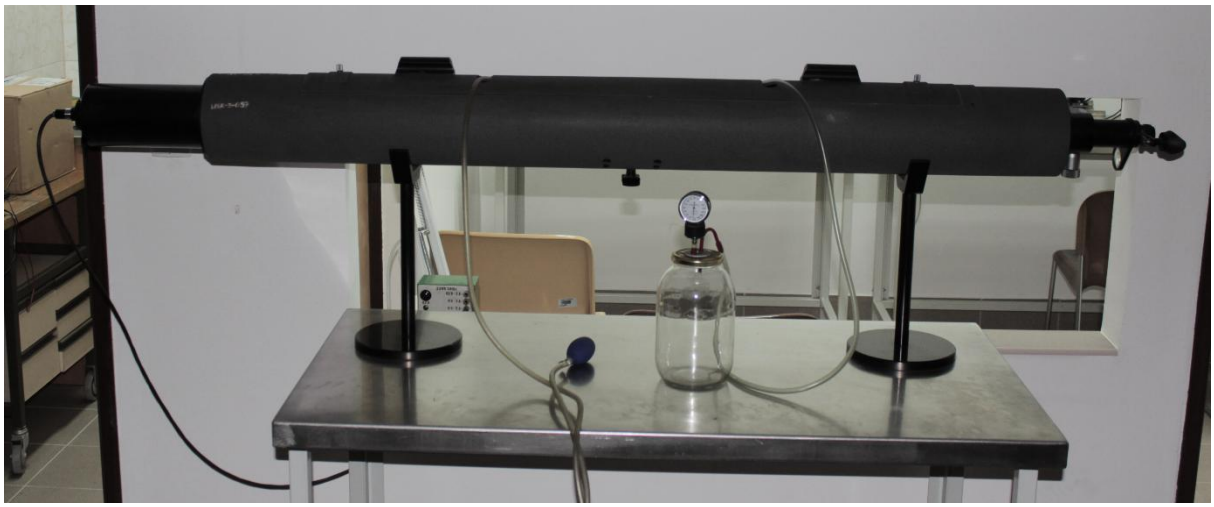
2. Opis aparatury i metody pomiarowej

Do zmierzenia współczynnika załamania światła oraz polaryzowalności cząsteczek powietrza wykorzystany został interferometr Rayleigha. Przyrząd ten służy do wyznaczania współczynnika załamania w zależności od domieszek innych gazów lub ciśnienia, w których przeprowadzane są pomiary. Schemat interferometru Rayleigha przedstawiony został na rysunku 3, zaś rysunek 4 to zdjęcie sprzętu, na którym zostały przeprowadzone eksperymenty. Opisane w tym artykule badania przeprowadzone zostały w Laboratoriach Badawczo-Rozwojowych Uniwersytetu Szczecińskiego eLBRUS.



Rysunek 21. Schemat interferometru Rayleigha (1 – okular, 2 – śruba mikrometryczna, 3 – komory, 4 – zatyczki, 5 – pompka, 6 –zaworek do upuszczania powietrza, 7 – szklany pojemnik, 8 – manometr, 9 – żarówka)

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 22. Zdjęcie interferometru Rayleigha, na którym wykonano pomiary

Źródło: opracowanie własne.

Zasada działania samego interferometru jest następująca: w pierwszej kolejności światło wytwarzane przez żarówkę jest dzielone na cztery wiązki. Dwie z nich przechodzą przez lunetę, a następnie soczewkę cylindryczną i w ten sposób tworzą dolny układ prążków interferencyjnych. Kolejna, trzecia, wiązka przechodzi przez pustą komorę, zaś ostatnia przez komorę wypełnioną badaną mieszanką gazów lub powietrzem pod odpowiednim ciśnieniem. Następnie obie te wiązki (trzecia i czwarta) padają na ruchomą płytkę kompensacyjną, później na lunetę i w końcu na soczewkę cylindryczną tworząc górny układ prążków. Ponieważ współczynnik załamania światła przyjmuje różne wartości w zależności od ciśnienia lub też mieszaniny gazów przez które przechodzi wiązka, to oba powstające układy prążków interferencyjnych są przesunięte względem siebie. Za pomocą płytki kompensacyjnej przesuwa się górny układ prążków tak, aby pokrywał się z dolnym – robi się to poprzez obrót śruby mikrometrycznej. Taki pomiar można wykonać bardzo dokładnie, a wynik sczytuje się z podziałki na śrubie.

Współczynnik załamania światła otrzymany za pomocą interferometru Rayleigha liczony jest ze wzoru

$$\Delta n = a\frac{\lambda}{L}x\,, \tag{6}$$

gdzie a to liczba prążków interferencyjnych dolnego układu prążków w okularze, o które przesunie się górny prążek zerowy przy obrocie bębna śruby mikrometrycznej o jedną jednostkę, która w przypadku przeprowadzonych doświadczeń wynosiła $a = \frac{1}{30}$, $\lambda = 5{,}461 \cdot 10^{-4}\,mm$ to długość fali świetlnej wytwarzanej przez żarówkę, $L = 20\,cm$ to długość komory pomiarowej, zaś x to wartość odczytana na bębnie śruby mikrometrycznej interferometru.

Podatność elektryczne χ związana jest z polaryzowalnością α poprzez relację

$$\frac{\mathrm{N}\alpha}{\varepsilon_0} = \frac{\chi}{\chi + 3}\,. \tag{7}$$

W przypadku gazów rozrzedzonych stosuje się przybliżenie związane z tym, że $\chi \ll 1$ i wówczas równanie (7) przyjmuje postać

$$\chi = \frac{\mathrm{N}\alpha}{\varepsilon_0}\,. \tag{8}$$

W przypadku niemagnetycznych substancji związek pomiędzy współczynnikiem załamania a podatnością elektryczną dana jest zależnością Maxwella w postaci wyrażenia

$$\varepsilon = n^2 = \chi + 1\,. \tag{9}$$

Podstawiając wyrażenie (8) pod równanie (9) otrzymać można wzór na współczynnik załamania w zależności od polaryzowalności w postaci

$$n^2 = 1 + \frac{\mathrm{N}\alpha}{\varepsilon_0}\,. \tag{10}$$

Stosując kolejne, słuszne w warunkach w których przeprowadzane były pomiary (ponieważ $\frac{\mathrm{N}\alpha}{\varepsilon_0} \ll 1$), przybliżenie otrzymujemy następujące wyrażenie na współczynnik załamania światła

$$n = \sqrt{1 + \frac{\mathrm{N}\alpha}{\varepsilon_0}} \approx 1 + \frac{\mathrm{N}\alpha}{2\varepsilon_0}. \quad (11)$$

Wiadomym jest, że zarówno współczynnik załamania światła jak i ciśnienie można wyrazić w stosunku do pewnej ustalonej wartości ciśnienia p_0 oraz współczynnika załamanian_0 jako

$$p = p_0 + \Delta p\,, \quad (12)$$

$$n = n_0 + \Delta n\,. \quad (13)$$

Korzystając z tego faktu, ze wzoru (11) oraz z wyrażenia na koncentrację cząstek w postaci $N = \frac{p}{kT}$ otrzymujemy następujące wyrażenie na współczynnik załamania światła

$$\Delta n = n - n_0 = 1 + \frac{\mathrm{p}\alpha}{2\varepsilon_0 kT} - 1 - \frac{p_0\alpha}{2\varepsilon_0 kT} = \frac{\alpha}{2\varepsilon_0 kT}\Delta p\,, \quad (14)$$

przy czym $k = 1{,}380649 \cdot 10^{-23}\,\frac{J}{K}$ to stała Boltzmanna [NIST, 2018], zaś T to temperatura.

Przebieg samych pomiarów wykonywanych na interferometrze Rayleigha rozpoczął się od przygotowania aparatury do rozpoczęcia pomiarów, czyli od odetkania zatyczek znajdujących się w górnej części interferometru oraz od odkręcenia zaworka do upuszczania powietrza, w celu wyrównania ciśnienia z atmosferycznym. Następnie za pomocą śruby mikrometrycznej ustawiono prążki górne w taki sposób, by pokryły się one z dolnymi. Odczytano wyniki w sytuacji, gdy dla wszystkich wiązek współczynnik załamania był taki sam (ciśnienie powietrza na obu drogach światła było takie samo). Później za pomocą pompki napompowano powietrze tak, by manometr wskazywał 260 mmHg, zaś za pomocą śruby mikrometrycznej ustawiono górny obraz prążków interferencyjnych tak, aby pokrywał się z dolnymi prążkami i odczytano wynik pomiaru. Następnie upuszczono powietrza o 10 jednostek mmHg, ponownie wykorzystano śrubę mikrometryczną do ustawienia prążków oraz dokonano odczytu. Czynności te wykonywano, zmniejszając ciśnienie o 10 jednostek mmHg, aż do momentu powrotu do ciśnienia atmosferycznego.

3. Analiza wyników

W pierwszej kolejności wyznaczona została średnia wartość odczytu śruby mikrometrycznej dla ciśnienia atmosferycznego $x_{ośr}$, korzystając ze wzoru na wartość średnią w postaci:

$$x_{ośr} = \sum_{i=1}^{n} x_{oi}\,, \quad (15)$$

gdzie x_{oi} to wartość danego odczytu, zaś n to liczba pomiarów. W przypadku pomiarów wykonanych przy ciśnieniu atmosferycznym n=10. W ten sposób otrzymano wartość $x_{ośr} = 21$. Następnie otrzymaną wartość odjęto od każdego pomiaru dokonanego dla pozostałych ciśnień. Następnie wyznaczona została średnia wartość wycechowanego pomiaru $x_{śr}$ dla każdego ciśnienia z przedziału 20-260 mmHg z krokiem 10 mmHg (za punkt odniesienia przyjmując ciśnienie atmosferyczne). Kolejnym krokiem było wyznaczenie wartości współczynnika załamania światła Δn dla interferometru Rayleigha zgodnie ze

wzorem (6) oraz polaryzowalności powietrza α przy użyciu przekształconego w następujący sposób wzoru (14):

$$\alpha = \frac{\Delta n}{\Delta p} \cdot 2\varepsilon_0 kT \,. \quad (16)$$

Wyznaczona została również wartość średnia polaryzowalności powietrza $\alpha_{śr}$ oraz estymator odchylenia standardowego tej średniej $u(\alpha_{śr})$. Wyznaczenie tej ostatniej wielkości składało się z kilku etapów. Pierwszym było wyznaczenie niepewności $x_{śr}$ zgodnie ze wzorem

$$u(x_{śr}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{5}(x_i - x_{śr})^2}{5(5-1)}} \,. \quad (17)$$

Następnie, zgodnie z prawem propagacji niepewności wyznaczono niepewność Δn oraz α

$$u(\Delta n) = \frac{d\Delta n}{dx_{śr}} u(x_{śr}) = a\frac{\lambda}{L} u(x_{śr}) \,, \quad (18)$$

$$u(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\Delta n} u(\Delta n) = \frac{2\varepsilon_0 kT}{\Delta p} u(\Delta n) \,. \quad (19)$$

Mając wartości $u(\alpha)$ wyznaczono niepewność złożoną $u(\alpha_{śr})$, wykorzystując w tym celu wzór

$$u(\alpha_{śr}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{25} u^2(\alpha_i)} \,, \quad (20)$$

gdzie i numeruje kolejne wartości α, wypisane w kolumnie w tabeli 2, gdzie przedstawione zostały również wyniki obliczeń wszystkich powyższych wielkości. Wartości wszystkich stałych, które zostały wykorzystane w obliczeniach, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 8. Stałe wykorzystywane w obliczeniach

ε_0 [F/m][NIST, 2018]	$8{,}85419 \cdot 10^{-12}$
k [J/K] [NIST, 2018]	$1{,}380649 \cdot 10^{-23}$
T [K]	293
a	0,033333
λ [m]	$5{,}461 \cdot 10^{-7}$
L [m]	0,2

Źródło: opracowanie własne.

Tabela 9. Wyniki pomiarów

p [mmHg]	$x_{śr}$	Δn	$\alpha\left[\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}\right]$	$\alpha_{śr}\left[\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}\right]$	$u(\alpha_{śr})\left[\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}\right]$
260	1257,67	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	$3{,}154 \cdot 10^{-38}$		
250	1203,33	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$	$3{,}138 \cdot 10^{-38}$		
240	1177,67	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$	$3{,}199 \cdot 10^{-38}$		
230	1099,00	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$3{,}115 \cdot 10^{-38}$		
220	1017,67	$9{,}26 \cdot 10^{-5}$	$3{,}016 \cdot 10^{-38}$		
210	986,00	$8{,}97 \cdot 10^{-5}$	$3{,}061 \cdot 10^{-38}$		
200	940,67	$8{,}56 \cdot 10^{-5}$	$3{,}067 \cdot 10^{-38}$		
190	913,67	$8{,}32 \cdot 10^{-5}$	$3{,}135 \cdot 10^{-38}$		
180	844,33	$7{,}68 \cdot 10^{-5}$	$3{,}058 \cdot 10^{-38}$		
170	789,67	$7{,}19 \cdot 10^{-5}$	$3{,}029 \cdot 10^{-38}$		
160	745,67	$6{,}79 \cdot 10^{-5}$	$3{,}039 \cdot 10^{-38}$		
150	686,33	$6{,}25 \cdot 10^{-5}$	$2{,}983 \cdot 10^{-38}$		
140	657,33	$5{,}98 \cdot 10^{-5}$	$3{,}061 \cdot 10^{-38}$	$2{,}853 \cdot 10^{-38}$	$2{,}67 \cdot 10^{-39}$
130	620,33	$5{,}65 \cdot 10^{-5}$	$3{,}111 \cdot 10^{-38}$		
120	566,33	$5{,}15 \cdot 10^{-5}$	$3{,}08 \cdot 10^{-38}$		
110	503,67	$4{,}58 \cdot 10^{-5}$	$2{,}985 \cdot 10^{-38}$		
100	439,33	$4{,}00 \cdot 10^{-5}$	$2{,}864 \cdot 10^{-38}$		
90	412,00	$3{,}75 \cdot 10^{-5}$	$2{,}985 \cdot 10^{-38}$		
80	358,33	$3{,}26 \cdot 10^{-5}$	$2{,}920 \cdot 10^{-38}$		
70	282,00	$2{,}57 \cdot 10^{-5}$	$2{,}627 \cdot 10^{-38}$		
60	253,33	$2{,}31 \cdot 10^{-5}$	$2{,}753 \cdot 10^{-38}$		
50	181,67	$1{,}65 \cdot 10^{-5}$	$2{,}369 \cdot 10^{-38}$		
40	165,00	$1{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}690 \cdot 10^{-38}$		
30	82,33	$7{,}49 \cdot 10^{-6}$	$1{,}789 \cdot 10^{-38}$		
20	33,67	$3{,}06 \cdot 10^{-6}$	$1{,}098 \cdot 10^{-38}$		

Źródło: opracowanie własne.

Sporządzony został również wykres zależności $\Delta n = \Delta n(\Delta p)$, który przedstawiono na rysunku 5. Zależność ta, zgodnie z równaniem (14), powinna być liniowa i taka też funkcja została dopasowana do wykresu. Jakość dopasowania funkcji liniowej do punktów określono za pomocą współczynnika R^2, którego wartość wyniosła 0,998, co świadczy o bardzo dobrej jakości tego dopasowania. Na podstawie otrzymanego współczynnika kierunkowego prostej

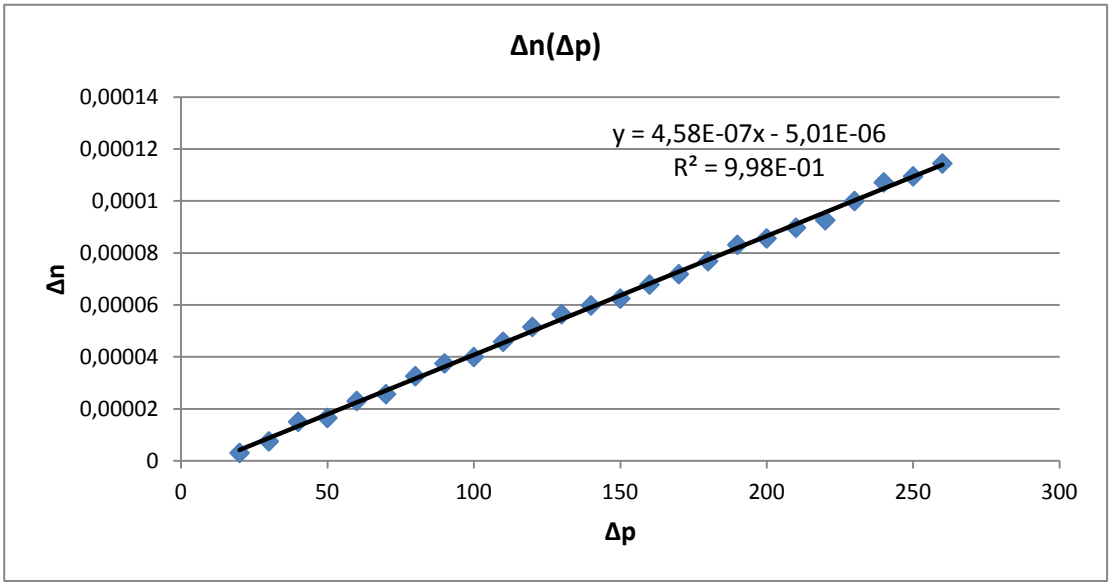
$a_{\Delta n(\Delta p)}$ wyznaczona została wartość średniej polaryzowalności powietrza zgodnie z równaniem

$$\alpha_{\acute{s}rwykres} = \frac{a_{\Delta n(\Delta p)}}{2\varepsilon_0 kT} = 3{,}281 \cdot 10^{-38}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}.$$

Niepewność tego odczytu wartości polaryzowalności policzona została zgodnie z prawami statystyki matematycznej [Zięba, 2002] w następujący sposób:

$$u\left(\alpha_{\acute{s}rwykres}\right) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25}\left[\Delta n_i - \left(a_{\Delta n(\Delta p)} \cdot \Delta p_i + b_{\Delta n(\Delta p)}\right)\right]^2}{25-2}}}{2\varepsilon_0 kT\sqrt{\sum_{i=1}^{25}(\Delta p_i - \Delta p_{\acute{s}r})^2}} = 2{,}7 \cdot 10^{-40}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg},$$

gdzie $a_{\Delta n(\Delta p)}$ oraz $b_{\Delta n(\Delta p)}$ to współczynniki dopasowanej do danych doświadczalnych proste



Rysunek 23. Wykres zależności $\Delta n = \Delta n(\Delta p)$ oraz dopasowana do punktów pomiarowych funkcja liniowa

Źródło: opracowanie własne.

odczytane z wykresu, zaś $\Delta p_{\acute{s}r} = \frac{1}{25}\sum_{i=1}^{25}\Delta p_i$ to średnia arytmetyczna Δp określająca położenie „środka ciężkości" punktów eksperymentalnych. $\frac{1}{2\varepsilon_0 kT}$ w powyższym wzorze bierze się z tego, że liczymy niepewność $u\left(a_{\Delta n(\Delta p)}\right)$, a następnie, zgodnie z prawem propagacji niepewności, bierzemy pochodną $\frac{d\alpha_{\acute{s}rwykres}}{da_{\Delta n(\Delta p)}} = \frac{1}{2\varepsilon_0 kT}$. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, iż Δn nie są wartościami eksperymentalnymi, lecz obciążonymi pewnym błędem wartościami wyliczonymi. W związku z tym niepewność $u\left(\alpha_{\acute{s}rwykres}\right)$ w rzeczywistości jest większa, ponieważ dodatkowo każdy punkt wykresu jest wzdłuż osi y obarczony niepewnością $u(\Delta n)$. Nie będzie to jednak w żaden sposób brane pod uwagę i potraktujemy wartości Δn, które posłużyły do sporządzenia wykresu, jak wartości eksperymentalne.

Obie otrzymane wartości polaryzowalności powietrza zostały porównane. W tym celu policzona została niepewność rozszerzona dla obu wyznaczonych wielkości w następujący sposób:

$$U\left(\alpha_{śr} - \alpha_{śrwykres}\right) = k\sqrt{\left[u\left(\alpha_{śrwykres}\right)\right]^2 + [u(\alpha_{śr})]^2} = 5{,}37 \cdot 10^{-39}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg},$$

gdzie $k = 2$ to bezwymiarowy współczynnik rozszerzenia. Warunek, który muszą spełniać wyniki pomiarów danej wielkości, by móc uznać je za zgodne, można przedstawić w postaci następującej nierówności

$$\left|\alpha_{śr} - \alpha_{śrwykres}\right| < U\left(\alpha_{śr} - \alpha_{śrwykres}\right).$$

W przypadku wyznaczonych wielkości nierówność ta ma postać

$$4{,}28 \cdot 10^{-39}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg} < 5{,}37 \cdot 10^{-39}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}.$$

Zatem porównując obie wielkości możemy stwierdzić, iż są one zgodne, ponieważ niepewność rozszerzona jest większa od różnicy tych wielkości.

Analizując metodę pomiarową możemy szybko zauważyć, że duży wpływ na błąd miały subiektywne oceny kontrastowości prążków wykonywane przy pomiarze wartości x_i. W efekcie przy każdym pomiarze popełniany mógł być błąd, który polegał na przesunięciu całego rzędu prążków o jeden prążek (lub nawet więcej) w prawo lub w lewo, w zależności od subiektywnej oceny wzrokowej wykonujących pomiary. W związku z tym wartości pomiarów odczytywane były z możliwym przesunięciem wartości x_i o ±10 (lub większym). Widać to na przykładzie wielu spośród wykonanych pomiarów, których dokładne wartości nie zostały przedstawione w tym artykule aby zachować jego kompaktowość. W efekcie wartość niepewności $u(\alpha_{śr})$, przy której wyznaczaniu rozrzut wartości x_i wokół średniej $x_{śr}$ był brany pod uwagę, jest znacznie większa od niepewności $u\left(\alpha_{śrwykres}\right)$, dla której, jak to już wcześniej zostało zaznaczone, zaniedbana została niepewność $u(\Delta n)$ związana z rozrzutem wartości x_i. Dodatkowo warto zwrócić uwagę na fakt, iż w trakcie wykonywania pomiarów ciśnienie bardzo nieznacznie, jednak stale malało (prawdopodobnie w układzie była drobna nieszczelność), co również miało wpływ na niepewność pomiaru (choć ten problem został częściowo usunięty przez ciągłe dopompowywanie powietrza). Biorąc pod uwagę powyższe argumenty niepewność wyznaczonych wartości była w rzeczywistości większa.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawione, opisane i przeanalizowane zostały pomiary współczynnika załamania światła w powietrzu w zależności od ciśnienia oraz polaryzowalności cząsteczek powietrza wykonane przy użyciu interferometru Rayleigha. Analizując wykres zależności $\Delta n(\Delta p)$oraz dane w tabeli 2 możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem ciśnienia współczynnik załamania rośnie.Zależność współczynnika załamania światła od różnicy ciśnień jest funkcją liniową.

Obliczona wartość średniej polaryzowalności powietrza wyniosła $\alpha_{śr} = 2{,}853 \cdot 10^{-38}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}$z dokładnością $u(\alpha_{śr}) = 2{,}67 \cdot 10^{-39}\frac{A^2 \cdot s^4}{kg}$.Wyznaczona wartość średniej polaryzowalności powietrza wyznaczona na podstawie funkcji liniowej dopasowanej do

punktów pomiarowych na wykresie zależności $\Delta n = \Delta n(\Delta p)$ wyniosła $\alpha_{śr\ wykres} = 3{,}281 \cdot 10^{-38} \frac{A^2 \cdot s^4}{kg}$ z dokładnością $u(\alpha_{śr\ wykres}) = 2{,}7 \cdot 10^{-40} \frac{A^2 \cdot s^4}{kg}$.Analizując otrzymane wartości średniej polaryzowalności powietrza możemy stwierdzić, iż są one zgodne, ponieważ niepewność rozszerzona jest większa od różnicy tych wielkości.

Wartość niepewności $u(\alpha_{śr})$, przy której wyznaczaniu rozrzut wartości $x_i$wokół średniej $x_{śr}$był brany pod uwagę, jest znacznie większa od niepewności $u(\alpha_{śr\ wykres})$, dla której zaniedbana została niepewność $u(\Delta n)$ związana z rozrzutem wartości x_i.Duży wpływ na błędy związane z metodą pomiarową miały subiektywne oceny kontrastowości prążków wykonywane przy pomiarze wartości x_i oraz fakt, iż w trakcie wykonywania pomiarów ciśnienie stale malało. W efekcie niepewności wyznaczonych wartości były w rzeczywistości większe.

Bibliografia:

1. Born, M.; Wolf, E. (1959). Principles of Optics. Pergamon Press INC, New York.
2. Dijksterhuis, F. J. (2004). Lenses and Waves: Christiaan Huygens and the Mathematical Science of Optics in the Seventeenth Century. Springer.
3. Griffiths, D. J. (1998). Introduction to Electrodynamics (3rd Edition). Prentice Hall, Lebanon, Indiana, U.S.A.
4. Lehmann, H. P.; Fuentes-Arderiu, X.; Bertello,L. F. (1996). Glossary of terms in quantities and units in Clinical Chemistry (IUPAC-IFCC Recommendations 1996). Pure and Applied Chemistry 68, 957–1000.
5. NIST (2018). 2018 CODATA Value: Boltzmann constant. The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. (Strona internetowa: https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?k, dostęp 29.08.2020)
6. NIST (2018). 2018 CODATA Value: vacuum electric permittivity. The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. (Strona internetowa: https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?ep0 , dostęp 29.08.2020)
7. Panofsky, W. K. H.; Phillips, M. (1962). Classical Electricity and Magnetism. Dover Publications, New York.
8. Penrose, R. (2004). The Road to Reality: A Complete Guide to the Laws of the Universe. Vintage Books.
9. Pigoń, K.; Ruziewicz, Z. (1980). Chemia fizyczna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
10. Steel, W. H. (1986). Interferometry. Cambridge University Press, Cambridge
11. Uzan, J.-P.; Leclercq, B. (2008). The Natural Laws of the Universe: Understanding Fundamental Constants. Springer, Berlin.
12. Wolf, E. (2007). Introduction to the theory of coherence and polarization of light. Cambridge University Press, Cambridge.
13. Wróblewski, A. K. (2006). Historia fizyki. Od czasów najdawniejszych do współczesności.Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
14. Zięba, A. (red.) (2002). Pracownia Fizyczna Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH. Wydawnictwo AGH, Kraków.

19. ODDZIAŁYWANIE ATOMU Z POLEM ELEKTROMAGNETYCZNYM W UJĘCIU PÓŁKLASYCZNYM

Filip Prątnicki
Uniwersytet Szczeciński
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Instytut Fizyki
ul. Wielkopolska 15, 70 -451Szczecin
Email: filip.pratnicki@gmail.com

1. Wstęp

W zależności od charakterystyki pola, jego oddziaływanie na atom prowadzi do wielu różnych zjawisk. W tej pracy szczególna uwaga poświęcona zostanie absorpcji i związanej z nią emisji wymuszonej dla oddziaływania z polem o szerokim widmie, a także z polem monochromatycznym. Następnie omówione zostaną przejścia wielofotonowe. Na zakończenie przedstawione zostanie oddziaływanie z silnym polem polegające na obniżeniu bariery kulombowskiej.

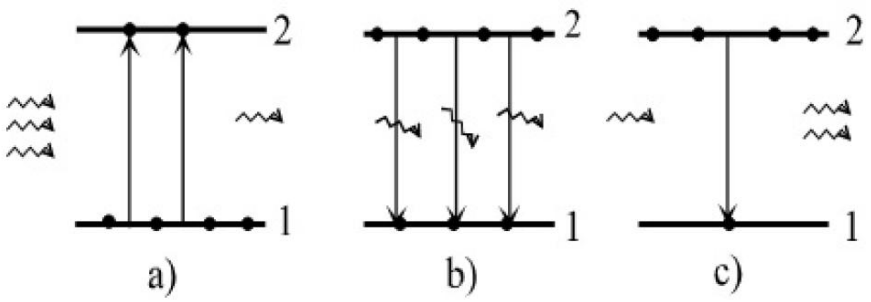
Zacznijmy od jakościowego omówienia wspomnianych na wstępie zjawisk. Pierwszym z nich jest absorpcja, która polega na pochłonięciu przez atom kwantu promieniowania elektromagnetycznego (fotonu), w wyniku czego elektron ze stanu 1 przechodzi do stanu 2 o wyższej energii przy założeniu oczywiście, że taki stan dyskretny jest dopuszczalny (rys. 1a). Energię pochłanianego fotonu wyraża wzór

$$h\nu = W_2 - W_1, \qquad (1)$$

gdzie h to stała Plancka [Mohr, Newell, Taylor, 2016],ν to częstotliwość promieniowania,zaś W_2 i $W_1$to energie stanów stacjonarnych atomu.

Emisja spontaniczna polega na tym, że elektron ze stanu 2 spontanicznie przechodzi do stanu 1 o niższej energii emitując foton o energii zgodnej ze wzorem (1), przy czym kierunek emisji jest przypadkowy (rys. 1b). Zjawisko to daje się ściśle opisać jedynie na podstawie elektrodynamiki kwantowej (QED – ang. *quantum electrodynamics*) [Feynman, 1985].

Trzecim i ostatnim z omawianych zjawisk jest emisja wymuszona, w której foton o częstości ν spełniający równanie (1) nie ulega absorpcji, gdyż atom znajduje się już w stanie wzbudzonym 2, lecz powoduje emisję fotonu i przejście atomu do stanu 1. Emitowany foton jest spójny z wymuszającym co oznacza, że ma taka sama fazę, częstość i kierunek rozchodzenia się (rys. 1c).



Rysunek 24. Schematyczne przedstawienie absorpcji, emisji spontanicznej i wymuszonej
Źródło: http://laboratoria.net/img/aktualnosci 3/laaser.jpg.

Opisując powyższe procesy będziemy korzystać z wprowadzonych przez Einsteina w 1917 roku współczynników nazywanych od jego nazwiska współczynnikami Einsteina [Einstein, 1916 oraz 1917]. Opisują one szybkość przejść między poziomami kolejno dla absorpcji

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs.} = N_1 B_{12} W(\omega), \quad (2)$$

emisji wymuszonej

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{em.\ wym.} = N_2 B_{21} W(\omega), \quad (3)$$

oraz emisji spontanicznej

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{em.\ sp.} = N_2 A, \quad (4)$$

przy czym A to współczynnik emisji spontanicznej, B_{12} współczynnik absorpcji, B_{21} współczynnik emisji wymuszonej, N_1 liczba atomów w stanie 1, N_2 liczba atomów w stanie 2, zaś $W(\omega)$ gęstość mocy promieniowania. Jak wynika z powyższych wzorów absorpcja i emisja wymuszona są proporcjonalne do gęstości mocy promieniowania, a emisja spontaniczna nie jest od niej zależna.

Do opisu absorpcji i emisji wymuszonej wystarczający jest opis półklasyczny, oznacza to, że atom będziemy traktować jako obiekt kwantowy, na który oddziałuje klasyczne pole elektromagnetyczne. Dodatkowo dla uproszczenia przyjmiemy model dwupoziomowy, tzn. będziemy rozważać przejścia elektronu między tylko dwoma stanami stacjonarnymi.

2. Absorpcja i emisja wymuszona w polu o szerokim widmie

Rozważania zacznijmy od absorpcji. W celu wyznaczenia szybkości przejść absorpcyjnych należy znaleźć rozwiązanie równania Schrödingera z czasem [Schrödinger, 1926]:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi\rangle\,, \quad (5)$$

gdzie hamiltonian układu ma postać

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{V}\,, \quad (6)$$

przy czym $\widehat{H}_A$ to hamiltonian atomowy, zaś$\hat{V}$to hamiltonian oddziaływania atomu z polem elektromagnetycznym. Drugi człon traktujemy jako zaburzenie. Zakładamy, że przejścia odbywają się pomiędzy znanymi stanami tzn. znane są rozwiązania równania Schrödingeradla niezaburzonego atomu

$$\widehat{H}_A|j\rangle = W_j|j\rangle\,, \qquad (j = 1{,}2). \tag{7}$$

Korzystając z faktu, że przyjęliśmy na początku model atomu tylko dwupoziomowego, funkcję falową możemy zapisać w postaci superpozycji dwóch stanów

$$|\Psi(t)\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle\ . \tag{8}$$

Podstawiając do równania Schrödingera (5) i korzystając z ortogonalności stanów atomowych$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$otrzymamy układ dwóch równań na współczynniki kombinacji liniowej

$$i\hbar\frac{dc_1(t)}{dt} = (W_1 + V_{11})c_1(t) + V_{12}c_2(t)\,, \tag{9}$$

$$i\hbar\frac{dc_2(t)}{dt} = (W_2 + V_{22})c_2(t) + V_{21}c_1(t)\,, \tag{10}$$

gdzie $V_{ij} = \langle i|\hat{V}|j\rangle, (i,j = 1{,}2)$ jest elementem macierzowym hamiltonianu zaburzenia.Hamiltonian oddziaływania przyjmiemy w postaci

$$\hat{V} = -e\,\hat{r}\cdot E(R,t) = -\hat{\mu}\cdot E(R,t)\,, \tag{11}$$

gdzie $\hat{\mu}$ jest operatorem momentu dipolowego [Halliday, Resnick, 1994], R położeniem środka masy atomu, zaś r położeniem elektronu w atomie.

Nasze rozważania obejmują oddziaływanie z polem świetlnym o długości fali znacznie większej niż promień atomu, przez co lokalizacja elektronu w atomie dla fali elektromagnetycznej nie jest zbyt istotna. Pole zaburzające będziemy traktować jako zmienne w czasie, ale jednorodne w obrębie atomu. Takie przybliżenie nazywamy przybliżeniem dipolowym. W związku z powyższym elementy macierzowe operatora $\hat{V}$ mają następująca formę

$$V_{12} = -\mu_{12}\cdot E_0(R)\left(e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}\right). \tag{12}$$

Dla sferycznie symetrycznych atomów nie występuje trwały moment dipolowy, a więc elementy diagonalne wyzerują się. Dodatkowo wprowadzając współczynniki

$$c_1(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}W_1 t}C_1(t)\,, \tag{13}$$

$$c_2(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}W_2 t}C_2(t)\,, \tag{14}$$

otrzymujemy równania ruchu

$$i\hbar\frac{dC_1(t)}{dt} = e^{-i\omega_{21}t}V_{12}C_2(t)\,, \tag{15}$$

$$i\hbar\frac{dC_2(t)}{dt} = e^{i\omega_{21}t}V_{21}C_1(t)\,, \tag{16}$$

przy czym $\omega_{21} = \frac{1}{\hbar}(W_2 - W_1)$nazywamy częstością przejścia atomowego.

Zastanówmy się nad charakterem oddziaływania: na początek do naszych rozważań przyjmijmy ogólniejszy przypadek, tzn. padające na modelowy atom światło ma szeroki rozkład widma więc pole będzie miało postać sumy wkładów od różnych częstości fal

$$E(t) = \sum_{\omega_k>0} E_k\left[e^{i(\varphi_k-\omega_k t)} + e^{-i(\varphi_k-\omega_k t)}\right], \quad (17)$$

gdzie φ_k jest fazą początkową. W naszym przypadku fazy początkowe są rozłożone równomiernie w całym przedziale zmienności, czyli przypadkowe. Podstawiając równanie (17) dorównania (12), a następnie otrzymane wyrażenie do wzoru (15) i (16) wyprowadzimy równania ewolucji układu dla pola o szerokim spektrum widma. Do znalezienia rozwiązania wykorzystamy metodę perturbacyjną.

Warunki początkowe wynikają z definicji pojęcia absorpcji, tzn. w chwili początkowej atom znajduje się w stanie 1, co w przełożeniu na współczynniki oznacza

$$C_1(0) = 1\,, \qquad C_2(0) = 0\,. \quad (18)$$

Wstawiając (18) do prawych stron (15) i (16), a następnie całkując (16) względem czasu otrzymujemy równanie opisujące ewolucję amplitudy stanu wzbudzonego atomu. Wprowadzimy dwa dodatkowe uproszczenia. Pierwszym jest przybliżenie wirującej fali, na mocy którego pomijamy nierezonansowe wyrazy, które nie wywołają absorpcji. Po drugie otrzymane wyrażenie możemy uśrednić po fazach, ponieważ założyliśmy ich równomierny przypadkowy rozkład

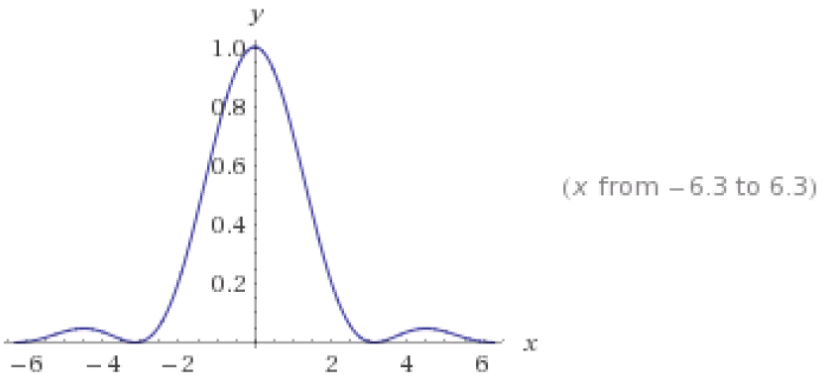
$$\overline{e^{\imath\varphi_k-\imath\varphi_{k'}}} = \delta_{kk'}\,. \quad (19)$$

Po uwzględnieniu tych warunków uśrednione prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu wzbudzonego w badanym przez nas przypadku wynosi

$$\overline{|C_2(t)|^2} = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{\omega_k}|e_k\cdot\mu_{21}|^2|E_k|^2|S(\omega_{21}-\omega_k)|^2\,, \quad (20)$$

gdzie e_k to wektor jednostkowy, E_k skalarna wartość amplitudy pola, z kolei

$$|S(\omega_{21}-\omega_k)|^2 = \frac{\sin^2\left[\frac{(\omega_{21}-\omega_k)t}{2}\right]}{\left[\frac{(\omega_{21}-\omega_k)t}{2}\right]^2}\,. \quad (21)$$



Rysunek 25. Wykres funkcji $\frac{\sin^2 x}{x^2}$

Źródło: www.wolframalpha.com.

Przyjrzyjmy się funkcji S (rys. 2), która ma wyraźnie postać$\frac{\sin^2 x}{x^2}$. Ma ona maksimum równe jeden w zerze. Dodatkowe malejące maksima pojawiają się okresowo przy odchodzeniu od 0 w obu kierunkach osi. Widać wyraźnie, że największy wkład do prawdopodobieństwa dają czynniki, dla których różnica$\omega_{21} - \omega_k$jest bliska zera co oznacza, że częstości padających fal są bliskie rezonansu. Poprzez relację dla pola o szerokim widmie częstości

$$2\epsilon_0|E_k|^2 = W(\omega_k)d\omega_k \quad (22)$$

wprowadzamy do naszych wzorów gęstość energii $W(\omega_k)$. Wstawiajac do równania naprawdopodobieństwo obsadzenia stanu 2 możemy przejść do całkowania po całym ciągłym widmie częstości

$$\overline{|C_2(t)|^2} = \frac{1}{2\epsilon\hbar^2}|e_k \cdot \mu_{21}|^2 \int W(\omega_k)\frac{4\sin^2\left[\frac{(\omega_{21}-\omega_k)t}{2}\right]}{(\omega_{21}-\omega_k)^2}d\omega_k\,. \quad (23)$$

Przyjmując, że widmo promieniowania jest szerokie, tzn. w pobliżu maksimum wartość W zmienia się nieznacznie i możemy uznać je za stałe w tym obszarze, tym samym wyłączyć przed znak całki. Całkując przez podstawienie po całej przestrzeni otrzymamy ostatecznie

$$\overline{|C_2(t)|^2} = \frac{1}{2\epsilon_0\hbar^2}|e_k \cdot \mu_{21}|^2 W(\omega_{21})2\pi t\,. \quad (24)$$

Wzór (20) zawiera liniową zależność od czasu, oznacza to, że prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu 2 rośnie liniowo z czasem. Wzór ten jest słuszny tylko dla krótkich czasów, ponieważ dla dłuższych procesów prawdopodobieństwo przekroczyłoby wartość 1, co nie ma sensu fizycznego.

Szybkość absorpcji jest pochodną prawdopodobieństwa po czasie, co dla liniowej funkcji da nam wartość stałą

$$\frac{d\overline{|C_2(t)|^2}}{dt} = \frac{\pi}{\epsilon_0\hbar^2}|e_k \cdot \mu_{21}|^2 W(\omega_{21})\,. \quad (25)$$

Porównując to wyrażenie ze współczynnikami Einsteina dla pojedynczego atomu otrzymujemy wprost

$$B = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2} |e_k \cdot \mu_{21}|^2 . \quad (26)$$

Zmieniając tylko założenia początkowe, czyli

$$C_1(0) = 0 , \qquad C_2(0) = 1 , \quad (27)$$

otrzymalibyśmy analogiczny wynik dla emisji wymuszonej.

Jakie postepowanie należałoby przeprowadzić dla emisji spontanicznej? Przy zastosowaniu opisu półklasycznego dla pola równego zero $W(\omega) = 0$hamiltonian zaburzenia $\hat{V}$także się wyzeruje i nie nastąpią żadne przejścia. Do wyznaczenia współczynnika Einsteina emisji spontanicznej musimy skorzystać z relacji wynikającej ze wzoru Plancka [Planck, 1914]

$$A = \frac{\hbar\omega^2}{\pi^2 c^3} B = \frac{\omega^2}{\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |e_k \cdot \mu_{21}|^2 . \quad (28)$$

Ścisły opis zjawiska emisji spontanicznej wykracza poza przybliżenie półklasyczne i wymaga zastosowania metod elektrodynamiki kwantowej (wymaga uwzględnienia kwantowego charakteru atomu, a także pola).

3. **Absorpcja i emisja wymuszona w polu kwazimonochromatycznym.**

Do tej pory zakładaliśmy szerokie widmo pola zaburzającego stan atomu. Rozważmy teraz przypadek atomu oświetlanego niemal monochromatyczną falą, czyli światłem laserowym [Siegman, 1986]. Stosujemy takie same przybliżenia jak poprzednio tzn. przybliżenie dwupoziomowe, przybliżenie dipolowe i rezonansowy charakter padającego światła laserowego ω_L. Oczywiscie dalej pozostajemy w zakresie opisu półklasycznego. Hamiltoniantakiego zaburzenia ma analogiczną postać do (11), przy czym częstość jest określona jako ω_L.Tutaj także przyjmujemy symetrię sferyczną badanego atomu, co skutkuje zerowaniem się diagonalnych elementów macierzowych hamiltonianu oddziaływania

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot E_0 e^{i\omega_L t} - \hat{\mu} \cdot E_0^* e^{-i\omega_L t} . \quad (29)$$

Tak jak poprzednio otrzymalibyśmy układ równań dla amplitud $C_1(t)$ i $C_1(t)$. Do tej porystosowaliśmy ścisłą analogię. Następnym krokiem było obliczenie szybkości absorpcji przez sumowanie po wszystkich modach z przypadkowymi fazami. Takie działanie wynikało z przyjęcia szerokiego widma padającego pola. Teraz jednak rozważamy pole wzbudzające kwazichromatyczne, czyli o bardzo wąskim rozkładzie widmowym, węższym nawet od szerokości naturalnej poziomu wzbudzonego naszego atomu. W praktyce można uzyskać takie promieniowanie przy użyciu lasera. Biorąc równania (15) i (16) i wstawiając do tych wzorów elementy macierzowe hamiltonianu (29) możemy wyprowadzić następujące równania

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[(-\mu_{12} \cdot E_0) e^{i(\omega_L - \omega_{21})t} + (-\mu_{12} \cdot E_0^*) e^{-i(\omega_L + \omega_{21})t}\right] C_2(t) , \quad (30)$$

$$\frac{dC_2(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[(-\mu_{21} \cdot E_0) e^{i(\omega_L + \omega_{21})t} + (-\mu_{12} \cdot E_0^*) e^{-i(\omega_L - \omega_{21})t}\right] C_1(t). \quad (31)$$

Z uwagi na fakt, że przyjęliśmyω_L za częstość bliską rezonansu z częstością przejściaω_{21},różnice$\omega_L - \omega_{21} \approx 0$ i sumy $\omega_L + \omega_{21}$będą od nich o wiele

większe. Przekłada się to bezpośrednio na częstość oscylacji. Wyrazy z różnicą są wolno oscylujące i zanim wniosą jakiś istotny wkład do zmiany współczynników C_1 i C_2 szybko oscylujące wyrazy z sumą zdążą wykonać znaczącą liczbę oscylacji wnoszących tyle samo wkładów dodatnich co ujemnych. Pozwala to pominąć wyrazy szybko oscylujące - to przybliżenie nazywane jest przybliżeniem wirującej fali (przybliżeniem rezonansowym). Należy pamiętać, że jest ono słuszne jedynie w pobliżu rezonansu. Uwzględniając to uproszczenie zostaje nam

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[(-\mu_{12}\cdot E_0)e^{i(\omega_L-\omega_{21})t}\right]C_2(t)\,, \quad (32)$$

$$\frac{dC_2(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[(-\mu_{12}\cdot E_0^*)e^{-i(\omega_L-\omega_{21})t}\right]C_1(t). \quad (33)$$

Różniczkując równanie (33) względem czasu i wstawiając do niego pierwsze otrzymujemy równanie różniczkowe drugiego rzędu

$$\frac{d^2C_2(t)}{dt^2} + i(\omega_L-\omega_{21})\frac{dC_2(t)}{dt} + \frac{|\mu_{12}\cdot E_0|^2}{\hbar^2}C_2(t) = 0\,. \quad (34)$$

Rozwiązanie tego równania jest znane i ma postać

$$C_2(t) = C_+e^{i\omega_+t} + C_-e^{i\omega_-t}, \quad (35)$$

przy czym amplitudy $C_\pm$ znajdujemy z warunków początkowych absorpcji (18)

$$\omega_\pm = \frac{1}{2}\left[-(\omega_L-\omega_{21}) \pm \sqrt{(\omega_L-\omega_{21})^2 + \frac{|2\mu_{12}\cdot E_0|^2}{\hbar^2}}\right], \quad (36)$$

$$C_\pm = \mp\frac{(-\mu_{12}\cdot E_0)^*}{\hbar\sqrt{(\omega_L-\omega_{21})^2 + \frac{|2\mu_{12}\cdot E_0|^2}{\hbar^2}}}. \quad (37)$$

Dla uproszczenia wprowadźmy oznaczenia: $\omega_L - \omega_{21} = \Delta$, które będziemy nazywać odstrojeniem od rezonansu, zaś

$$\Omega_R = \sqrt{\Delta^2 + \frac{|2\mu_{12}\cdot E_0|^2}{\hbar^2}}, \quad (38)$$

będziemy nazywać częstością Rabiego [Loudon,2000]. Rozwiązania na współczynniki mają teraz prostszą postać:

$$C_2(t) = -i\frac{2(-\mu_{12}\cdot E_0)^*}{\hbar\Omega_R}e^{i\frac{\Delta t}{2}}\sin\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right), \quad (39)$$

$$C_1(t) = e^{-i\frac{\Delta t}{2}}\left[\cos\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right) + i\frac{\Delta}{\Omega_R}\sin\left(\frac{\Omega_R t}{2}\right)\right]. \quad (40)$$

Z tych dwóch równań łatwo wyznaczamy prawdopodobieństwo obsadzenia stanu 2 poprzez obliczenie kwadratu modułu amplitudy C_2

$$P_2(t) = |C_2(t)|^2 = \frac{1}{2}\left(1-\frac{\Delta^2}{\Omega_R^2}\right)[1-\cos(\Omega_R t)]\,. \quad (41)$$

Analogicznie możemy wyznaczyć prawdopodobieństwo obsadzenia stanu 1 lub wykorzystać warunek, że $P_1(t) + P_2(t) = 1$

$$P_1(t) = |C_1(t)|^2 = 1 - P_2(t) = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2}\right) + \left(1 - \frac{\Delta^2}{\Omega_R^2}\right)\cos(\Omega_R t)\right]. \quad (42)$$

Z dwóch ostatnich równań widać, że prawdopodobieństwa obsadzenia stanów atomowych oscylują z częstością Rabiego. Dla pełnego rezonansu $\Delta = 0$prawdopodobieństwo obsadzenia stanu wzbudzonego może osiągnąć wartość 1. Oznacza to, że przy rezonansowym polu padającym na atom przechodzi on do stanu wzbudzonego, po czym wraca na podstawowy i w ten sposób oscyluje z określoną czystością. Jest to całkowicie inne zachowanie atomu niż dla wcześniej rozważanego przypadku, gdy pole padające charakteryzowało się szerokim widmem częstości. Przy odstrojeniach od rezonansu obsadzenie poziomu 2 jest niewielkie. Należy pamiętać, że zastosowaliśmy przybliżenie wirującej fali, a więc całe nasze obliczenia są słuszne tylko dla przypadku, gdy częstość odstrojenia jest dużo mniejsza niż częstość przejścia atomowego. Wyraża się to warunkiem

$$\Delta \ll \omega_{21}\,. \quad (43)$$

Dlaczego w poprzednim przypadku nie obserwowaliśmy oscylacji z czystością Rabiego? Ponieważ dla światła o szerokim rozkładzie widmowym zawsze zachodzi warunek

$$\Omega_R \ll A\,, \quad (44)$$

skąd wynika, że atom znacznie szybciej powróci do stanu podstawowego w wyniku emisji spontanicznej niż w wyniku oscylacji Rabiego.

4. Absorpcja wielofotonowa

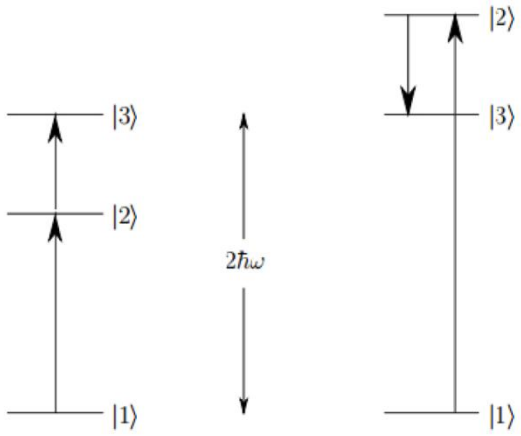
Po omówieniu poprzednich dwóch, podstawowych przypadków zajmiemy się teraz zagadnieniem przejść wielofotonowych. W pierwszym przypadku przyjmowaliśmy, że padające światłoma szeroki rozkład widma jednak istotny wkład do obliczeń i tak wnosiły tylko częstości zbliżone do częstości rezonansowej. Mówiliśmy wiec o sytuacji, w której pojedynczy foton miał wystarczającą energię by wzbudzić elektron ze stanu 1 do stanu 2 (wzór 1). Co jeżeli mamy do czynienia ze słabszym polem, jednak gdy suma energii pewnej ilości fotonów wystarczyłaby do wzbudzenia atomu? Takie zjawisko jest możliwe dla odpowiednio dużego natężenia pola i nazywamy je przejściem wielofotonowym. Proces ten może być interpretowany jakby jeden foton przenosił atom na poziom pośredni między stanem wzbudzonym, a podstawowym. Przy przejściach pośrednich energia nie jest zachowana. Zachowanie energii obowiązuje sumarycznie dla całego procesu. Takie przejścia, które zachodzą bez zachowania energii nazywamy przejściami wirtualnymi.

Dla uproszczenia zagadnienia będziemy przyjmować tylko jeden poziom wirtualny, przy czym w rzeczywistości musielibyśmy uwzględnić wkład od wszystkich stanów nierezonansowych, których jest nieskończenie wiele, dlatego w obliczeniach jesteśmy zmuszeni do przyjmowania pewnych przybliżeń. W tym rozdziale będziemy chcieli obliczyć prawdopodobieństwo absorpcji dwufotonowej (rys. 3). Pole padające na atom ma częstośćω taką, że

$$2\omega = \omega = \omega_{31} = \frac{W_3 - W_1}{\hbar}\,, \quad (45)$$

zakładamy, że nie może zachodzić rezonans jednofotonowy

$$\omega \neq \omega_{mn}\,, \qquad m,n = 1,2,3. \tag{46}$$



Rysunek 26. Schemat przejść wielofotonowych
Źródło: [Tanaś, 2012].

Powyższy warunek oznacza, że w całym widmie pola zaburzającego nie ma częstości, które byłyby w rezonansie z którymś z przejść atomowych i umożliwiły wzbudzenie przez jeden foton. Tak jak przy wcześniejszych rozważaniach przyjmujemy, że w chwili początkowej atom znajduje się w stanie o najniższej energii 1. Będziemy chcieli wyznaczyć prawdopodobieństwo obsadzenia stanu 3 w jakiejś chwili t. Zakładamy, że nie jest możliwe bezpośrednie przejście z poziomu 1 na poziom 3. Hamiltonian oddziaływania atomu z polem ma taką samą postać jak poprzednio, tzn. składa się z sumy hamiltonianu atomowego i hamiltonianu zaburzenia (6). Następnym krokiem jest rozwiązanie równania Schrödingera (5), przy czym będzie się ono różniło od poprzednich przypadków, gdyż nie ograniczamy się jedynie do atomu 2-poziomowego.

Funkcje falową postulujemy jako superpozycję wszystkich stanów atomowych

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t}|n\rangle\ . \tag{47}$$

Dalsze postępowanie jest analogiczne do wcześniejszych przypadków. W wyniku otrzymujemy układ równań dla amplitud

$$i\hbar \frac{dC_m(t)}{dt} = \sum_n e^{i\omega_{mn}t} V_{mn}(t) C_n(t)\,, \tag{48}$$

gdzie $\omega_{mn} = \frac{W_m - W_n}{\hbar}$. Jak założyliśmy przed chwilą, atom w chwili poczatkowej znajduje się w stanie 1, co możemyzapisać w postaci warunków początkowych

$$C_n(0) = \delta_{n,1}\,. \tag{49}$$

Rozwiązujemy podany układ równań wprowadzając kolejne przybliżenia, co prowadzi do wzoru rekurencyjnego na amplitudy

$$C_m^{(l+1)}(t) = C_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\sum_n \int_0^t e^{i\omega_{mn}\tau} V_{mn}(\tau) C_n^{(l)}(\tau) d\tau\,. \tag{50}$$

W rozwiązaniu ograniczymy się do wyrazów drugiego rzędu

$$C_m^{(2)}(t) = C_m^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\sum_n \int_0^t \tilde{V}_{mn}(\tau) C_n^{(0)} d\tau + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{n,k} \int_0^t \tilde{V}_{mn}(\tau_1) d\tau_1 \int_0^{\tau_1} \tilde{V}_{nk}(\tau_2) C_k^{(0)} d\tau_2 \,, \quad (51)$$

gdzie zastosowano oznaczenie

$$\tilde{V}_{mn}(\tau) = e^{i\omega_{mn}\tau} V_{mn}(\tau) \,. \quad (52)$$

Elementy macierzowe hamiltonianu zaburzenia zależą od czasu przez zależność pola wzbudzającego od czasu i mają one postać

$$V_{mn}(t) = -\mu_{mn} \cdot E_0 e^{-i\omega t} + (-\mu_{mn} \cdot E_0)^* e^{i\omega t} \,. \quad (53)$$

Diagonalne elementy momentu dipolowego są równe zeru $V_{11} = V_{22} = V_{33} = 0$. Dodatkowo, jako że przejścia jednofotonowe między poziomami 1 i 3 są zabronione, to elementy macierzowe przejścia dipolowego pomiędzy tymi stanami także równają się zeru $V_{13} = V_{31} = 0$.Pozostałe elementy macierzowe są różne od zera. Uwzględniając (51) otrzymujemy

$$C_3^{(2)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \tilde{V}_{32}(\tau_1) d\tau_1 \int_0^{\tau_1} \tilde{V}_{21}(\tau_2) d\tau_2 \,. \quad (54)$$

Jest to jedyny niezerowy składnik wyrażenia na amplitudę stanu 3. Zapisując jawnie zgodnie z wyrażeniem (52), otrzymujemy wzór

$$C_3^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2}(-\mu_{32} \cdot E_0)(-\mu_{21} \cdot E_0)\left[\frac{e^{i(\omega_{32}+\omega_{21}-2\omega)t} - 1}{i(\omega_{32}+\omega_{21}-2\omega) i(\omega_{21}-\omega)} + \cdots\right]. \quad (55)$$

Dalsze człony sumy nie dają istotnego wkładu do amplitudy, są to człony nierezonansowe. Składnik, który pozostał, jest składnikiem rezonansowym ponieważ z założenia rezonansu dwufotonowego $\omega_{32} + \omega_{21} \approx 2\omega$. Możemy przyjąć, że $\omega \approx \frac{\omega_{31}}{2}$. Rozważając przypadek dokładnego rezonansu musimy obliczyć granicę przy $\omega_{32} + \omega_{21} - 2\omega \to 0$. Otrzymujemywtedy wzór

$$C_3^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\frac{(-\mu_{32} \cdot E_0)(-\mu_{21} \cdot E_0)}{i(\omega_{21}-\omega)} t \,. \quad (56)$$

Widać stąd, że dla wzbudzenia monochromatycznym polem rezonansowym prawdopodobieństwo obsadzenia stanu 3 rośnie z t^2.

Zastanówmy się nad przypadkiem pola wzbudzającego o szerokim widmie. Przeprowadzamy analogiczne postępowanie, jak w omawianym już przypadku z rezonansem jedno fotonowym. Wykonujemy sumowanie po wszystkich modach z przypadkowymi fazami, aby wyznaczyć średnie prawdopodobieństwo obsadzenia stanu 3

$$\overline{\left|C_3^{(2)}(t)\right|^2} = -\left(\frac{1}{2\epsilon_0\hbar^2}\right)^2 \frac{|e_k \cdot \mu_{32}|^2 |e_k \cdot \mu_{21}|^2}{(\omega_{32}-\omega_{21})^2} W^2\left(\frac{\omega_{31}}{2}\right) 2\pi t \,. \quad (57)$$

Wyrażenie to, podobnie jak dla rezonansu jednofotonowego, jest liniowo zależne od czasu, a wiec szybkość absorpcji dwufotonowej do stanu 3 nie zależy od czasu, ale zależy od kwadratu gęstości promieniowania $W\left(\frac{\omega_{31}}{2}\right)$. Wyciągamy stąd wniosek, że

prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego rośnie z kwadratem natężenia pola wzbudzającego o częstościach leżących w pobliżu połowy częstości przejścia pomiędzy stanami 1 i 3.

Zwróćmy uwagę na (55). Dopiero drugi rząd rachunku zaburzeń wniósł niezerowy wkład, oznacza to, że zależność prawdopodobieństwa przejścia od intensywności pola wzbudzającego jest nieliniowa. Absorpcja dwufotonowa jest więc przykładem procesu nieliniowego.

5. Jonizacja przez tunelowanie

Na koniec opisane zostaną dwa oddziaływania atomu z polem świetlnym związane ze zjawiskiem obniżenia bariery potencjału uwięzienia elektronu na orbicie atomu przez bardzo silne impulsy laserowe. Potencjał elektryczny atomu ma postać

$$V(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{|x|}. \quad (58)$$

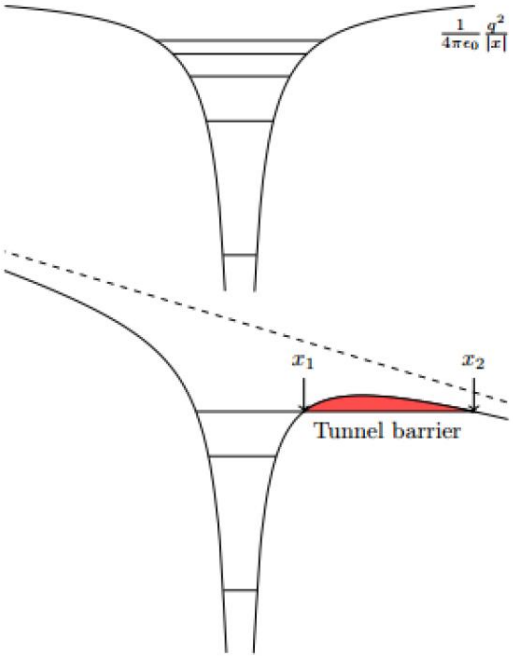
Pole elektryczne atomu w odległościach rzędu promienia Bohra jest bardzo silne, rzędu$5{,}14 \cdot 10^{11}\,\frac{V}{m}$. Pole to jednak jest ekranowane przez elektrony i dlatego badając atom ze stosunkowo dużej odległości wydaje się on być elektrycznie obojętny.

Co się stanie gdy zadziałamy na atom polem elektrycznym wiązki laserowej tak silnym, że będzie w stanie istotnie zaburzyć pole elektryczne jadra? Potencjał pola lasera ma postać

$$V(x,t) = -eE(t)x\,. \quad (59)$$

Wypadkowy potencjał działający zapiszemy jako superpozycję pola jadra (58) i pola wiązki lasera (59)

$$V(x,t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{|x|} - eE(t)x\,. \quad (60)$$



Rysunek 27. Schemat jonizacji przez tunelowanie. U góry stan przed oddziaływaniem, na dole stan zaburzony
Źródło: https://www.physik.uni-muenchen.de

Obniżenie bariery potencjału dla elektronu powoduje, że może on tunelować przez tą barierę, dlatego proces ten nazywamy jonizacją przez tunelowanie (rys. 4). Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia zależy od szerokości bariery i jej wysokości w stosunku do energii elektronu. Współczynnik tunelowania zależy ekspotencjalnie od czynnika Gammowa [Jin-Hee, Cheuk-Yin, 2000]

$$\Gamma \propto e^{-2\left|\int_{x_1}^{x_2}\frac{\sqrt{2m[V(x)-E]}}{\hbar}dx\right|}. \quad (61)$$

Jonizacja przez tunelowanie jest procesem zachodzącym jednocześnie z jonizacją wielofotonową. Aby określić, który proces jest dominujący w danym przypadku wprowadzono w latach 60-tych ubiegłego wieku parametr Kiełdysza

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_{ion}}{2U_p}}, \quad (62)$$

gdzie, E_{ion} jest energią jonizacji, zaśU_p energią pondero motoryczną, czyli średnią energią kinetyczną elektronu w polu monochromatycznej fali laserowej. Zależnie od wartości parametruγ mamy:$\gamma > 1$- dominacja jonizacji wielofotonowej,$\gamma < 1$- dominacja jonizacji przez tunelowanie lub uwolnienie elektronu.

6. Jonizacja nad barierą (ang. *barrier suppression ionization* - BSI)

Na koniec rozważymy skrajny przypadek: zaburzenie przez pole elektryczne lasera może być na tyle silne, że całkowicie stłumi pole pochodzące od jądra. Wtedy elektron uwalnia się z atomu i zaczyna poruszać jako swobodna cząstka. Chcemy obliczyć natężenie pola, przy którym będzie zachodzić jonizacja BSI (rysunek 5) [Krainov, 1995]. Potencjał

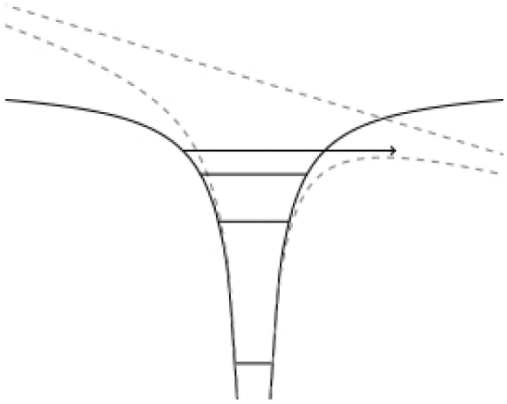
wypadkowy ma postać (60). Szukamy maksimum obliczając pochodną po współrzędnej i porównując ją do zera. Po przekształceniu otrzymujemy

$$\mathrm{E}_{BSI} = 4\pi\epsilon_0 \frac{E_{ion}^2}{4Ze^3}, \quad (63)$$

skąd łatwo otrzymać szukany wzór na natężenie pola

$$\mathrm{I}_{BSI} = \mathrm{c}\epsilon_0 (4\pi\epsilon_0)^2 \frac{E_{ion}^4}{32Z^2e^6}. \quad (64)$$

Powyższe dwa rozważania wymagają bardzo silnego pola zaburzającego, co wprowadza trudności w opisie teoretycznym. Laser o tak dużym natężeniuwiązki w ciągu 1 fs może pozbawić atom wszystkich elektronów, w związku z czym przybliżenie jednoelektronowe tracitu sens. Opis ten jednak nadaje się dla atomu tylko z jednym elektronem, czyli wodoru. Inną trudnością jest problem ze stosowalnością metody perturbacyjnej dla silnych impulsów laserowych - wymaga to wprowadzenia zależności nieliniowych.



Rysunek 28. Schemat jonizacji nad bariera (BSI)
Źródło: https://www.physik.uni-muenchen.de.

7. Podsumowanie

Zobaczyliśmy jak wiele jest sposobów oddziaływania atomu z polem świetlnym. Charakter tego oddziaływania zależy głównie od parametrów pola wzbudzającego. Dla słabych pól o szerokim rozkładzie widmowym szukaliśmy szybkości absorpcji i emisji wymuszonej, która, jak się okazało, nie zależy od czasu. Doszliśmy do wniosku, że największy wkład do amplitud prawdopodobieństwa dają wyrazy bliskie rezonansu. Następnie rozważaliśmy słabe pole lasera - kwazimonochromatyczne, rezonansowe. W tym wypadku atom zachowuje się całkiem inaczej, a mianowicie pojawiają się oscylacje pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym zachodzące z czystością nazywana czystością Rabiego. Ten proces nie jest obserwowalny dla pola o szerokim widmie, ponieważ w tym wypadku dużo szybciej od oscylacji Rabiego zachodzi emisja spontaniczna, co pokazaliśmy określając współczynnik Einsteina emisji spontanicznej wyprowadzony przez związek ze współczynnikiem emisji wymuszonej przez wzór Plancka.

Potem przeszliśmy do analizy atomu w oddziaływaniu z silnymi polami. Absorpcja wielofotonowa była badana dla przypadku dwufotonowego. Proces ten wymaga dużego natężenia pola świetlnego. Dla pola monochromatycznego otrzymaliśmy zależność

prawdopodobieństwa absorpcji dwufotonowej proporcjonalnej do kwadratu czasu (proces nieliniowy). Dla szerokiego widma, podobnie jak w przypadku absorpcji jednofotonowej, uzyskaliśmy liniową zależność amplitudy od czasu, co przełożyło się na stałą szybkość przejścia (pochodna po czasie). Stwierdziliśmy, że prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego rośnie z kwadratem natężenia pola wzbudzającego o częstościach leżących w pobliżu połowy częstości przejścia pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym.

Dla jeszcze silniejszych pól pojawiły się charakterystyczne zjawiska związane z obniżeniem bariery potencjału kulombowskiego pochodzącego od jadra. Dla tych procesów możliwe stawało się tunelowanie elektronu (jonizacja przez tunelowanie) lub nawet uwolnienie elektronu (BSI). Aby określić teoretycznie jaki proces jest dominujący dla danego przypadku wprowadza się parametr Kiełdysza, który mniejszy od jedności oznacza dominację jonizacji przez tunelowanie (ewentualnie BSI), a większy od jedności dominację jonizacji wielofotonowej.

Podczas naszych obliczeń korzystaliśmy z całego szeregu przybliżeń, o których zakresie stosowalności należy pamiętać, gdyż tylko wtedy wyniki są słuszne. Podstawowym założeniem w całym artykule był opis półklasyczny, który oznacza kwantowy charakter atomu oddziałującego z opisanym elektrodynamiką klasyczną polem. Dla pierwszych dwóch przypadków stosowaliśmy przybliżenie dwupoziomowe, które wprowadza założenie, że badany atom ma tylko dwa poziomy do przejść. Dodatkowo w miarę potrzeb stosowaliśmy przybliżenie dipolowe - pole zaburzające ma długość fali znacznie większą niż rozmiary atomu, co pozwala pominąć zależność od położenia elektronu względem pola - oraz przybliżenie wirującej fali.

Podziękowania

Autor pragnie szczególnie podziękować Pawłowi Kucharskiemu za pomoc, uwagi i owocne dyskusje, które znacząco wpłynęły na proces tworzenia tego artykułu.

Bibliografia:

1. Einstein, A. (1916). Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 18, 318–323.
2. Einstein, A (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung. Physikalische Zeitschrift, 18, 121–128.
3. Feynman, R. (1985). QED: The Strange Theory of Light and Matter. Princeton University Press, Princeton.
4. Halliday, D.; Resnick, R. (1994). Podstawy fizyki. T. 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
5. Jin-Hee, Y.; Cheuk-Yin, W. (2000). Relativistic Modification of the Gamow Factor. Physical Review C, 61,044905
6. Krainov, V. P. (1995). Theory of barrier-suppression ionization of atoms. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 4, 775-798.
7. Loudon, R. (2000). The quantum theory of light. Oxford University Press, Oxford.
8. Mohr, P. J.; Newell, D. B.; Taylor, B. N. (2016). CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014.Reviews of Modern Physics, 88, 035009.
9. Planck, M. (1914). The Theory of Heat Radiation. AIP-Press, New York.

10. Schrödinger E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. Physical Review, 28, 1049-1070.
11. Siegman, A. E. (1986). Lasers. University Science Books, Sausalito, California.
12. Tanaś, R. (2012). Wykłady z optyki kwantowej.Uniwersytet im. Adama Mickiewicza (Strona internetowa: http://zon8.physd.amu.edu.pl/˜tanas/optkwant.pdf, dostęp 03.02.2015).

20. DZIAŁANIA NAUKOWO-TECHNICZNE WPŁYWAJĄCE NA ZWIĘKSZENIE BEZPIECZEŃSTWA W RUCHU KOMUNIKACYJNYM

Paweł Rajczyk[1], Karolina Bednarczyk[2]
Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów[1], Wydział Budownictwa[2]
Al. Armii Krajowej 19, 42 - 201 Częstochowa
Email: rajczyk.pawel@wip.pcz.pl

Streszczenie: Opracowanie przedstawia metodykę klasyfikacji uszeregowania według wielkości stopnia problemów badawczych determinujących warunki bezpieczeństwa w ruchu drogowym. Sposób wynika z zasady klasyfikacji oraz kolektywnej oceny przez zespół wyłoniony z grona ekspertów zajmujących się tematyką bezpieczeństwa ruchu drogowego. Wynikiem prac było zbudowanie zależności obszarów problemowych wpływających na bezpieczeństwo drogowe.

Słowa kluczowe: Metodyka oceny, bezpieczeństwo ruchu na drogach, kolizje drogowe, wypadki samochodowe

1. Wstęp

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że najczęstszymi przyczynami wypadków drogowych jest: nadmierna prędkość, awaria pojazdów, brak doświadczenia młodych kierowców, nietrzeźwych użytkowników dróg oraz pieszych, rowerzystów i motorowerzystów. Dlatego koniecznym było wprowadzanie licznych działań zwiększających bezpieczeństwo w ruchu komunikacyjnym. Określenie problemu, było priorytetowe, dla którego wykorzystano jedno z opracowań powstałych w ramach Naukowego Programu Bezpieczeństwa Ruchu w Szwecji. Szwedzki Narodowy Program Bezpieczeństwa Ruchu (NTB), przedstawił listę osiemnastu problemów z obszaru bezpieczeństwa ruchu drogowego w niniejszym opracowaniu. Problemy zostały wyartykułowane w oparciu o opinie szczegółowe w których uwzględniono ekspertów z krajów europejskich. Na podstawie subiektywnej opinii dokonali oni oceny i wyważenia obszaru problemów z właściwym ich uszeregowaniem na liście zadań do rozważania i rozwiązania w grupie tematów technicznych opartych na narzędziach badań i ocen z wykorzystaniem aparatów wykorzystywanych w badaniach naukowych.

2. Charakterystyka wybranych czynników wpływających na bezpieczeństwo ruchu drogowego

Istnieje kilka klasyfikacji urządzeń Bezpieczeństwa Ruchu Drogowego (BRD), których podział ze względu na kategorie rozróżnia cztery grupy tych urządzeń: grupa pierwsza do której zalicza się: sygnalizacyjne urządzenia BRD, których zadaniem jest przekazanie kierowcom i użytkownikom drogi zakazów, nakazów oraz ostrzeżeń dotyczących ruchu drogowego, grupa druga: urządzenia ochronne, stosowane w celu zapobiegania wypadkom i ograniczenia ich skutków, grupa trzecia: urządzenia przciwdestrukcyjne, których zadaniem jest ograniczenie skutków wypadku lub w mniejszym stopniu ograniczenie

możliwości jego powstania (np. progi zwalniające), grupa czwarta: urządzenia zapobiegawcze, służące do przeciwdziałania naruszeniom w ruchu drogowym. Bezpieczeństwo Ruchu Drogowego można również podzielić na urządzenia bierne i czynne. Urządzenia bierne są to urządzenia, które nie wchodzą w bezpośredni kontakt z pojazdem podczas zdarzenia, wypadku lub kolizji. Do ich zadania należy organizacja i sterowanie ruchem drogowym oraz informowanie o zagrożeniach i miejscach niebezpiecznych. Do tej kategorii należą: znaki drogowe, sygnalizatory świetlne i osłony przeciwolśnieniowe. Należy również wyjaśnić, że urządzenia czynne są to urządzenia, które mają bezpośredni kontakt z pojazdem podczas wypadku lub kolizji takie jak: bariery drogowe i mostowe, osłony energochłonne.

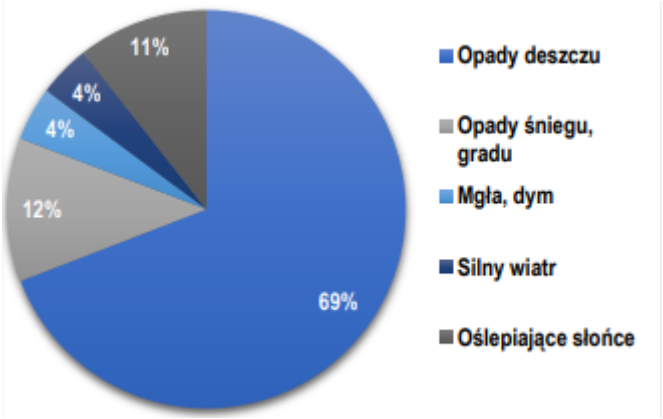
Kolejnym z czynników wpływających na bezpieczeństwo ruchu drogowego są warunki atmosferyczne. Warunki pogodowe to jeden z najistotniejszych czynników mających wpływ na bezpieczeństwo w trakcie jazdy samochodem. Pogoda bywa bardzo nieprzewidywalna i nawet zwykłe zjawiska atmosferyczne mogą stać się przyczyną kolizji drogowej. Ponadto kierowcy nie potrafią dostosować prędkości do danej sytuacji na drogach, co skutkuje wypadkami komunikacyjnymi. Do czynników atmosferycznych negatywnie wpływające na ruch komunikacyjny powodując potencjalnie zdarzenia drogowe należy zaliczyć: opady deszczu, opady śniegu, mgła, silny wiatr, oślepiające słońce. Dane statystyczne zdarzeń drogowych spowodowanych warunkami atmosferycznymi przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Ilość wypadków spowodowanych warunkami atmosferycznymi w 2016 roku

Warunki atmosferyczne	Wypadki	Zabici	Ranni
Opady deszczu	4969	475	6120
Opady śniegu, gradu	837	68	1044
Mgła, dym	315	50	378
Silny wiatr	304	47	364
Oślepiające słońce	762	57	904

Źródło: [16].

Na podstawie danych z tab. 1., określono procentową ilość wypadków, którą przedstawiono na rys. 1. w celu lepszego zobrazowania przyczyn kolizji drogowych.



Rysunek 1. Procentowa ilość wypadków spowodowanych warunkami atmosferycznymi w 2016 roku
Źródło: [16].

Przedstawione dane zgromadzone w tab. 1. obrazują, że największa liczba wypadków została odnotowana podczas opadów deszczu. Ze względu na opady deszczu doszło do 4969 wypadków, tj. 69% w których rannych zostało 6120 osób, a zginęło 475 osób. Zmiana nawierzchni z suchej na mokrą jest przyczyną powstawania licznych wypadków i kolizji drogowych. Niedostosowanie prędkości przy tak ciężkich warunkach atmosferycznych wydłuża drogę hamowania, a to z kolei może powodować uratę przyczepności. Intensywne opady deszczu mają nie tylko wpływ na przyczepność pojazdu, ale wpływają również na widoczność. Dużym utrudnieniem w warunkach ograniczonej widoczności są światła pojazdów nadjeżdżających z przeciwka, gdyż światła odbijają się od mokrej nawierzchni powodując oślepienie kierowców. Z analizy powyższych danych wynika, że do około 837 wypadków drogowych (12%), doszło podczas opadów śniegu, którym zwykle towarzyszy ujemna temperatura. Gęste opady śniegu narażają kierowcę na pogorszenie widoczności, spowodowane odbijaniem się świateł samochodu od spadających płatków śniegu. Jezdnia wydaje się być wtedy bardziej widoczna, sprawiając wrażenie, że obszar przed pojazdem jest odpowiednio oświetlony. Jednakże lepsza widoczność przeszkód jest pozorna i zależy wyłącznie od kontrastu z tłem. Widoczność minimalizuje również śnieg zgarniany przez wycieraczki na boczne części szyby. Kierowca ma ograniczone pole widzenia z prawej i lewej strony, wywołując ryzyko potrącenia pieszego lub innego użytkownika ruchu drogowego. Prowadzenie pojazdu w ciągu dnia, przy dobrych warunkach atmosferycznych może wydawać się najmniej szkodliwym czynnikiem, który wpływa na bezpieczeństwo. Jednakże, jak wynika z danych, duża część wypadków (11%) jest spowodowana oślepiającym słońcem. Sygnalizatory świetlne, światła "stop" i kierunkowskazy pozornie bledną podczas jazdy pod słońce. Zwykle dochodzi do niegroźnych kolizji, lecz w skrajnych przypadkach może prowadzić do śmierci uczestników ruchu drogowego. Zjawisko olśnienia spotykane jest również podczas jazdy nocą, szczególnie na drogach ruchliwych i słabo oświetlonych. Jest spowodowane oślepiającym światłem reflektora samochodu nadjeżdżającego z przeciwka. Kierowca jest narażany na chwilowe oślepienie, podczas której nie dostrzega niczego w bliskiej odległości przed samochodem. Jak podają statystyki, mgła jest przyczyną zaledwie 4% wypadków odnotowanych w 2016 roku. Niemniej jednak prowadzenie pojazdu w tak trudnych warunkach, wymaga od kierowcy umiejętności oceny sytuacji na drodze i szybkiego

reagowania na bodźce oraz dużej koncentracji. Bowiem widzialność podczas jazdy w gęstej mgle wynosi mniej niż 40 metrów, a światła reflektorów w takich warunkach nie spełniają swojej roli. Tworzą tzw. „ścianę świetlną", która jest odbiciem świateł reflektorów od cząsteczek mgły.

Innym czynnikiem mającym duży wpływ na bezpieczeństwo na drodze jest stan techniczny pojazdów. Do wielu poważnych w skutkach wypadków, dochodzi przez nieprawidłową eksploatację pojazdów. Awarie podczas prowadzenia pojazdu zdarzają się często i mogą w najlepszym przypadku spowodować zatrzymanie pojazdu na poboczu. Niemniej jednak, zdarza się, że awarie są poważniejsze i dotyczą np. układu hamulcowego, układu kierowniczego, zawieszenia, czy też złego stanu ogumienia – rozerwanie jej. Rozpędzony samochód, zużyte klocki hamulcowe, deszcz oraz słabe ogumienie lub odpadające koło na łuku drogi to kilka przyczyn kolizji i wypadków drogowych. Analizując system UPO, podsystem pojazd (P) jest przyczyną zaledwie (2÷2,5%) zdarzeń drogowych, co w porównaniu do czynnika ludzkiego (U) – 90%, wydaje się być mniej znaczącym elementem. Jednakże, bez udziału pojazdu do kolizji dojść nie może, co stanowi o ważności tego czynnika. Przedstawione dane w tab. 2 wskazują na usterki będące najczęstszymi przyczynami wypadków drogowych.

Tabela 2. Ilość wypadków spowodowana usterkami pojazdów w 2016 roku

Braki Techniczne	Liczba
Braki w oświetleniu	65
Zły stan opon	41
Uszkodzenia układu hamulcowego	32
Uszkodzenia układu kierowniczego	5
Inne uszkodzenia	17
Ogółem	160

Źródło: [16].

Analogicznie do przytoczonych danych odnośnie wypadków spowodowanych warunkami atmosferycznymi, na rys. 2., przedstawiono procentowy udział uszkodzeń technicznych w pojazdach w celu lepszego zobrazowania przyczyn kolizji drogowych.



Rysunek 2. Procentowy udział uszkodzeń technicznych w pojazdach w 2016 roku
Źródło: [16].

Według danych, przyczyną odnotowanych wypadków były następujące usterki techniczne: braki w oświetleniu, uszkodzenia układu hamulcowego, braki w ogumieniu, uszkodzenia układu kierowniczego oraz inne uszkodzenia. W roku 2016 odnotowano 65 wypadków z powodu nieodpowiedniego oświetlenia pojazdu, w których zginęło 8 osób a rannych było 81 osób. W Polsce kierowca ma obowiązek stosowania świateł mijania przez całą dobę (lub świateł do jazdy dziennej - od świtu do zmierzchu), gdyż na nieoświetlonych drogach istnieje ryzyko potrącenia pieszego, rowerzysty lub innego uczestnika ruchu. W 2016 roku odnotowano braki w ogumieniu w 41 pojazdach, co stanowi 26% uszkodzeń biorących udział w wypadkach. Eksploatacja opon w warunkach letnich, jak i zimowych jest zróżnicowana. Opony przeznaczone do jazdy latem, są wykonane ze sztywnego materiału, który jest odporny na działanie wysokiej temperatury. Taki materiał w niskich temperaturach powoduje spadek lub utratę przyczepności, dlatego nie nadaje się do eksploatacji zimą. Do produkcji opon zimowych wykorzystuje się materiały, które przy bardzo niskich temperaturach zachowują elastyczność. Znacząca liczba uszkodzeń dotyczy również układu hamulcowego, który jest podstawowym elementem, podczas ustalania wpływu podzespołów pojazdu na zaistnienie kolizji lub wypadku drogowego. Zainstalowany w samochodzie, powinien umożliwiać redukcje prędkości jazdy lub zatrzymanie pojazdu bądź utrzymania stałej prędkości podczas zjeżdżania ze wzniesienia. W 2016 roku doszło do 32 wypadków drogowych spowodowanych nieprawidłowym działaniem hamulców. Przyczyną 3% ogólnej liczby odnotowanych usterek było nieprawidłowe działanie układu kierowniczego. Stan techniczny pojazdu może przyczynić się do wielu innych niepożądanych zdarzeń drogowych. W systemie: użytkownik – pojazd – otoczenie wszystkie elementy są istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa ruchu drogowego. Jednakże statystycznie człowiek ma decydujący wpływ na zachowanie w transporcie drogowym. W tym aspekcie, istotną rolę odgrywa system edukacji, bowiem podnosi świadomość uczestników ruchu drogowego w zakresie BRD. System edukacji ma na celu wychowanie komunikacyjne nie tylko dzieci i młodzieży, ale też kierowców. Dlatego organizowane są przymusowe szkolenia dla przyszłych kierowców, szkolenia dla kierowców potrzebujących reedukacji za nadmierną liczbę punktów karnych oraz szkolenia okresowe dla kierowców zawodowych z zakresu prawa transportowego.

3. Klasyfikacja potencjalnych kolizji drogowych według europejskich ekspertów

Prace obejmowały dwa etapy pierwszy polegał na uzupełnieniu przedstawionej listy problemów badawczych wygenerowanych przez zespół (NTP), gdzie w kolejnej fazie polegał na przypisaniu jej wartości wag dla uszeregowania wynikającego z właściwości obszarów, według procentowego udziału wagi i instrumentalnej oceny [12,13]. Zadanie uszeregowania właściwości problemów występujących w ruchu drogowym opracował prof. Haightowi ze Szwecji. W opracowaniu listy problemów badań ruchu drogowego uczestniczyło 22 ekspertów, którzy przedstawili swoje propozycje, opnie i oceny które były włączone do głównego kwestionariusza [5-7]. Z osiemnastu ogólnych problemów obszarów zagadnień listę rozbudowano do liczby dwudziestu dziewięciu ważnych problemów badanych determinujących bezpieczeństwo ruchu drogowego, zestawiono w tab. 3.

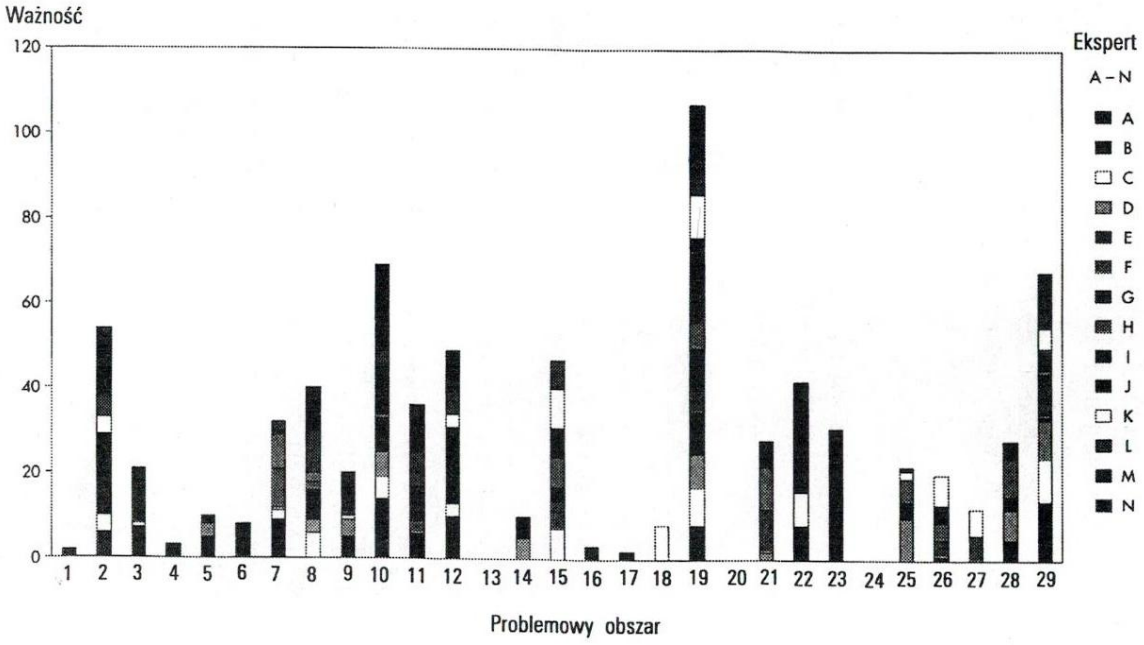
Tabela 3. Porównanie uszeregowań problemowych obszarów dokonanych przez ekspertów europejskich i NTP

Uszeregowanie dokonane przez ekspertów z EC	Uszeregowanie zgodnie z NTP	Problemowy obszar zagadnienia
1	1	Przekraczanie bezpiecznej prędkości (jako ogólny problem)
2	9	Starzy wiekiem użytkownicy dróg stwarzający duże zagrożenie
2	6	Młodzi kierowcy stwarzają na drodze duże zagrożenie w ruchu
4	(5)	Rowerzyści stwarzają duże zagrożenie w ruchu
5	(5)	Piesi stwarzają duże zagrożenie w ruchu
6	-	Przepisy drogowe nie są przestrzegane przez użytkowników dróg
7	3	Bezpieczeństwo na obszarze miast jest za małe
8	(5)	Motocykliści stwarzają duże zagrożenie w ruchu
9	2	Jazda pod wpływem alkoholu lub lekarstw stwarza duże zagrożenie ruchu
10	13	Brak uwagi kierowców podczas jazdy na zachowanie współuczestników ruchu
11	4	Bezpieczeństwo dzieci na drogach jest za małe
12	-	Geometryczne standardy parametrów dróg są często za wysokie (zachęcają do dużych prędkości)
12	7	Za dużo przejazdów po mieście odbywa się samochodami osobowymi
14	-	Za dużo podróży międzymiastowych odbywa się autami – za dużo przebytych pojazdokilometrów
15	-	Kierowcy zasypiają podczas jazdy – przemęczenie
16	14	Jazda nocą (po zapadnięciu zmroku) stwarza duże ryzyko
16	(10)	Niewłaściwie zaprojektowana droga staje się przyczyną wielu wypadków
18	(10)	Wadliwa konstrukcja pojazdów jest często przyczyną obrażeń kierowcy
19	16	Samochody ciężarowe biorą zbyt często udział w poważnych wypadkach drogowych
19	15	Warunki zimowe bardzo zwiększają niebezpieczeństwo jazdy
21	17	Wadliwe rozwiązania geometryczne wylotów skrzyżowań powodują zagrożenia w ruchu
21	-	Wyposażenia bezpieczeństwa ruchu w pojazdach są ignorowane przez kierowców
23	12	Nagła pomoc w wypadkach drogowych nie jest dostatecznie sprawna
23	11	Informacja oraz wsparcie udzielnie kierowcom w razie nagłej potrzeby są niewystarczające

25	-	Nowoczesny sprzęt inteligentnej obsługi transportu zainstalowany w aucie oraz komórkowe telefony absorbują uwagę kierowcy podczas jazdy
25	-	Tablice informacyjne (docelowe) i znaki kierunkowe są niedokładne i występują w niedostatecznej liczbie
27	-	Zawodowi kierowcy odznaczają się często dużą agresywnością
27	8	Geometryczne standardy odcinków dróg są często za niskie
27	18	Częste wypadki ze zwierzętami (łosie i jelenie) wywołują u kierowców stan niepewności

Źródło: [15].

Przeprowadzone badania [1-12] wynikające z subiektywnego układu w ocenie zostały poparte argumentacją czternastu ekspertów z państw europejskich (82%) z pełnego składu zespołów, które dokonały w oparciu o ocenę specjalistów [15] i usystematyzowała właściwości problemów obszaru bezpieczeństwa ruchu drogowego, gdzie każdy ekspert oznaczony został w kolejności cyframi od 1 do 29 – obszar zagadnień według niego jako najważniejszy problem. Cyfrą 2 oznaczono kolejny problem wg rodzaju wagi w znaczeniu. Porównane uszeregowanych pierwszoplanowych problemów i obszarów przygotowanych przez ekspertów z EC, opracowanych w ramach NTP (Swedish National Traffic Safety Programe) zestawiono w tab. 3. Zestawione wyniki oceny wynikającej z doświadczeń oraz danych z badań naukowych wspomnianych ekspertów zostały zestawione na rys. 3., gdzie wykazano skale wartości problemów z obszarów badań w ujęciu usystematyzowanej właściwości problemu odnoszącego się do oceny bezpieczeństwa w ruchu drogowym.



Rysunek 3. Uszeregowana ważność problemowego obszaru z uwagą skali wartości i udziału poszczególnych ekspertów w ocenie wpływu wagi na bezpieczeństwo w ruchu drogowym, gdzie: 1. Nowoczesny sprzęt inteligentnej obsługi transportu. 2. Rowerzyści. 3. Kierowcy zasypiają podczas jazdy. 4. Nagła pomoc w wypadkach

drogowych. 5. Samochody ciężarowe. 6. Wadliwe rozwiązanie skrzyżowań. 7. Brak uwagi podczas jazdy. 8. Motocykliści. 9. Jazda nocą. 10. Starsi wiekiem użytkownicy dróg. 11. Jazda pod wpływem alkoholu. 12. Piesi. 13. Kierowcy zawodowi. 14. Warunki zimowe. 15. Przepisy drogowe. 16. Informacja i wsparcie. 17. Tablice informacyjne. 18. Wyposażenie bezpieczeństwa ruchu. 19. Przekraczanie bezpiecznej prędkości. 20. Geometryczne standardy dróg są za niskie. 21. Geometryczne standardy dróg są za wysokie. 22. Bezpieczeństwo na obszarze miast jest za małe. 23. Bezpieczeństwo dzieci na drogach. 24. Częste wypadki ze zwierzętami. 25. Zbyt dużo podróży międzymiastowych. 26. Niewłaściwie zagospodarowana droga. 27. Wadliwa konstrukcja pojazdów. 28. Zbyt dużo przejazdów samochodami po mieście. 29. Młodzi kierowcy i ich wpływ na bezpieczeństwo w ruchu drogowym.
Źródło: [15].

4. Wnioski

Przestawione w tab. 3. dane wskazują, że największy problem stanowi prędkość pojazdów. Kolejnym ważnym problemem wpływowym na bezpieczeństwo ruchu drogowego jest alkohol, który został zaszeregowany na pozycji (9). W opracowaniu (NTP) stwierdzono, że niski standard parametrów geometrycznych rozwiązań występujących w konstrukcji nawierzchni w połączeniu z przepisami w ruchu drogowym stanowi znaczącą wagę problemu bezpieczeństwa i został on ustawiony w ankiecie w pozycji oznaczonej jako (8). Eksperci uważają, że zagadnieniom tym należy poświęcić wiele uwagi, stwierdzając, że pozostaje w nim wiele zagadnień, które należy pilnie zbadać, ocenić i rozwiązać. Sprzeczności wynikają z wysokiego standardu występujących warunków oceny dla wybranych krajach EC. Wysoki stopień oceny bezpieczeństwa wynika ze zróżnicowanej opinii ekspertów w zależności od tego z jakiego kraju pochodzi np. z kraju przyjaźnie nastawionego do pieszych lub rowerzystów z krajów nordyckich i Holandii. Różnice z obszarów kulturowych mają swoje odbicie np. w fakcie braku uwag dla współuczestników ruchu komunikacyjnego.

Bibliografia:

1. Rajczyk M., Rajczyk P.: Research to Evaluate the Effectiveness of the Diamond Disc for Grinding the Granite Surface, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019.
2. Rajczyk P., Evtiukov S.: New technological solutions in improving road safety, Transportation Research Procedia, 2018.
3. Rajczyk P., Kurakina E., Knapiński M.: The influence of surface topography on the safety of road and utility surfaces, Transportation Research Procedia, 2018.
4. Kurakina E., Evtiukov S., Rajczyk J.: Forecasting of road accident in the DVRE system, Transportation Research Procedia, 2018.
5. Rajczyk J., Evtiukov S., Rajczyk M.: Dispersion of Kinetic Energy for Traffic Safety, Transportation Research Procedia, 2017.
6. Rajczyk J.: New material solutions for road surface construction made of WMA, Advanced Materials Research, 2014.
7. Bashkarev A.Y., Bespalova N.N., Rajczyk J.: Influence of hot asphalt concrete preparation technology on its strength, Applied Mechanics and Materials, 2014.

8. Bashkarev A.A., Rajczyk J.: Condition of road infrastructure related with regional development, Applied Mechanics and Materials, 2014.
9. Shcherbakov I.P., Vettegren V.I., Bashkarev A.Y., Mamalimov R.I.: Transformation of the Surface Structure of Marble under the Action of a Shock Wave, Technical Physics, 2018.
10. Petrov A.I., Evtiukov S.A., Petrova D.A.: Statistical Modelling of Orderliness of Regional Road Safety Provision Systems, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019.
11. Brylev I., Evtiukov S., Evtiukov S.: Problems of calculating the speed of two-wheeled motor vehicles in an accident, Transportation Research Procedia, 2018.
12. Evtiukov S., Golov E., Ginzburg G.: Finite element method for reconstruction of road traffic accidents, Transportation Research Procedia, 2018.
13. Repin S., Evtiukov S., Maksimov S.: A method for quantitative assessment of vehicle reliability impact on road safety, Transportation Research Procedia, 2018.
14. Evtiukov S., Karelina M., Terentyev A.: A method for multi-criteria evaluation of the complex safety characteristic of a road vehicle, Transportation Research Procedia, 2018.
15. Nowości zagranicznej techniki drogowej, IBDiM, nr 136/99, 1999, Warszawa.
16. Wojas A., Szkoda M., Analiza wybranych czynników wpływających na bezpieczeństwo ruchu drogowego, Autobusy, nr 6/2018, 2018, s. 1149-1154.

21. TECHNOLOGIA DRUKU 3D METODĄ FDM PRZYSZŁOŚCIĄ CYWILIZACJI

Paweł Rajczyk[1], Karolina Bednarczyk[2]
Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów[1], Wydział Budownictwa[2]
Al. Armii Krajowej 19, 42 - 201 Częstochowa
Email: rajczyk.pawel@wip.pcz.pl

Streszczenie: Artykuł przedstawia wykorzystanie technologii druku 3D do modelowania elementów roboczych maszyn i urządzeń technologicznych. Scharakteryzowano proces druku 3D metodą FDM oraz zaprezentowano dobór materiałów do zadań występujących w metodach prototypowania elementów roboczych maszyn technologicznych. Przedstawiono charakterystyki materiału roboczego – filamentów o różnych właściwościach użytkowych. Omówiono korzyści wynikające z wykorzystania technologii druku 3D metodą FDM do prototypowania i rozwijania ludzkiej cywilizacji.

Słowa kluczowe: Druk 3D, filamenty, prototypowanie, elementy robocze urządzeń technologicznych, FDM

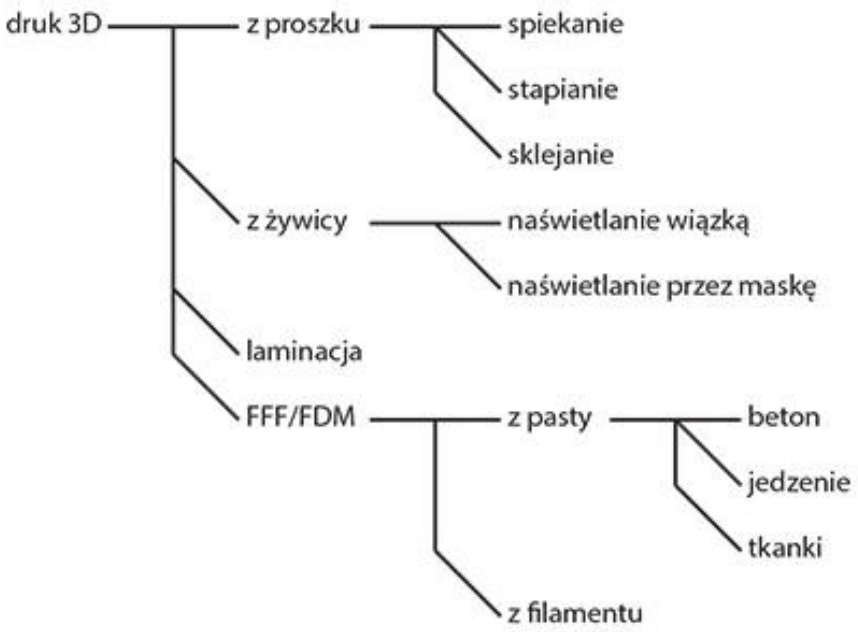
1. Wstęp

Szybkie prototypowanie obecnie cieszy się dużą popularnością wśród innowatorów, a zarazem wykorzystywane jest jako „narzędzie inżynierskie”. Wiodącą technologią wśród szybkiego prototypowania jest technologia druku 3D w której wyróżnia się metoda FDM. Możliwości oraz korzyści jakie posiada wspomniana metoda może znacząco wpłynąć na rozwój ludzkiej cywilizacji. Aktualnie jednym z prężnie rozwijających się kierunków jest rozwój narzędzi w tym diamentowych. Narzędzia diamentowe do szlifowania kamienia okładzinowego w ostatnim okresie przeżywają technologiczną rewitalizację. Z badań literatury [2,3] wynika, że do celów szlifowania kamieni dostępne są różne rodzaje geometrii tarcz szlifierskich. Wytwarzanie ich jak podano w [5] jest kosztowne, czasochłonne oraz wymaga stosowania bardzo zaawansowanych specjalistycznych technologii, dlatego możliwość zaadoptowania technologii druku 3D w celu prototypowania zwłaszcza tarcz szlifierskich w zakresie wpływu ich geometrii na zwiększenie efektywności i skuteczności ściernej nowego rozwiązania konstrukcyjno-materiałowego, jest bardzo przydatna, ponieważ koszty technologiczne druku 3D są zdecydowanie niższe, niż w stosowanych do chwili obecnej rozwiązaniach przygotowania prototypów. Innym przykładem wykorzystania technologii druku 3D jest produkcja małoseryjna części mechanicznych, takich jak: elementy drukarki 3D, koła zębate i inne.

2. Geneza technologii druku 3D

Technologia druku 3D jak podają źródła literaturowe [1,8,9], jest technologią wszechstronną. Obecnie można drukować z różnorodnych materiałów, począwszy od czekolady a skończywszy na materiałach z kompozytów metalowych. Druk przestrzenny

można podzielić zgodnie z klasyfikacją rys. 1., na druk z materiałów w postaci: proszku, żywicy, pasty, filamentu.



Rysunek 1. Schemat podziału druku 3D ze względu na metodę druku
Źródło: [8].

Pierwszą metodą wpisaną w technologię druku 3D było budowanie przedmiotu ze światłoutwardzalnej żywicy – stereolitografia (SLA). Sterowany promień lasera w strefie swego lokalnego oddziaływania, utwardza światłoczuły materiał. Po takim zabiegu obrabiany przedmiot zanurza się w płynnej żywicy, a laser utwardza następną warstwę materiału. Powstało więcej odmian tej metody: gdzie naświetla się projektorem od razu całą warstwę. W innej metodzie światłoczułą żywicę można nakładać miejscowo, po małych kropelkach. Stereolitografia jest najbardziej precyzyjną metodą druku 3D. Modele są gładkie, odwzorowują najdrobniejsze szczegóły i mogą zawierać kształty nieosiągalne innymi metodami. Przedmioty wykonane tą metodą posiadają niskie wytrzymałości. Główną wadą tej technologii druku jest konieczność kontrolowania otoczenia (stała temperatura, zasłonięta komora robocza), wysoka cena światłoutwardzalnych materiałów i ich mała wytrzymałość.

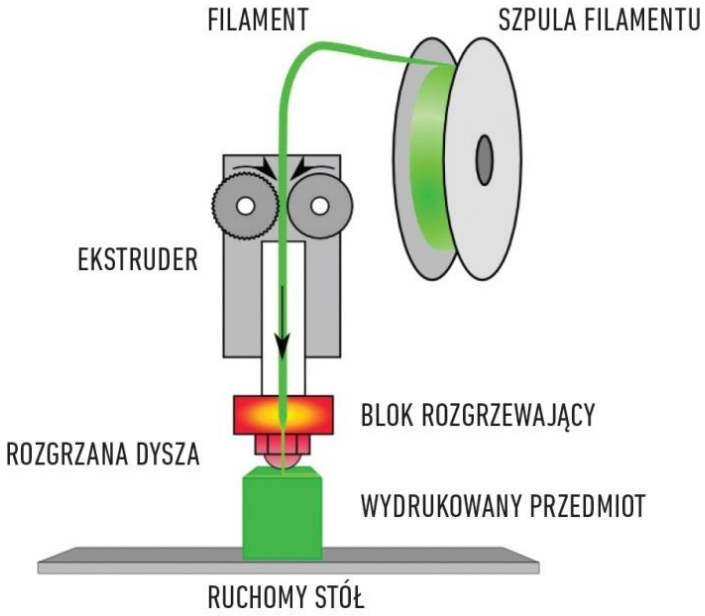
Selektywne spiekanie i topienie laserem (SLS, SLM) to technika, która pozwala drukować bardzo wytrzymałe metalowe przedmioty. Drukarki SLS oraz SLM zaczynają od równomiernego rozsypania w komorze roboczej bardzo cienkiej warstwy proszku metali. Następnie promień lasera miejscowo spieka lub stapia drobiny proszku, rysując obraz pierwszej warstwy. Potem nasypuje się następną porcję proszku i spieka drugą warstwę. W ten sposób można otrzymać przedmioty nieustępujące znacząco wytrzymałością odlewom. Technika wydruku stosowana jest nawet do drukowania komory spalania silników rakietowych. Selektywne spiekanie to metoda druku przydatna nie tylko w prototypowaniu; jest również wykorzystywana jak podaje [8] w przypadku obróbki skomplikowanych części, która jest tańsza od frezowania lub odlewania nawet w produkcji o dużej skali.

Selektywne sklejanie to metoda zbliżona do selektywnego spiekania. Najczęściej używa się proszku gipsowego, nad którym przesuwa się głowica wypuszczająca klejący tusz.

Taka maszyna ma wiele wspólnych cech z drukarką atramentową. Dzięki mieszaniu kolorów spoiwa można wydrukować kolorowy przedmiot, który nie wymaga po skończeniu obróbki kolorowania. Takie wydruki mają niewielką wytrzymałość. Używane są głównie w branży architektonicznej.

Laminacja jest to metoda która polega na wycinaniu kolejnych warstw wydruku z papieru, a następnie sklejaniu papierowych kształtów. Laminacja pozwala uzyskać bardzo duże przedmioty. Również jest używana przez architektów do produkcji makiet. Jej zaletą jest niski koszt materiału; niestety, wydruki są mało wytrzymałe.

Fused Filament Fabrication (FFF/FDM) to w chwili obecnej najpopularniejsza technika, która zdominowała rynek druku 3D. Polega on na topieniu tworzywa sztucznego i układaniu go w cienkich ścieżkach, jednej przy drugiej. Warstwy plastiku spajają się, stygnąc [7]. Schemat technologiczny druku 3D metodą FDM przedstawiono na rys. 2.



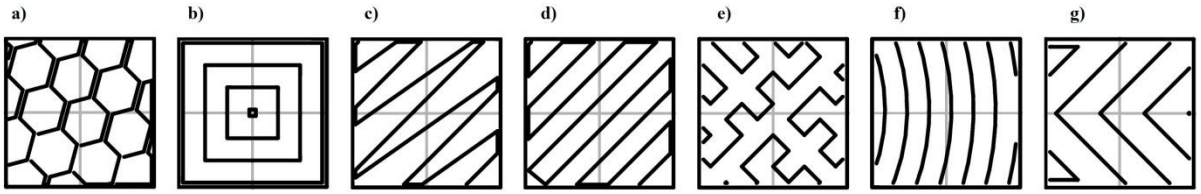
Rysunek 2. Schemat technologiczny metody FFF/FDM druku 3D
Źródło: [10].

Termoplast, czyli tworzywa sztuczne, które można formować na gorąco, są stosunkowo tanie. Konstrukcja drukarki FFF/FDM jest prostsza od innych typów urządzeń wyróżnia się niskim kosztem części składowych, nie jest wyposażona w lasery ani projektor, tylko w popularne silniki krokowe, elektronikę oraz elementy konstrukcyjne. Przedmioty wykonane w tej metodzie są wytrzymałe, a materiał roboczy – filament jest powszechnie dostępny w pełnej gamie kolorystycznej o różnej specyfikacji – właściwościach materiałowych. Przedstawiony powyższy opis wraz z jej zaletami sprawiły, że metoda FFF/FDM stała się bardzo popularna, wszechstronnie wykorzystywana w rozwiązywaniu problemów inżynierskich, ogólnodostępna, a przede wszystkim tania i prosta w obsłudze.

3. Czynniki wpływające na jakość oraz wytrzymałość wydruku w technologii FFF/FDM

Wysoka jakość wydruku wiąże się przede wszystkim ze specyfikacją urządzenia roboczego, to jest: rozmiar dyszy oraz materiał z którego została wykonana, reżimu

temperaturowego w strefie pracy głowicy oraz urządzenia, maksymalna temperatura stołu roboczego w tym materiał z którego został wykonany. Jakość prototypowanego modelu zależna jest również od materiału roboczego wykorzystywanego do wydruku oraz parametryzacji wydruku, tj. rodzaj wypełnienia i jego charakterystyka w zakresie: zadanej grubości warstwy, rodzaj toru ruchu głowicy, z którym związany jest ilość zużywanego materiału, prędkość operacji drukowania, ustawienia optymalnej temperatury głowicy i stołu roboczego w zależności od rodzaju użytego filamentu, z którego będzie wykonywany model [6]. Na rys. 3., przedstawiono najczęściej stosowane rodzaje toru ruchu głowicy drukującej.



Rysunek 3. Stosowane wypełnienie w druku 3D; a) plaster miodu, b) koncentryczny, c) linia, d) prostokąt, e) Hilberta, f) Archimedesa, g) spirala ośmiokątna
Źródło: [9].

Technologia wydruku wyposażona została w wiele materiałów oraz sposobów zwiększających jakość produktu finalnego. Przykładowo do poprawienia jakości wydruku obecnie używa się filtrów gąbkowych do oczyszczenia filamentu przed wprowadzeniem go do głowicy drukującej. Zabieg ten wydłuża żywotność głowicy drukującej oraz zmniejsza zanieczyszczenie materiału roboczego przed jego podaniem do ekstrudera. Stosowane są również zabiegi nanoszenia powłoki teflonu na powierzchnię dyszy drukującej w celu jej termicznej izolacji, ponieważ lokalne niekontrolowane chłodzenie dyszy negatywnie wpływa jakość wydruku. Parametr ten zależny jest od zachowania czystości głowicy oraz dyszy drukującej, przy niezachowaniu tego warunku możliwe jest obniżenie jakości wydruku. Druk 3D w technologii FFF/FDM wygenerował i zaadoptował wiele produktów oraz preparatów wspomagających proces technologiczny drukowania, do takich należą materiały zestawione w tab. 1. [11].

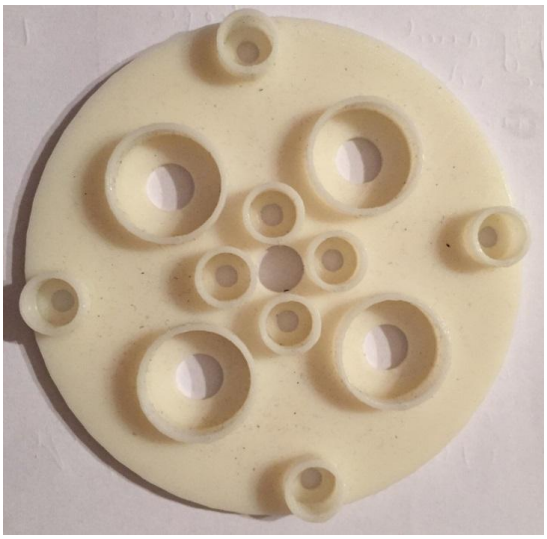
Tabela 1. Materiały i preparaty wspomagające proces drukowania 3D w technologii FFF/FDM

Materiał/preparat wspomagający proces drukowania 3D	Charakterystyka i zastosowanie materiału w technologii druku 3D
Klej Dimafix	Jest produktem, który współpracuje z większością filamentów dostępnych na rynku. Przyczepność do podłoża jest aktywowana w momencie, gdy temperatura stołu roboczego osiąga ponad 50º C. Sam klej jest wyjątkowo łatwy do czyszczenia (nawet samą wodą).
Taśma malarska	Materiał ma na celu poprawienie adhezji wydruku ze stołem roboczym. Zastosowanie taśmy malarskiej eliminuje podwijanie się wydruku od stołu roboczego podczas operacji drukowania oraz uniemożliwia oderwanie do od stołu roboczego.
Filtr gąbkowy	Ma na celu oczyszczenie filamentu przed wprowadzeniem go do głowicy drukującej.
Mikro wiertła	Wiertła o dopasowanej średnicy do dyszy służą do czyszczenia jej w celu oczyszczenia z osadzających się resztek filamentu, opiłków dyszy oraz zgromadzonego kurzu
Podkładki adhezyjne	Specjalna podkładka adhezyjna dla drukarek 3D pracujących w technologii FDM/FFF. Tworzy ona idealną powierzchnię do druku dla większości dostępnych na rynku filamentów. Zapewnia prawidłowe przywarcie pierwszej warstwy, dzięki czemu wydruki nie odklejają się i zawsze wyglądają świetnie. Doskonale sprawdza się dla najczęściej wykorzystywanych materiałów, takich jak: ABS, czy PLA.
Aceton	Wykorzystywany w celu obróbki powierzchni elementu po zakończeniu wydruku. Służy również do czyszczenia stołu roboczego drukarki 3D.

Źródło: [Opracowanie własne].

4. Prototypowanie narzędzi roboczych urządzeń technologicznych z wykorzystaniem technologii druku 3D

Na światowych rynkach, jak podają źródła [12] dostępnych jest wiele rodzajów materiałów do druku 3D – filamentów. Dla celów prototypowania narzędzi roboczych np. tarcz szlifierskich rys. 4., mieszadeł rys. 5. oraz śmigieł dezintegrujących rys. 6. z licznej grupy materiałów zostały wybrane filamenty typu: ABS, Nylon oraz filamenty wzmocnione włóknami węglowymi.



Rysunek 4. Prototyp tarczy szlifierskiej do obróbki powierzchni granitowych, wykonany z filamentu typu Nylon
Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 5. Prototyp mieszadła do mieszania zawiesin, wykonany z filamentu typu Nylon
Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 6. Prototyp śmigła dezintegracyjnego, wykonany z filamentu typu ABS
Źródło: opracowanie własne.

Akrylonitrylo-butadieno-styren (ABS) jest to filament powszechnie stosowany w druku 3D, powstaje on na bazie ropy naftowej. To wpływa na jego właściwości fizyczne i chemiczne oraz bezpieczeństwo w zakresie miejsca jego stosowania. ABS daje przedmioty matowe, które mają zwykle mniej intensywne kolory od PLA. Tworzywo to wymaga wyższej temperatury topnienia w granicach 220÷270°C i konieczne jest stosowanie technologii z podgrzewanym stołem roboczym, ponieważ kruczy się w trakcie druku, co z kolei powoduje brak adhezji wydruku ze stołem roboczym – odklejanie się drukowanego modelu od platformy. Skurcz spowodowany jest dużą różnicą temperatur materiału względem stołu roboczego. Najlepsza do pracy z materiałem typu ABS jest zamknięta komora drukarki, która ogranicza spadek temperatury w polu drukującym, a przy tym ogranicza możliwość występowania skurczu w strefie druku. Wydruk z ABS-u dobrze się obrabia, tj. poddaje się obróbce chemicznej – tzw. acetonowaniu, mechanicznej – szlifowaniu, wierceniu. Podczas wygięć elementu z ABS-u pojawia się na nim charakterystyczny biały ślad od mikropęknięć na powierzchni wydrukowanego elementu.

Nylon, który jest materiałem bardzo wytrzymałym stosowany jest w tradycyjnych metodach wytwarzania zaawansowanych prototypów skomplikowanych narzędzi i części mechanicznych. Elementy stworzone z Nylonu są bardzo wytrzymałymi elementami, charakteryzują się bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością na pękanie oraz wysoką odpornością ścierną względem innych materiałów dostępnych w metodzie FFF/FDM druku 3D. Nylon daje najlepsze efekty łączenia się warstw w osi Z oraz bardzo dobrą odporność chemiczną. Materiał jest idealnym wyborem przy tworzeniu prototypów poddawanych testom, próbą zmęczeniowych. W przypadku poparzenia przy pracy z tym materiałem należy przestrzegać środków ostrożności, wynikającego z kontaktu z gorącym materiałem należy jak najszybciej schłodzić roztopiony materiał przywierający do skóry za pomocą wody, nie próbować go odrywać i zwrócić się o pomoc lekarską, jeżeli to konieczne

w celu usunięcia oraz leczenia oparzeń. Oparzenia należy leczyć, jak w przypadku oparzeń termicznych. Materiał będzie odchodzić w miarę zabliźniania; dlatego natychmiastowe usunięcie ze skóry nie jest konieczne. Nylon jest materiałem nietoksycznym i niewpływającym na zdrowie potwierdzonym przez badania sanepidu.

Interesującą grupą filamentów do zastosowań technicznych – inżynierskich związanych z automatyzacją i robotyzacją procesów przemysłowych są filamenty modyfikowane kompozytami: magnetycznymi, proszkami metalicznymi w celu zapewnienia wysokiego przewodnictwa cieplnego, w celu szybkiego i intensywnego odprowadzenia ciepła. W wielu ośrodkach naukowo-badawczych prowadzone są prace w zakresie poszukiwań nowych kompozycji materiałowych o zwiększonych właściwościach użytkowych i technicznych [4].

5. Magazynowanie – przechowywanie filamentów

Wilgoć to warunki fizyczne, które niekorzystnie wpływają na filamenty wykorzystywane w druku 3D. Tylko przy zachowaniu warunku suchości tego materiału możemy zapewnić wysoką jakość wydruku, w zakresie dokładności wymiarów, masy produkowanego detalu, a także wielu innych cech związanych z właściwością wydruku. Dzieje się tak dlatego, że większość termoplastów, które wykorzystywane są dla druku 3D posiadają właściwości higroskopijne, tj.: wchłaniają wilgoć z powietrza, jeżeli nie są odpowiednio zabezpieczone. W wyniku oddziaływania wilgoci zwiększa się ich kruchość, następuje rozwarstwienie struktury, zwiększa się ich średnica, filament w procesie wydruku wytwarza pęcherze, z dyszy wydziela się para, w celu zapewnienia procesu ekstrudowania wymaga się większej temperatury, występuje też proces lokalnej destrukcji filamentu. Podanie takiego materiału może skutkować złym stanem drukowanego modelu, ale przede wszystkim może uszkodzić drukarkę – ekstruder wraz z głowicą drukującą. Zwracając uwagę na ten fakt, ważnym jest podawanie suchego filamentu do drukarki 3D w celu wydłużenia jej żywotności.

Zmieniające się właściwości materiałowe filamentu mają wpływ na jego reakcje z otoczeniem, np. Nylon będzie wchłaniał wilgoć po 18 godzinach przebywania otwartym, przy filamencie PVA należy zachować większe reżimy odpowiedniego przechowywania materiału przed podaniem do procesu technologicznego, ponieważ wykorzystywany jest jako filament podporowy, a usuwany jest przez rozpuszczenie w wodzie. Dwa podstawowe filamenty do druku 3D metodą FFF/FDM są PLA i ABS również wchłaniają wilgoć, lecz ich mała higroskopijność nie wpływa w znaczący sposób na destrukcję urządzenia oraz samego drukowanego modelu.

Filamenty należy przechowywać w suchym i chłodnym miejscu w temperaturze do +30°C. Należy unikać bezpośredniego działania promieni słonecznych na materiał roboczy, ponieważ promieniowanie obniża właściwości materiałowe. Należy ograniczyć absorpcję wilgoci przez przechowywanie filamentów w zapieczętowanym opakowaniu wraz z osuszaczem. Podstawowym sposobem jest stosowanie worków próżniowych, innym sposobem jest stosowanie hermetycznych pojemników do wnętrza których razem z filamentem umieszczane są higroskopijne żele. Korzystnym jest przed rozpoczęciem druku materiał poddać wygrzewaniu w piecu, zachowując warunki temperaturowe zgodne z kartą

techniczną filamentu. Operacja ta dodatkowo wpłynie na wyzbycie się ze struktury materiału drobinek wody, a czas jej powinien wynieść minimum 30 min.

6. Tendencje rozwoju materiałów - filamentów wykorzystywanych do prototypowania

Podstawowymi materiałami do druku 3D z wykorzystaniem technologii przyrostowej (FFF/FDM) są PLA i ABS. ABS powstaje w procesie polimeryzacji akrylonitryl (A) z butadienom (B) oraz styrolem (S). PLA (biodegradowalny), jest to alifatyczny polimer z monomerem w postaci kwasu mlekowego. Materiały do produkcji tego filamentu to między innymi: kukurydza, trzcina cukrowa, krochmal oraz celuloza. Dlatego podczas wydruku z materiału typu PLA użytkownicy wyczuwają zapach prażonej kukurydzy, czy też smażonych ziemniaków.

Wymienione materiały stanowią podstawową bazę dla technologii FFF/FDM w druku 3D. Przedstawione materiały dopełniają nowe pojawiające się różnorodne kompozyty w postaci: gliny, żywic, trawy morskiej. Wśród wymienionych materiałów dla druku 3D White Resin (biała żywica), którą firma Form Lab przedstawiła w ofercie rynkowej jako materiał nie przezroczysty o śnieżnobiałym kolorze dający wyjątkowo gładką powierzchnię po wydruku. Kolejny produkt to tytanowy proszek, który na rynku oferuje angielska firma Metalysis. Materiał w postaci proszku z tytanu przeznaczony do drukowania 3D, części samochodowych oraz części dla przemysłu lotniczego. Dla produkcji proszku tytanu firma Metalysis wykorzystuje Rutil (dwutlenek tytanu), który przekształca się za pośrednictwem elektrolizy bezpośrednio w proszek tytanu. Taki sposób otrzymania tytanu daje możliwość zmiany granulacji proszku, jego czystość, morfologię, daje również możliwość regulacji składu modyfikatorów w recepturze kompozytów. Najbardziej zaskakującym materiałem do zastosowań w technologii druku 3D jest grafen, który posiada nie w pełni zbadany potencjał zastosowań w różnych dziedzinach (molekularne programowanie, energetyka słońca, medycyna). Jest to materiał, który niewątpliwie w bliskim czasie zmieni życie wielu ludzi. Kanadyjska firma Lomiko Metals podjęła działania nad badaniem grafenu. Grafen w całości składa się z atomów węgla, 1 mm grafitu zawiera około 3 milionów warstw grafenu. W graficie wyróżniamy 3 rozmiarową krystaliczną strukturę, natomiast grafen to dwumierny kryształ o grubości jednego atomu.

Dla druku 3D w Holandii produkowany jest materiał przez Color Fabb w postaci nici z drewna tak zwany Wood Fill. Firma produkuje dwa rodzaje nici: Fine – delikatny oraz Coarse – gruby. Podstawowa różnica dotyczy jakości obróbki włókna. W pierwszym przypadku dotyczą one surowca miałkiego – drobno zmielonego. W drugim przy nici (Coarse) cząsteczki surowca grubo zmielone. Gotowe produkty wyróżnia wysoka wytrzymałość nici. Wood Fill w swoim składzie zawiera 30% włókien drewna sosnowego i 70% PLA.

W ramach projektu Proto Pasta inżynier Aaron Kram podaje, że wprowadził na rynek w 2015 roku trzy rodzaje filamentu: Carbon Fiber (PLA zbrojone włóknem węglowym, odpornym na działanie wysokich temperatur) oraz ABS - policarbonate z policarbonatnym stopem. W porównaniu ze znanymi rodzajami PLA i ABS nowe zmodyfikowane ich odmiany charakteryzują się lepszymi parametrami eksploatacyjnymi.

Ocena stanu wiedzy z druku 3D ma na celu porównanie materiałów i opracowanie wskazań parametrycznych w schemacie technologii druku 3D, przy prototypowaniu roboczych narzędzi obróbczych.

Dla celów badawczych zostały wydrukowane próbki o zadanych parametrach materiałowych i geometrycznych w celu zbadania efektywności ich zachowania w procesie próbnej pracy, w tym: zbadanie wpływu rodzaju i ilości wypełnienia filamentu na trwałość konstrukcji, określenie twardości oraz ścieralności danego typu filamentu. Wskazanie kierunków poszukiwań dla, zwiększenia efektywności zastosowania nowych kompozytów modyfikatorów filamentów, drogom modyfikowania składu surowcowego na etapie wytwarzania filamentów.

7. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza stanu wiedzy w zakresie technologii druku 3D oraz przeprowadzone pilotażowe badania w zakresie oceny przydatności filamentów do praktycznych zastosowań w prototypowaniu tarcz szlifierskich, mieszadeł, dezintegratorów, pozwalają stwierdzić, że technologia druku 3D jest bardzo przydatna i efektywna do prototypowania tych narzędzi, w tym szczególnie dla wykonania bazy szkieletów: diamentowych narzędzi do obróbki kamienia okładzinowego, mieszadeł do mieszania wielokomponentowych zawiesin, mieszadeł dezintegratorów oraz innych elementów roboczych maszyn i przydatnych detali technologicznych, dla których wpływ geometrii kształtu jest kluczowym czynnikiem decydującym o efektywności oddziaływania na obrabiany materiał, dlatego szybka możliwość kształtowania tego parametru jest bardzo przydatna.

Technologia druku 3D jest obecnie szybko rozwijającą się technologią oraz w szeroki sposób wykorzystywana głównie do zadań inżynierskich odpowiedzialnych za prototypowanie narzędzi, elementów roboczych oraz części technologicznych.

Metoda FFF/FDM druku 3D posiada wiele zalet do których można zaliczyć: niską cenę materiału na wykonanie złożonych i wytrzymałych części konstrukcyjnych, stosunkowo krótki czas na uzyskanie prototypu oraz szeroką gamę materiałów wykorzystywanych do druku 3D.

Drukowanie w technologii 3D metodą FF/FDM wymaga umiejętności z zakresu projektowania procesu drukowania wynikającego ze specyfikacji zastosowanej drukarki, użytego materiału do wydruku oraz sposobu obróbki powierzchni wydrukowanego elementu.

Bibliografia:

1. Bąbel D.: Technologie przyrostowe. Charakterystyka, przykłady, perspektywy rozwoju, Potencjał innowacyjny w inżynierii produkcji i technologii materiałów, Materiały konferencyjne nr 11, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, s. 489-492, 2018.
2. Katalog informacyjno-techniczny firmy Feiyan.
3. Katalog informacyjno-techniczny firmy Hess Diamond Tools.
4. Katalog informacyjno-techniczny firmy Noctuo.
5. Knapiński M., Rajczyk P.: Innowacyjne metody modelowania diamentowych narzędzi obróbczych do szlifowania powierzchni kamienia okładzinowego, Wydawnictwo Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją (PTZP), Tom 1, Opole, s. 564-574, 2018.

6. Rajczyk P.: Zwiększenie technologicznych możliwości drukarki 3D na przykładzie Zortrax M200, 43. Studencka Konferencja Naukowa Potencjał Innowacyjny w Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Materiały Konferencyjne, nr 12, Częstochowa, 2019, s. 472-476.
7. Przeździak-Kiński W. „Projekt i budowa drukarki 3D", Praca inżynierska, WNT UWM w Olsztynie, 2015.

Wykaz stron internetowych:

8. www.pclab.pl
9. www.3dfilamenty.com
10. http://www.rabbitform.pl/fff-fused-filament-fabrication/
11. http://reprap.org/wiki/RepRap/pl
12. www.slic3r.org

22. DYNAMICZNA SAMOORGANIZACJA NANOCZĄSTEK Z ZASTOSOWANIEM MATRYC ORAZ LIGANDÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH

Ewelina Tomczyk, Agnieszka Jędrych, Maciej Bagiński
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
email: etomczyk@chem.uw.edu.pl

1. Wstęp

Przełom XX i XXI wieku to okres niezwykle intensywnego rozwoju technologii elektronicznych, które zrewolucjonizowały niemal wszystkie gałęzie przemysłu jak również nasze życie codzienne. Ich dalszy rozwój jest jednak obecnie limitowany m.in. przez ograniczone możliwości miniaturyzacji elementów pozwalających na gromadzenie i natychmiastowe przetwarzanie ogromnych ilości danych. Aby przezwyciężyć te ograniczenia konieczne jest przygotowanie materiałów, które pozwolą na aktywną kontrolę światła w mikro, a nawet nano skali. Jedną z niezwykle obiecujących w tym kontekście perspektyw jest uzyskanie materiałów złożonych z dynamicznie rekonfigurowalnych agregatów plazmonicznych nanocząstek metali szlachetnych wykazujących przełączalne oraz odwracalne zmiany właściwości optycznych.

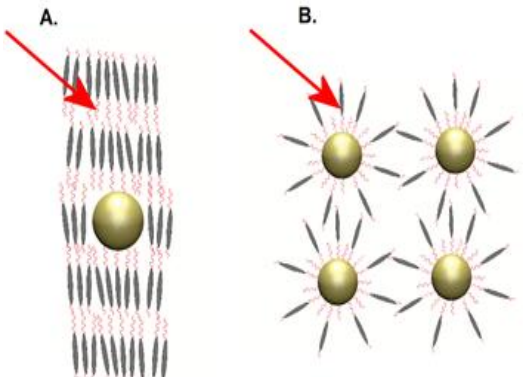
Wiele z dotychczas zaproponowanych metod kontroli ułożenia nanocząstek opiera się na wykorzystaniu ukierunkowanej samoorganizacji nanocząstek z koloidów na bazie emulsji [Scanna i inn., 2013], kopolimerów blokowych [Chen i inn., 2016], syntezie w systemach mikroprzepływowych [Sánchez-Iglesias i inn., 2012] oraz funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek za pomocą różnego rodzaju ligandów (od prostych związków alkilowych [San i Shon, 2018] poprzez bardziej skomplikowane strukturalnie związki fotoczułe [Bian i Klajn, 2018], aż po związki typu DNA [Lin i inn., 2017]). Metody te pozwoliły na uzyskanie szerokiego spektrum różnej architektury nanocząstek, jednak wyraźną wadą limitującą zastosowanie tych układów w celach praktycznych jest obecność rozpuszczalnika.

Dokładnie badano również proces samoorganizacji nanocząstek z wykorzystaniem matryc polimerowych [Mayer i inn, 2016], a także opartych na biomolekułach takich jak lipidy, peptydy czy też DNA. Metody te umożliwiły uzyskanie pierwszych materiałów, w których nanocząstki ulegają samoorganizacji w układy helikalne [Wang i inn., 2011]. Należy jednak zwrócić uwagę na ograniczenia tych metod do których należą: skomplikowana synteza, a także niewielka kompatybilność chemiczna pomiędzy helikalną matrycą, a pokryciem powierzchni nanocząstek, co w znacznym stopniu ogranicza wzrost tych struktur.

Z punktu widzenia możliwości przezwyciężenia powyżej opisanych ograniczeń - tworzenia dynamicznie rekonfigurowalnych materiałów w stanie stałym oraz metod pozwalających na osadzanie nanocząstek na organicznych matrycach, niezwykle obiecujące jest zastosowanie do procesu samoorganizacji nanocząstek związków tworzących fazy ciekłokrystaliczne. Ze względu na swój unikatowy charakter łączący jednocześnie cechy

cieczy izotropowej, jak i uporządkowanych ciał stałych, w połączeniu z często obserwowanym bogatym polimorfizmem strukturalnym, związki te wydają się być idealnym kandydatem w kontekście uzyskania dynamicznej kontroli nad strukturą nanomateriałów.

Wyróżnia się dwa podstawowe sposoby zastosowania ciekłych kryształów w celu samoorganizacji nanocząstek. Związki te mogą stanowić (podobnie jak w przypadku polimerów czy DNA) matrycę do osadzania nanocząstek (Rys. 1a) lub też mogą służyć jako ligandy pokrywające ich powierzchnię (Rys. 1b).



Rysunek 1. Możliwości zastosowania ciekłych kryształów do post-syntetycznej samoorganizacji nanocząstek: (a) jako matryca; (b) jako ligandy powierzchniowe

W przeprowadzonych dotychczas badaniach wykazano, że zastosowanie ciekłokrystalicznej matrycy umożliwia kontrole orientacji przestrzennej oraz wzajemnego rozstawu nanocząstek za pomocą bodźców elektrycznych oraz optycznych [Liu, Yuan, Smalyukh, 2014]. W badaniach tych przedstawiono również korelację pomiędzy zmianami struktury materiału, a jego właściwościami optycznymi. Metoda ta umożliwia uzyskanie rekonfigurowalnych materiałów złożonych z „dużych" nanocząstek o silnych właściwościach plazmonowych, jej wadą jest natomiast brak możliwości precyzyjnej kontroli w interakcjach kolektywnych nanocząstek.

Inną możliwością zastosowania ciekłych kryształów do uzyskania dynamicznej samoorganizacji nanocząstek jest użycie ich jako ligandów powierzchniowych [Cseh i Mehl, 2014]. Przeprowadzone w ostatnich latach badania wykazały cały wachlarz struktur możliwych do otrzymania tą metodą. Co ważne pokrycie powierzchni nanocząstek ligandami mezogenicznymi daje możliwość uzyskania dynamicznej kontroli nad strukturą tworzących materiał nanocząstek za pomocą szeregu łatwo dostępnych, niskoenergetycznych bodźców zewnętrznych m.in. zmian temperatury [Lewandowski i inn., 2015] oraz światła [Zep i inn., 2014].

Pierwszym celem naszych badań było uzyskanie rekonfigurowalnych nanomateriałów o ulepszonych właściwościach funkcjonalnych (obniżenie temperatury przejść fazowych, co przyczynia się do zwiększenia stabilności termicznej materiału, a w konsekwencji umożliwia wielokrotne odwracalne przełączanie struktury materiału). Osiągnięcie tego celu było możliwe dzięki wprowadzeniu na powierzchnię nanocząstek nowego typu ligandów zawierających w swojej strukturze terminalne łańcuchy semifluorowane. Drugim celem było natomiast połączenie dwóch wspomnianych wcześniej metod samoorganizacji nanocząstek (pokrycie ligandami funkcjonalnymi oraz obecność matrycy organicznej) w kierunku uzyskania helikalnych układów nanocząstek.

2. Materiały i metody

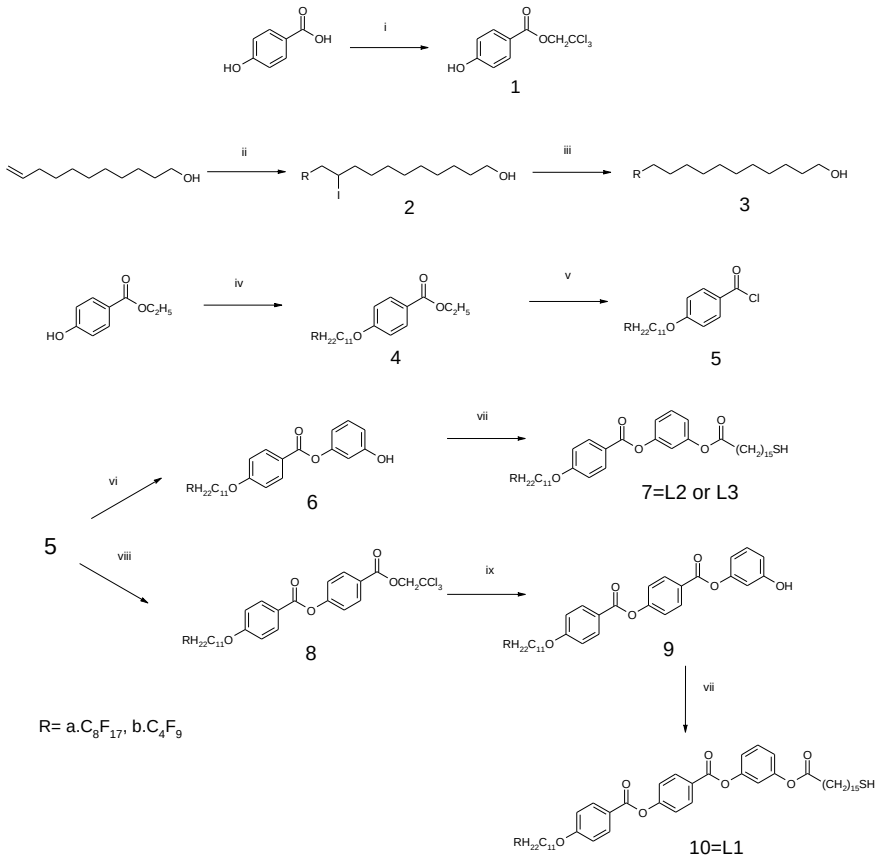
Z powodu interdyscyplinarnego charakteru prowadzonych przez nas badań wymagały one użycia wielu technik z zakresu zarówno analizy strukturalnej otrzymanych substancji organicznych, jak również szeregu badań fizykochemicznych pozwalających na dokładne

określenie zarówno składu jak i struktury uzyskiwanych nanomateriałów. W celu potwierdzenia struktury otrzymanych związków organicznych posługiwaliśmy się szeregiem standardowych metod takich jak 1HNMR, 13CNMR, IR czy spektrometria mas.

Określenie struktury otrzymanych nanomateriałów było możliwe dzięki technikom mikroskopowym (TEM- transmisyjna mikroskopia elektronowa oraz AFM- mikroskopia sił atomowych) oraz rentgenowskim (SAXRD- dyfrakcja promieni rentgenowskich pod małymi kątami). Określenie pokrycia powierzchni nanocząstek umożliwiły pomiary TGA (analiza termograwimetryczna). Zmiany właściwości optycznych nanomateriałów badano za pomocą spektroskopii UV-VIS.

3. Wyniki i dyskusja

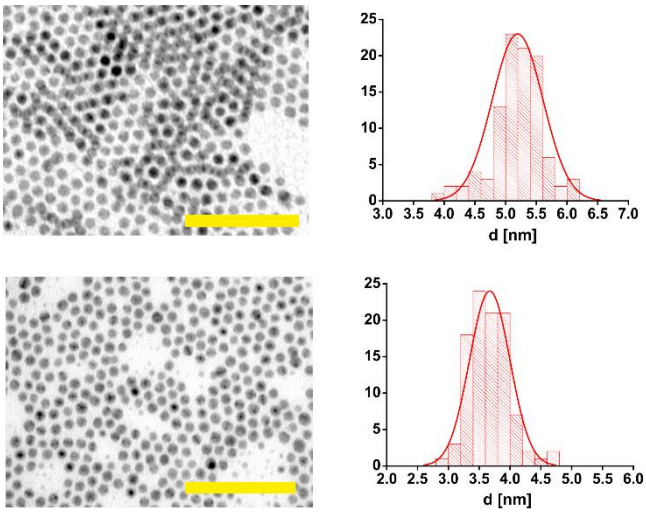
W swoich badaniach szczególną uwagę skupiliśmy na zbadaniu wpływu wprowadzenia do struktury ligandów terminalnego łańcucha/ów semifluorowanych. W tym celu przeprowadziliśmy syntezę kilkunastu ligandów, różniących się między sobą wybranymi elementami strukturalnymi tj. liczbą pierścieni aromatycznych, długością łańcucha alkilowego łączącego rdzeń ligandu z powierzchnią nanocząstki oraz liczbą/ długością semifluorowanych łańcuchów (synteza przykładowych ligandów została przedstawiona na Rysunku 2).



Rysunek 2. Schemat przeprowadzonej syntezy ligandów ciekłokrystalicznych z terminalnym łańcuchem semifluorowanym. Reagenty i warunki: (i) 2,2,2-trichloroetanol, $NaHCO_3$ (ii) $C_8F_{17}I$ lub C_4F_9I, $NaHCO_3$, $Na_2S_2O_4$, CH_3CN, H_2O (iii) Zn, HI, etanol, ogrzewanie (iv) 3, DIAD, Ph_3P, THF, ultradźwięki (v) a. KOH, etanol, ogrzewanie b. chlorek oksalilu, toluen, ogrzewanie (vi) TEA, DMAP, rezorcyna, THF, ogrzewanie (vii) DCC, DMAP, kwas 16-merkaptoheksadekanowy, DCM (viii) 1, TEA, DMAP, THF,

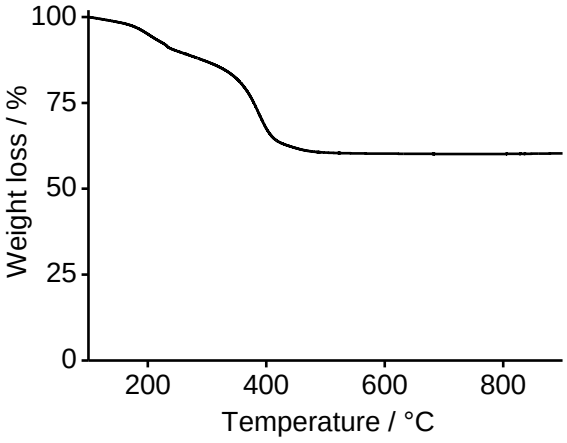
ogrzewanie (ix) a. Zn, CH_3COOH, THF, ogrzewanie b. chlorek oksalilu, toluen, ogrzewanie c. TEA, DMAP, resorcinol, THF, ogrzewanie

Przygotowane ligandy wprowadziliśmy na powierzchnię sferycznych nanocząstek złota oraz srebra o średnicy 4-5 nm (nanocząstki zostały otrzymane zgodnie z przepisem dostępnym w literaturze [Chen i Wang, 2010], zdjęcie TEM uzyskanych nanocząstek oraz histogram przedstawiający ich rozrzut wielkości znajduje się na Rysunku 3.



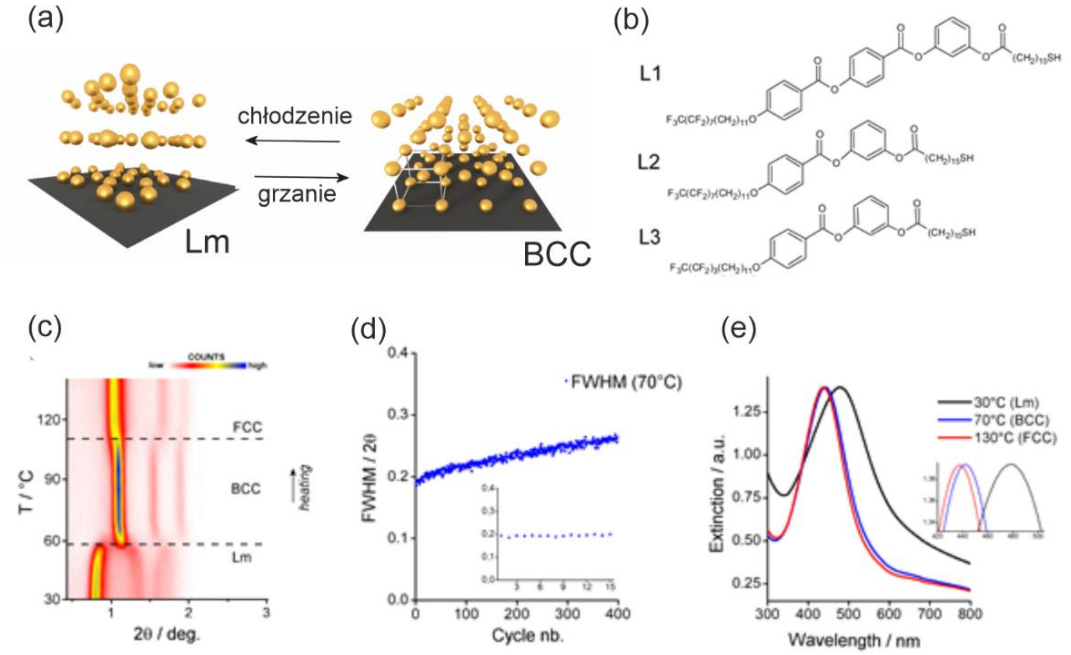
Rysunek 3. Zdjęcia TEM (z lewej strony) oraz odpowiadające im histogramy (z prawej strony) otrzymanych pierwotnych nanocząstek srebra (na górze) oraz złota (na dole)

Po oczyszczeniu nanocząstek od nadmiaru niezwiązanych z powierzchnią nanocząstek ligandów poprzez kilkukrotne strącanie ich za pomocą etanolu, a następnie odwirowywanie powstałego osadu (obecność niezwiązanego ligandu była kontrolowana za pomocą chromatografii cienkowarstwowej) przeprowadziliśmy analizę TGA mającą na celu potwierdzenie obecności ligandów mezogenicznych na powierzchni nanocząstek oraz obliczenie ich ilości. Widoczne na wykresie TGA (Rysunek 4) dwa piki świadczą o obecności dwóch różnych związków na powierzchni nanocząstek i potwierdzają poprawny przebieg reakcji wymiany ligandów (sumarycznie podczas tej reakcji część pierwotnie obecnych na powierzchni nanocząstek molekuł dodekanotiolu uległo wymianie na ligand mezogeniczny).



Rysunek 4. Krzywa TGA przedstawiająca spadki masy odpowiadające kolejno po odłączeniu od powierzchni nanocząstek molekuł dodekanotiolu (ok. 200 C) oraz ligandów mezogenicznych (ok 350C)

Następnie przeprowadziliśmy temperaturowe pomiary SAXRD mające na celu określenie zachowania struktury materiału pod wpływem zmian temperatury. Materiały wykazujące rekonfigurowalną strukturę zostały dodatkowo poddane pomiarom UV-VIS mającym na celu określenie zmiany położenia pasma absorpcji pod wpływem zmian temperatury (położenie pasma absorpcji bezpośrednio zależy od odległości pomiędzy sąsiadującymi nanocząstkami tak więc podczas zmiany struktury materiału dochodzi do zmiany jego właściwości optycznych). Uzyskane rezultaty (Rysunek 5) wskazują, iż wprowadzenie terminalnych łańcuchów semifluorowanych pozwoliło na uzyskanie pierwszych materiałów o strukturze dynamicznie rekonfigurowalnej nawet między trzema daleko-zasięgowo uporządkowanymi fazami. Ponadto, obecność terminalnych łańcuchów semifluorowanych umożliwia lepszą segregację ligandów na powierzchni nanocząstek, co z kolei prowadzi do większych zmian struktury podczas obserwowanych przejść fazowych, a w konsekwencji również do silniejszej odpowiedzi optycznej układu. Wyraźnie widoczna jest tendencja wskazująca, iż uproszczenie struktury ligandu poprzez zmniejszenie ilości pierścieni aromatycznych z trzech do dwóch lub/i zredukowanie długości semifluorowanego łańcucha prowadzi do obniżenia temperatury przejść fazowych. W przypadku materiału, w którym nanocząstki pokryte są dwupierścieniowym ligandem z krótkim łańcuchem semifluorowanym obserwowane przejścia fazowe mają miejsce w wyjątkowo niskiej temperaturze- przejście fazowe pomiędzy strukturą warstwową, a fazą BCC występuje w temperaturze około 60 °C, co jest jedną z najniższych dotychczas zaobserwowanych temperatur przejścia fazowego dla tego typu układów. Prowadzi to do bardzo dużej stabilności struktury materiału- potwierdziliśmy to wykonując jako pierwsi 400-krotny (jest to wynik o rząd lepszy niż dotychczas podawane przykłady literaturowe!) cykl przełączania struktury materiału. Co istotne, dużej różnicy zmian struktury materiału podczas przejścia fazowego towarzyszy przesunięcie maksimum pasma absorpcji nawet o 40 nm. Główne struktury stosowanych związków oraz wyniki omawianych powyżej pomiarów zostały przedstawione na Rysunku 5.



Rysunek 5. Charakterystyka rekonfigurowalnych agregatów nanocząstek o powierzchni pokrytej ligandami semifluorowanymi. (a) Schemat rekonfiguracji ułożenia nanocząstek w wyniku zmian temperatury (przejście fazowe pomiędzy ułożeniem warstwowym w niższej temperaturze a fazą BCC po ogrzaniu materiału); (b) struktura wybranych ligandów użytych do pokrycia powierzchni nanocząstek; (c) mapa ewolucji dyfraktogramu SAXRD dla materiału hybrydowego podczas ogrzewania; (d) zmiany struktury materiału podczas pomiaru SAXRD 400-krotnego cyklu grzania/chłodzenia; (e) widmo UV-VIS przedstawiające przesunięcie maksimum pasma absorpcji towarzyszące obserwowanym zmianom strukturalnym
Źródło [Bagiński i inn., 2018].

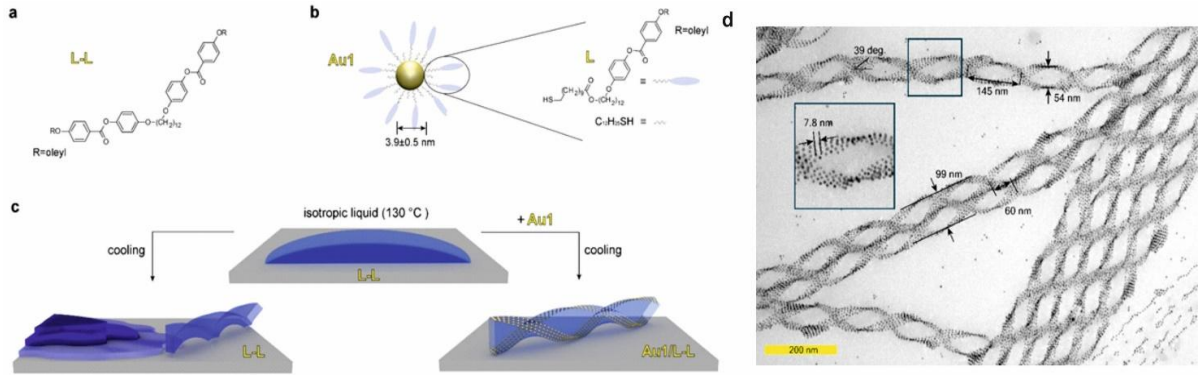
W naszych dalszych badaniach postanowiliśmy rozszerzyć stosowane dotychczas metody samoorganizacji nanocząstek poprzez dopowanie hybrydowych nanocząstek (czyli nanocząstek pokrytych ligandami mezogenicznymi) do odpowiednio dobranych matryc ciekłokrystalicznych.

Od początku XXI wieku w literaturze opisano szereg achiralnych związków dimerycznych [Lee, Takezoe, Araoka, 2017] (w ich budowie można wyróżnić dwa ramiona, które są połączone są ze sobą najczęściej za pomocą kilkunastowęglowego łańcucha alkilowego). Wiele z tych związków cechuje się bogatym polimorfizmem strukturalnym (przy ogrzewaniu tworzą szereg faz ciekłokrystalicznych), a co najważniejsze, niektóre z nich w niskich temperaturach tworzą helikalne fazy B4. Związki te mogą więc stanowić matryce, które pozwolą na samoorganizację nanocząstek w układy helikalne, które pożądane są ze względu na wykazywaną przez nie potencjalnie chiralność plazmonową.

W ramach naszej pracy zaprojektowaliśmy, a następnie zsyntezowaliśmy szereg ośmiu nowych związków dimerycznych. Struktura tych dimerów (ich pojedyncze ramię) oparta jest na rdzeniu tworzonym przez dwa pierścienie aromatyczne połączone ze sobą wiązaniem estrowym oraz połączonym z nimi wiązaniem eterowym terminalnym łańcuchem oleilowym. Oba ramiona dimeru połączone są poprzez wiązanie eterowe łącznikiem alkilowym o długości od 6 do 16 atomów węgla (ze względu na dostępne handlowo diole niezbędne do

syntezy tych związków uzyskaliśmy dimery zawierające od 6 do 12 oraz 16 atomów węgla w łączniku). Przeprowadzone badania struktury tych związków- pomiary AFM oraz TEM wskazują, iż dimery o parzystej liczbie atomów węgla tworzą struktury helikalne, natomiast w przypadku dimerów o nieparzystej liczbie atomów węgla w łączniku obserwujemy jedynie strukturę warstwową. Wynik ten jest o tyle zaskakujący, iż dotychczasowe doniesienia literaturowe [Zep i inn., 2013] wskazywały na efekt odwrotny. Do dalszych badań nad metodą uzyskiwania helikalnych układów nanocząstek wykorzystaliśmy dimer z łącznikiem złożonym z 12 atomów węgla (Rysunek 6a).

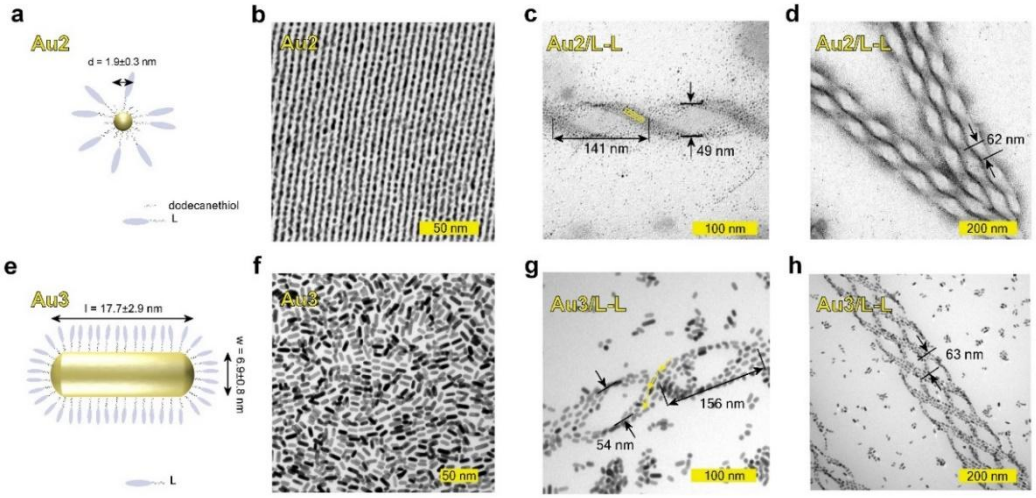
Kolejnym krokiem w naszych badaniach było przygotowanie sferycznych nanocząstek złota pokrytych ligandem o strukturze możliwie zbliżonej do struktury używanej matrycy organicznej (proszę zwrócić uwagę, iż struktura ligandu znajdującego się na powierzchni nanocząstek to niemalże „połowa dimera" zakończona grupą merkaptonową w celu umożliwienia przyłączenia ligandu do powierzchni nanocząstki, Rysunek 6b). W ten sposób uzyskaliśmy kompatybilność chemiczną pomiędzy helikalną matrycą, a pokryciem powierzchni nanocząstek. To właśnie ona jest kluczowym elementem pozwalającym na wprowadzenie nanocząstek na powierzchnię helis tworzoną przez związki organiczne (jak później udowodniliśmy nanocząstki pokryte prostymi ligandami alkilowymi lub ligandami mezogenicznymi o odmiennej strukturze nie tworzą układów helikalnych z dimerem bądź też ich jakość jest znacznie gorsza). Połączenie obu komponentów, stopienie ich (dopiero pełne stopienie umożliwia całkowite wymieszanie nanocząstek z matrycą, co umożliwia ich krystalizacje w układy helikalne, Rysunek 6c) pozwoliło na uzyskanie pierwszych układów, w których nanocząstki ulegają samoorganizacji w struktury helikalne. Kolejne badania polegały na określeniu optymalnych parametrów koniecznych do poprawy jakości materiału (stosunek molowy między matrycą i nanocząstkami, warunki krystalizacji) oraz serii badań pozwalających na wyznaczenie dokładnych parametrów strukturalnych uzyskanego materiału (pomiary TEM oraz AFM, Rysunek 6d).



Rysunek 6. Samoorganizacja sferycznych nanocząstek złota w układy helikalne. (a) Struktura dimeru użytego jako matryca helikalna; (b) model pokrycia powierzchni nanocząstki ligandami ciekłokrystalicznymi o strukturze zbliżonej do matrycy; (c) model przedstawiający warunki przygotowania finalnego materiału; (d) zdjęcie TEM przedstawiające samoorganizację nanocząstek w układy helikalne

Źródło [Bagiński i inn., 2020].

Wykorzystując opracowaną dla sferycznych nanocząstek złota o średnicy 4 nm metodę postanowiliśmy w analogiczny sposób przygotować materiały dla innych typów nanocząstek o odmiennej morfologii- mniejszych sferycznych nanocząstek złota (o średnicy około 2 nm) oraz większych nanorodów (o długości 18 nm oraz szerokości 7 nm). Wprowadzając oba typy nanocząstek na helisy udowodniliśmy uniwersalność opracowanej metody w kontekście możliwości uzyskiwania helis wykonanych z różnego typu nanocząstek (Rysunek 7).



Rysunek 7. Uniwersalność opracowanej metody. (a,e) Modele użytych nanocząstek; (b,f) zdjęcia TEM nanocząstek pokrytych ligandem ciekłokrystalicznym; (c,d,g,h) zdjęcia TEM nanocząstek ułożonych na helisach
Źródło [Bagiński i inn., 2020].

4. Podsumowanie

Uzyskane przez nas rezultaty potwierdzają szerokie możliwości zastosowania związków ciekłokrystalicznych do uzyskiwania dynamicznie kontrolowanej samoorganizacji nanocząstek.

Użycie tych związków jako ligandów powierzchniowych umożliwia kontrolę przestrzennego ułożenia nanocząstek m.in. za pomocą zmian temperatury. Obserwowanym zmianom strukturalnym odpowiadają zmiany położenia pasma absorpcji światła z zakresu UV-VIS. Na szczególne zainteresowanie zasługują pod tym względem ligandy zawierające w swojej strukturze terminalne łańcuchy semifluorowane. Umożliwiają one uzyskanie materiału o niskich temperaturach przejść fazowych co gwarantuje wysoką stabilność materiału, a obserwowanym zmianom struktury materiału towarzyszy znaczna odpowiedź optyczna.

Szerokie perspektywy w kontekście uzyskiwania nanomateriałów o zaawansowanej, hierarchicznej budowie otwiera metoda polegająca na dopowaniu hybrydowych nanocząstek do odpowiednio dobranych matryc organicznych. W przypadku wykorzystania jako matrycy dimerów tworzących helikalne fazy B4 (przy zapewnieniu odpowiedniej kompatybilności chemicznej matrycy i ligandów znajdujących się na powierzchni nanocząstek) można dzięki tej metodzie uzyskiwać helisy obsadzone nanocząstkami. Co ważne metoda ta cechuje się

uniwersalnością- układy helikalne mogą być tworzone przez nanocząstki o zróżnicowanej morfologii.

Bibliografia:

1. Bagiński M., Tupikowska M., Gonzales-Rubio G., Wójcik M., Lewandowski W. (2020). Shapng Liquid Crystals with Gold Nanoparticles: helical Assemblies with Tunable and Hierarchical Structures Via Thin-Film Cooperative Interactions.. Advanced Materials, 32, 1904581.
2. Bagiński M., Tomczyk E., Vetter A., Suryadharma R., Rockstuhl C., Lewandowski W. (2018). Achieving Highly Stable, Reversibly Reconfigurable Plasmonic Nanocrystal Superlattices through the Use of Semifluorinated Surface Ligands. Chemistry of Materials, 30, 8201-8210.
3. Bian T., Klajn R., Chu. Z. (2019). The Many Ways to Assemble Nanoparticles Using Light. Advanced Materials, 31, 1905866.
4. Chen Y., Wang X.(2008). Novel Phase-Transfer Preparation of Monodisperse Silver and Gold Nanoparticles at Room Temperature. Materials Letters, 62, 2215–2218.
5. Chen Y., Yoon Y., Pang X., He Y., Jung J., Feng C., Zhang G., Lin Z. (2016). Precisely Size-Tunable Monodisperse Hairy Plasmonic Nanoparticles via Amphiphilic Star-Like Block Copolymers. Small, 12, 6714-6723.
6. Cseh L., Mehl G. (2006). The Design and Investigation of Room Temperature Thermotropic Nematic Gold Nanoparticles. Journal of American Chemical Society, 128, 13376-13377.
7. Lee K., Takezoe H., Araoka F. (2017). Chiral Superstructure Mesophases of Achiral Bent-Shaped Molecules- Hierarchical Chirality Amplification and Physical Properties. Advanced Materials,29 (25), 1602737.
8. Lewandowski W., Fruhnert M., Mieczkowski J., Rockstuhl C., Górecka E. Dynamically self-assembled silver nanoparticles as thermally tunable metamaterial. (2015). Nature Communications, 6, 6590.
9. Lin H., Lee S., Sun L., Spellings M., Engel M., Glotzer S., Mirkin C. (2017). Clathrate colloidal crystals. Science, 355, 931-935.
10. Liu Q., Yuan Y., Smalyukh I. (2014). Electrically and Optically Tunable Plasmonic Guest-Host Liquid Crystals with Long-Range Ordered Nanoparticles. Nano Letters,14, 4071-4077.
11. Mang X., Zeng X., Tang B., Liu F., Cseh L., Ungar G., Mehl G. (2012). Control of anisotropic self-assembly og gold nanoparticles coated with mesogens. Journal of Materials Chemistry, 22, 11101-11106.
12. Mayer M., Tebbe M., Kuttner C., Schnepf M., Fery A. (2016). Template-assisted colloidal self-assembly of macroscopic magnetic metasurfaces. Faraday Discuss, 191, 159-176.
13. Sacanna S., Korpics M., Rodriguez K., Colon-Melendez L., Pine D., Yi. G. (2013). Shaping colloids for self-assembly. Nature Communications, 4, 1688.
14. San K., Shon S. (2018). Synthesis of Alkanethiolate-Capped Metal nanoparticles Using Alkyl Thiosulfate Ligand Precursors: A Method to Generate Promising Reagents for Selective Catalysis. Nanomaterials, 8 (5), 346.

15. Sánchez-Iglesias, A., Grzelczak, M., Altantzis, T., Goris B., Perez-Juste P., Bals S., Van Tendeloo G., Donaldson S., Chmelka B., Israelachvili J., Liz-Marzán L. (2012). Hydrophobic Interactions Modulate Self-Assembly of nanoparticles. ACS Nano, 6, 12, 11059-11065.
16. Wang J., Jin M., Gong Y., Li H.,Wu S., Zhang Z., Zhou G., Shui L., Eijkel J., Van Der Berg A. (2017). Continous fabrication of microcapsules with controllable metal covered nanoparticle arrays using droplet microfluidics for localized surface plasmon resonance. Lab on a Chip, 17, 1970-1979.
17. Zep A., Wójcik M., Lewandowski W., Sitkowska K., Promiński A., Mieczkowski J., Pociecha D., Górecka E. (2014). Phototunable Liquid-Crystalline Phases Made of Nanopraticles. Angewandte Chemie International Edition, 53, 13725-13728. [18] Zep A., Salamonczyk M., Vaupotic N, Pociecha D., Górecka E. (2013). Physical gels made of liquid crystalline B4 phase. Chemical Communications, 49, 3119-3121.

23. WYKORZYSTANIE BAKTERII PROBIOTYCZNYCH W PROCESIE PRODUKCJI ŚMIETANY

Jakub Urban[1], Kamil Lutostański[2]

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Wydział Hodowli, Bioinżynierii i Ochrony Zwierząt
[1]Koło Naukowe Hodowców Zwierząt Gospodarskich
ul. Jana Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa
Email: jakub.urban.student@interia.pl

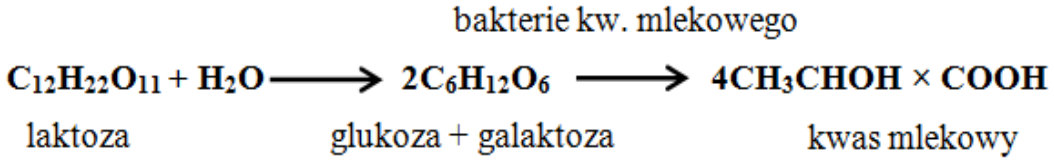
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Wydział Ogrodnictwa i Biotechnologii
[2]Pracownia Organizacji i Ekonomiki Ogrodnictwa
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa
Email: kamillutostanski@gmail.com

Streszczenie: Śmietana jest produktem, który znalazł szerokie zastosowanie w gastronomi. Jest ona jednym z najważniejszych produktów pochodzenia odzwierzęcego produkowanego z mleka poddanego procesowi fermentacji mlekowej. Proces ten jest przeprowadzany poprzez bakterie kwasu mlekowego. Prócz wyżej wymienionej właściwości, niektóre z tych bakterii należą do grupy probiotyków. Probiotyki to żywe kultury drobnoustrojów, które przynoszą korzystne skutki dla zdrowia konsumenta m.in. stymulują układ odpornościowy, regulują przemianę materii oraz regulują pH układu pokarmowego.

Kluczowe słowa: śmietana, probiotyki, wymagania jakościowe, wymagania mikrobiologiczne

1. Wstęp

Śmietana jest jednym z najważniejszych produktów spożywczych pochodzenia odzwierzęcego. Powstaje z mleka poddanego procesowi fermentacji mlekowej (schemat 1). Znalazła ona szerokie zastosowanie w gastronomii między innymi do produkcji deserów, koktajli, kremów, sosów itd.



Schemat 1. Równanie chemiczne przebiegu fermentacji mlekowej
Źródło: opracowanie własne wg Czech 2016.

2. Definicja spożywcza śmietany

Kodeks żywności (Codex Standard for Cream and Prepared Creams, Codex Stan 288-1976 z 2010 r.) definiuje śmietanę jako produkt mleczny otrzymywany w wyniku fermentacji śmietanki, śmietanki regenerowanej lub rekombinowanej, odpowiednimi mikroorganizmami, co powoduje obniżenie pH z lub bez efektu koagulacji. W przypadku, gdy zawartość specyficznych mikroorganizmów jest wskazywana na opakowaniu lub w inny sposób np. oświadczeniem, mikroflora techniczna musi być obecna, aktywna, żywa i liczna w produkcie przez cały czas deklarowanej minimalnej trwałości. Jeśli produkt jest poddawany obróbce cieplnej po fermentacji jest wymóg obecności żywych mikroorganizmów w śmietanie. Kodeks żywnościowy dopuszcza do stosowania do śmietany również dodatek podpuszczki lub innych enzymów koagulacyjnych, poprawiających strukturę produktu (bez konieczności przeprowadzania koagulacji enzymatycznej). Śmietana powinna mieć konsystencję jednolitą i jednorodną, gęstą, bez wydzielającej się serwatki, smak i zapach zaś czysty, lekko orzechowy, kwaskowaty. W odpowiednich warunkach przechowywania (zwykle zalecana jest temp. poniżej 10°C) cechy te powinny wykazywać stabilność (Zaręba i Ziarno 2017).

Zakwaszona kwaśna śmietana powstaje w wyniku zakwaszenia śmietany pasteryzowanej bezpiecznymi i odpowiednimi substancjami zakwaszającymi, z dodatkiem kwasu mlekowego wytwarzającego bakterie lub bez dodatku tego kwasu. Zakwaszona kwaśna śmietana zawiera nie mniej niż 18% tłuszczu mleka; z wyjątkiem przypadków, gdy produkt cechuje się dodatkiem odżywczych substancji słodzących lub dużą ilością składników aromatyzujących, masa tłuszczu mleka nie jest mniejsza niż 18% pozostałości otrzymanej przez odjęcie tych opcjonalnych składników od masy produktu; ale w żadnym z przypadków produkt nie zawiera mniej niż 14,4% tłuszczu mleka. Całkowita zawartość kwasów w zakwaszonej kwaśnej śmietanie wynosi co najmniej 0,5%, obliczanej w postaci kwasu mlekowego (Kodeks Regulacji Federalnych 2008).

3. Żywe kultury bakterii kwasu mlekowego

Najczęściej wykorzystywane w procesie fermentacji mlekowej żywe kultury bakterii kwasu mlekowego (fot. 1) to:

- *Lactococcus lactis* subsp. *lactis,*
- *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris,*
- *Lactococcus lactis* subsp. *lactis biovar. diacetilactis,*
- *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *cremoris.*



Fotografia 1. Bakterie kwasu mlekowego na podłożu Uri-Coulor (autor: J. Urban)

Dodatkowo wyróżnia się:

- śmietanę jogurtową – to śmietana o mikroflorze, która charakterystyczna jest dla jogurtów,
- śmietanę poddaną obróbce cieplnej – śmietana poddana obróbce cieplnej, co najmniej termizacji, po przeprowadzeniu procesu fermentacji,
- śmietankę zakwaszoną – śmietanka poddana zakwaszeniu kwasami i/lub regulatorami kwasowości w celu obniżenia pH i/lub koagulacji.

Najczęściej na polskim rynku konsument ma do wyboru śmietany o zwartości: 9, 12 i 18 procent tłuszczu oraz kwasowości potencjalnej do 20-30^{o}SH (Zaręba i Ziarno, 2017).

4. Cykl produkcji śmietany

Cykl produkcji śmietany obejmuje następujące etapy:

1. dobór odpowiedniego surowca mleczarskiego, a następnie wydzielenie z niego tłuszczu w postaci śmietanki,
2. standaryzacja zawartości tłuszczu,
3. homogenizacja śmietanki,
4. pasteryzacja wysoka,
5. odgazowanie,
6. dodatek kultury bakterii mlekowych,
7. poddanie fermentacji i rozlew do opakowań lub ewentualnie rozlew do opakowań i następnie poddanie fermentacji (Zaręba i Ziarno, 2017).

5. Dodatki stosowane w produkcji śmietany

Zgodnie z załącznikiem I do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 dotyczącą dodatków do żywności wyróżniamy kategorie 01, która stanowi produkty mleczne i ich analogi. Najważniejszą w tej grupie ze względu na aspekt produkcji jest kategoria:

- *01.6.2. Fermentowane produkty śmietanowe i ich substytuty zawierające żywe kultury bakterii, bez dodatków smakowych i środków aromatyzujących, o zawartości tłuszczu poniżej 20% - do kategorii tej zaliczane są śmietany klasyczne, jogurtowe oraz wyroby śmietanopodobne.*

Do wyżej wymienionej kategorii prawo żywnościowe UE dopuszcza do zastosowania bardzo dużą grupę substancji stabilizujących i zagęszczających. Według załącznika II do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego oraz Rady (WE) nr 1333/2008 wyróżnione zostały przede wszystkim:

- agar,
- kargen,
- mączka chleba świętojańskiego,
- guma guar,
- acetylowana skrobia utleniona - wszystkie na poziomie *quantum satis*,
- guma ksantanowa,
- pektyny,
- celuloza,
- karbkosymetyloceluloza (cmc),
- mono- i diglicerole kwasów tłuszczowych,
- skrobia utleniona,
- skrobia acetylenow,
- acetylowany dypinian diskrobiowy,
- hydroksypropyloskrobia,
- hydroksopropylofosforan diskrobiowy,
- sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego.

6. Skład śmietany

Śmietana to bardzo dobre źródło:

- dobrze przyswajalnych tłuszczów (9–36% w śmietanie), zemulgowanych, zbudowanych głównie z kwasów tłuszczowych o krótkich łańcuchach węglowych,
- skoncentrowanego cholesterolu (185–340 mg %),
- znacznej ilości witaminy A i mniejszej witaminy D,
- niewielkiej ilości laktozy, wapnia oraz witamin z grupy B (Ostachowska-Gąsior, 2008).

Tabela 1. Zawartość składników odżywczych w 100 g śmietany

Wartość odżywcza w 100 g śmietany	
Białko	2,44 g
Tłuszcz	19,35 g
Kw. tłuszczowe nasycone	10,14 g
Cholesterol	59,00 g
Węglowodany	4,63 g
Wapń	101,0 mg
Sód	31,0 mg
Fosfor	76,0 mg

Potas	125 mg
Magnez	10 mg
Cynk	0,33 mg
Żelazo	0,07 mg
Witamina C	0,9 mg
Witamina A	124,0 µg
Witamina K	1,5 µg
Witamina E	0,38 mg
Witamina B1	0,020 mg
Witamina B2	0,168 mg
Witamina B12	0,21 µg
Witamina B6	0,041 mg
Kw. pantotenowy	0,472 mg

Źródło: opracowanie własne wg Masna 2019.

7. Ocena organoleptyczna śmietany

Ocena organoleptyczna – jest to jedno z podstawowych badań wykonywanych podczas oceny jakości produktu. Pomiar następuje przy użyciu zmysłów:

- wzroku – barwa, nasycenie barwy,
- węchu – zapach, wonność, aromat, bukiet,
- dotyku – konsystencja, twardość, tekstura,
- smaku – kwaśny, słodki, słony, gorzki (Polska Norma PN-A-86050:2002).

Osoba przeprowadzająca ocenę nie musi odznaczać się specjalnymi kompetencjami a warunki i metody mogą być niestandardowe. Uzyskany wynik jest subiektywny i warunkowo powtarzalny.

Tabela 2. Wymagania jakościowe dla śmietany

Cecha	Opis
Wygląd	Płyn jednorodny, bez kłaczków ściętego sernika, bez podstoju serwatki, w przypadku śmietany niehomogenizowanej dopuszcza się lekki podstój tłuszczu na powierzchni.
Smak	Lekko kwaśny, lekki posmak pasteryzacji. Bez wyczuwalnych obcych smaków.
Zapach	Czysty, lekki zapach pasteryzacji, bez obcych zapachów.
Konsystencja	Płynna, gęstwa, jednolita w całej masie; homogenizowana – zawiesista, dla śmietany o zawartości 9% i 12% tłuszczu dopuszcza się brak zawiesistości.
Barwa	Jednolita, jasnokremowym do kremowego.
Cechy dyskwalifikujące	Objawy psucia, zjełczenia, wystąpienie rozwarstwienia, zmiana zabarwienia.

Źródło: opracowanie własne wg Polskiej Normy PN-A-86050:2002.

Podstawowe kryteria dla śmietany:

- „Kryterium mikrobiologiczne" oznacza wymaganie pozwalające na akceptację produktu, partii środków spożywczych lub procesu na podstawie braku, obecności lub

liczby mikroorganizmów i/lub ilości ich toksyn lub metabolitów w jednostce masy, objętości, na powierzchni lub partii.

- „Kryterium bezpieczeństwa żywności" oznacza wymaganie określające akceptację produktu lub partii środków spożywczych, stosowane dla produktów wprowadzanych na rynek .
- „Kryterium higieny procesu" oznacza wymaganie pozwalające na akceptację funkcjonującego procesu produkcji. Kryterium tego nie stosuje się do produktów wprowadzanych na rynek. Kryterium to określa wskaźnikową wartość zanieczyszczenia, po przekroczeniu której konieczne są działania naprawcze w celu utrzymania higieny procesu na poziomie zgodnym z prawem żywnościowym (Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2073/2005).

Tabela 3. Wymagania mikrobiologiczne dla śmietany

Produkt mleczny	**Mikro-organizmy**	**Plan pobierania próbek**		**Limity**		**Metoda badania referencyjna**	**Etap stosowania kryterium**
		n	**c**	**m**	**M**		
W zakresie kryteriów bezpieczeństwa żywności							
Śmietana wyprodukowana z mleka surowego lub mleka poddanego obróbce termicznej w temperaturze niższej niż pasteryzacja	*Salmonella*	5	0	nieobecne w 25 g		EN/ISO6579	Produkt wprowadzo-ny do obrotu w ciągu okresu przydatności
W zakresie kryteriów higieny procesu							
Śmietana wyprodukowana z mleka surowego lub mleka poddanego obróbce termicznej w temperaturze niższej niż pasteryzacja	*E.coli*	5	2	10 jtk/g	100 jtk/g	ISO 16649-1 lub 2	Koniec procesu produkcji

n- liczba próbek; c- liczba próbek, o wartościach wyższych od m lub mieszczących się między m a M.
m, M- limity mikrobiologiczne: dopuszczalne (≤ m), na granicy dopuszczalności (> m i < M) niedopuszczalne (> M).
Źródło: opracowanie własne wg Rozporządzenia Komisji (WE) nr 2073/2005.

8. Mikroorganizmy wykorzystywane do produkcji śmietany

Charakterystyka rodzajowa mikroorganizmów wykorzystywanych w procesie produkcji śmietany:

- ***Lactococcus*** – to wydłużone, owalne komórki (0,5-1,0 μm), nie wykazują zdolności poruszania się, względne beztlenowce. Posiadają zdolność wzrostu w temperaturze 10^{o}C; fermentacja cukrów następuje w drodze homofermentacji. Wykorzystywane w przetwórstwie produktów mlecznych: *Lactococcus lactis subsp. lactis* oraz *subsp. cremoris* są elementami mikroflory mleka surowego.

- ***Leuconostoc*** – to Gram-dodatnie ziarniaki, nie wykazujące zdolności ruchu, należą do grupy względnych beztlenowców; fermentacja cukrów następuje w drodze heterofermentacji. Niektóre gatunki odpowiedzialne są za psucie żywności.
- ***Lactobacillus* –** to Gram-dodatnie laseczki różniące się kształtem i długością, nie wytwarzające endospor; większość gatunków nie wykazuje zdolności do ruchu, należą do psychotrofów i mezofili. Ze względu na możliwość przeprowadzania homo- i heterofermentacji występuje u nich podział na dwie grupy.
- ***Streptococcus*** – to Gram-dodatnie ziarniaki o średnicy ok. 1 μm, względne beztlenowce. W rodzaju tym występują gatunki będące patogenami dla ludzi i zwierząt (*S. pyogenes)* oraz gatunki wykorzystywane w przetwórstwie żywności np. *S. termophilus* (bierze udział w procesje fermentacji).
- ***Bifidobacterium*** – to beztlenowe, nie wykazujące zdolności ruchu, mezofilne pałeczki o różnych kształtach. Odpowiadają za rozkład węglowodorów do octanów i mleczanów. Gatunki takie jak: *Bifidobacterium bifidum* oraz *B. adolescent* wykorzystywane są jako probiotyki. Są naturalnym elementem mikroflory jelita grubego ludzi i zwierząt (Molenda 2010).

9. Właściwości probiotyczne mikroorganizmów wykorzystywanych w procesie produkcji śmietany

Probiotyki to żywe kultury mikroorganizmów, które wprowadzone w odpowiednich ilościach do organizmu człowieka lub zwierzęcia przynoszą dla niego pozytywne skutki. Aby móc zakwalifikować dany mikroorganizm do grupy probiotyków musi on spełniać określone wymagania, tj.:

1. musi naturalnie występować w przewodzie pokarmowym człowieka lub zwierzęcia,
2. musi wykazywać brak powiązania z chorobami infekcyjnymi serca i przewodu pokarmowego,
3. musi być całkowicie bezpieczny dla zdrowia,
4. nie może posiadać genów warunkujących odporności na antybiotyki,
5. musi być izolowany z przewodu pokarmowego zdrowych osobników,
6. musi być dokładnie zidentyfikowany diagnostycznie,
7. musi wykazywać brak zdolności rozszczepiania soli kwasów żółciowych (Gajewska i Błaszczyk 2010).

Aby bakterie probiotyczne mogły spełniać swoje zasadnicze funkcje, powinny charakteryzować się:

- wysoką przeżywalnością w przewodzie pokarmowym człowieka (odporność na niskie pH soku żołądkowego),
- aktywnością w stosunku do szkodliwych patogenów,
- zdolnością kolonizacji przewodu pokarmowego,
- odpornością na związki wytwarzane przez rodzimą mikroflorę jelit i konkurencyjność w stosunku do niej,
- immunomodulacją,
- dodatkowo ich obecność w organizmie powinna pozytywnie wpływać na zdrowie człowieka (Gajewska i Błaszczak 2012).

Tabela 4. Mikroorganizmy probiotyczne wykorzystywane w procesie fermentacji mlekowej

Grupa mikroorganizmów	Gatunek
Gatunki z rodzaju *Lactobacillus*	*L. acidophilus, L. amylovorus, L. casei, L. crispatus, L. delbrueckii subsp. bulgaricus, L. gallinarum, L. gasseri, L. johnsonii, L. paracasei, L. plantarum, L. reuteri, L. rhamnosus,*
Gatunki z rodzaju *Bifidobacterium*	*Bifidobacterium spp.*
Inne bakterie fermentacji mlekowej	*L. mesenteroides subsp. cremoris, S. salivarius subsp. termophilus, L. lactis subsp. lactis,*

Źródło: opracowanie własne wg Deficińskiej i wsp. 2000.

10. Pozytywny wpływ probiotyków na organizm człowieka

Słowo probiotyk pochodzi z języka greckiego „pro bios", co znaczy „dla życia". Aktualnie obowiązującą definicją jest ta przedstawiona przez Organizację Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) oraz Światową Organizację Zdrowia (WHO) w 2002 roku: „*probiotyki to żywe drobnoustroje, które podane w odpowiedniej ilości wywierają korzystny wpływ na zdrowie gospodarza*".

Według Nowaka i wsp. (2010) jako probiotyki wykorzystuje się najczęściej bakterie z rodzajów *Lactobacillus* i *Bifidobacterium*, ale stosuje się także drożdże *Saccharomyces cerevisiae* ssp. *boulardii* oraz niektóre gatunki *Escherichia* oraz *Bacillus*. Wykorzystanie wiedzy na temat zespołów mikrobiocenozy przewodu pokarmowego i korzystnego działania bakterii probiotycznych nabiera coraz większego znaczenia w uprzemysłowionym świecie wobec szerzących się tzw. chorób cywilizacyjnych i starzenia się społeczeństwa. Spożywanie coraz większej ilości żywności wstępnie przygotowanej (tzw. fast food), zawierającej często zbyt dużo tłuszczu, a za mało warzyw, jest również czynnikiem który negatywnie modyfikuje skład mikroorganizmów jelitowych człowieka. Nie ma już w tej chwili wątpliwości, że zespoły mikroorganizmów jelitowych i ich pożądana modyfikacja z wykorzystaniem pokarmów naturalnych (kapusta kwaszona, ogórki kwaszone, napoje mleczne fermentowane, śmietany tradycyjne) preparatów suplementacyjnych i produktów probiotycznych może chronić przed schorzeniami jelitowymi oraz wpływać na ogólną poprawę zdrowia ludzi (Kliś i wsp. 2012).

Wpływ probiotyków na organizm człowieka:

- poprawiają motorykę przewodu pokarmowego oraz sekrecję soków trawiennych,
- stymulują układ odpornościowy
- regulują pH układu pokarmowego oraz przemianę materii,
- maja działanie osłonowe, antyseptyczne i antyoksydacyjne,
- modyfikują mikroflorę przewodu pokarmowego,
- stymulują sekrecję śluzu jelitowego,
- wpływają ograniczająco na populację bakterii z takich grup jak *Escherichia, Salmonella, Streptococcus, Staphylococcus, Pseudomonas,* czy *Clostridium.*

Pozytywnej roli pro-, pre- i syn- biotyków trudno zaprzeczyć, natomiast ważne jest udokumentowanie wyselekcjonowanej liczby drobnoustrojów probiotycznych, bo pozytywne działanie może być wywierane tylko wtedy, gdy produkt zawiera odpowiednio dużą liczbę

specyficznych bakterii (Deficińska i wsp. 2000). Dodatek probiotyków i/lub prebiotyków do diety żywionych sztucznie niemowląt wpływa na modyfikację ekosystemu jelitowego oraz stanu zdrowia dzieci. Probiotyki i prebiotyki wywierają wielokierunkowy korzystny wpływ na organizm zarówno profilaktycznie, jak i lecznicze (Ignaś i wsp. 2008).

Asortyment produktów probiotycznych na rynku spożywczym i farmaceutycznym jest szybko poszerzany dzięki promowaniu ich korzystnego wpływu na zdrowie człowieka (Nowak i wsp., 2010). Jak podają Cichy i wsp. (2010) w probiotykach znajduje się wielki potencjał, co powinno zachęcać do dalszych intensywnych badań. Być może dobroczynne bakterie okażą się skuteczne w leczeniu chorób, których klasyczna medycyna nie jest w stanie pokonać.

Odpowiednie spożycie takich składników pokarmowych jak polifenole roślinne, karotenoidy, błonnik pokarmowy, selen, wapń, witaminy (D, E, C, A), wielonienasycone kwasy tłuszczowe n-3, probiotyki i prebiotyki może odegrać ważną rolę w profilaktyce wielu chorób nowotworowych (Zalega i wsp. 2013). Według Werfela (2009) niektóre szczepy probiotyczne były również badane w kierunku zapobiegania atopowemu zapaleniu skóry, reumatoidalnemu zapaleniu stawów oraz marskości wątroby.

Bibliografia:

1. Cichy W., Gałecka M., Szachta P., 2010: Probiotyki jako alternatywne rozwiązanie i wsparcie terapii tradycyjnych. Twoje zdrowie 6, 22-25.
2. Codex Standard for Cream and Prepared Creams, Codex Stan 288-1976, 2010.
3. Czech F., 2016: Fermentacja i jej skutki, 5-16.
4. Defecińska A., Libudzisz Z., 2000: Bakterie fermentacji mlekowej- wpływ na funkcje życiowe człowieka. Przegląd Mleczarski 08, 247-251
5. FAO/WHO, 2001: Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria. Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation on Evaluation of Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food Including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria.
6. Gajewska J., Błaszczyk M., 2012: Probiotyczne bakterie fermentacji mlekowej (LAB), Postępy Mikrobiologii 51, 1, 55-65.
7. Ignaś I., Piątkowska P., Cichy W., 2008: Probiotyki i prebiotyki w żywieniu i leczeniu dzieci. Pediatria Polska 83, 68-75.
8. Kliś P., Kuczyńska B., Puppel K., 2012: Rola i wykorzystanie bakterii pro biotycznych w przemyśle mleczarskim. Przegląd Mleczarski 9, 8-12.
9. Kodeks Regulacji Federalnych, 2008: Żywność i leki, część 131 – Mleko i śmietana. Podrozdział A – Postanowienia ogólne.
10. Krajewska-Kamińska, E., Śmietana, Z., Bohdziewicz, K., 2007: Bakterie probiotyczne w produkcji żywności. Przemysł Spożywczy 61, 5, 36-41.
11. Masna M., 2019: Śmietana - właściwości, rodzaje, skład. Poradnik Zdrowie, 24-26.
12. Molenda J., 2010: Mikrobiologia żywności pochodzenia zwierzęcego. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. 21-23, 27.
13. Nowak A., Śliżewska K., Libudzisz Z., 2010: Probiotyki-historia i mechanizmy działania. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 71, 5-19.

14. Nowak A., Śliżewska K., Libudzisz Z., Socha J,. 2010: Probiotyki-efekty zdrowotne. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 4, 71, 20-36.
15. Ostachowska-Gąsior A., 2008: Produkty spożywcze jako źródło składników odżywczych. Wybrane problemy higieny i ekologii człowieka, 267-274.
16. Polska Norma PN-A-86050:2002. Mleko i przetwory mleczne. Śmietana i śmietanka.
17. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2073/2005 z dnia 15 listopada 2005 r. w sprawie kryteriów mikrobiologicznych dotyczących środków spożywczych.
18. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności
19. Werfel T., 2009: Inside-Out. Probiotics and atopic dermatitis. Hautarzt 60, 802-808.
20. Ziarno M. Zaręba D., 2017: Śmietana: Poznajemy dobrą śmietanę. Forum Mleczarskie Handel 3, 82.
21. Ziarno M., Makowska M., 2008: Przeżywalność mikroflory technicznej w śmietanie jogurtowej przechowywanej w warunkach chłodniczych. Medycyna Weterynaryjna 64, 4A, 461-464.

24. NIETYPOWE TWORZENIE WIĄZAŃ KOORDYNACYJNYCH W WYNIKU DOSTARCZENIA PARY ELEKTRONOWEJ PRZEZ ATOMY METALI ZIEM ALKALICZNYCH DO BH_3, ALH_3 I GAH_3

Dawid Faron
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63, 80 – 308 Gdańsk
Email: dawid.faron@phdstud.ug.edu.pl

1. Wstęp

Korzystając z metod struktury elektronowej ab initio zbadano naturę wiązania, powstającego w wyniku oddania pary elektronowej ns^2 przez atom ziem alkalicznych (Mg lub Ca) do wolnego orbitalu n'p atomu z grupy 13 BH_3, AlH_3 i GaH_3. Ponadto zbadano również układy w których nadmiar elektronu jest przyłączany, tworząc odpowiednie aniony molekularne. Chociaż geometrie $MgBH_3$, $MgAlH_3$, $MgGaH_3$ i $CaBH_3$ są takie same, jak można by oczekiwać dla cząsteczek związanych koordynacyjnie, stwierdzono, że $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ mają bardzo nietypowe geometrie, ponieważ ich wiązania Al-H lub Ga-H są skierowane w kierunku atom Ca, a nie przeciwnie, jak ma to miejsce w innych badanych związkach. Stąd jako źródło tych niezwykłych geometrii zasugerowano wewnętrzne przyciąganie elektrostatyczne Coulomba, między częściowo naładowanym dodatnio centrum Ca i częściowo naładowanym ujemnie centrum H.

Innym nowym odkryciem jest fakt, że powinowactwa elektronowe (EA) wszystkich sześciu rodzajów M'-MH_3 mieszczą się w zakresie 0,7 do 1,0 eV, co sugeruje jonowe struktury elektronowe obojętnych związków, mimo że częściowe ładunki w centrach ziem alkalicznych wynoszą zaledwie 0,3 jednostki atomowej. Częściowy ładunek dodatni na atomach metali ziem alkalicznych w połączeniu ze znacznymi powinowactwami elektronowymi grup BH_3, AlH_3 oraz GaH_3 (wtedy gdy są zniekształcone z geometrii płaskiej) są głównymi przyczynami dużych (EA).

Pierwiastki z grupy 13 układu okresowego zawierające B, Al., Ga, In, Tl tworzą z wodorem wiele związków. W szczególności bor jest zdolny do tworzenia różnych wodorków takich jak diborany ($B2H_6$) czy dekaborany ($B_{10}H_{14}$). Znowu glin i gal tworzą mniej stabilne wodorki takie jak: alan (AlH_3), polimery (AlH_3)n, galan (GaH_3) czy digalan (Ga_2H_6), podczas gdy wodorki indu i talu znane są głównie jako fragmenty kompleksów. Niektóre wodorki boru, glinu i galu zwróciły swoją uwagę głównie ze względu na ich przydatność w syntezie i chemii materiałów np. Boran (BH_3) jest związkiem pośrednim w pirolizie diboranu prowadzącym do wyższych boranów [Greenwood i Earnshaw, 1997] a wodorki boru są stosowane jako komponenty w klasycznych i wtórnych bateriach oraz nowatorskich ładowalnych systemach magazynowania [Zhang 2008; Liu 2009; Li 2011]. Alan (AlH_3) odgrywa rolę czynnika redukującego w syntezie organicznej (jako selektywny reduktor wielu grup funkcyjnych [Brown i Krishnamurthy 1979] oraz jako dodatek do paliwa rakietowego [Calabro, 2011].

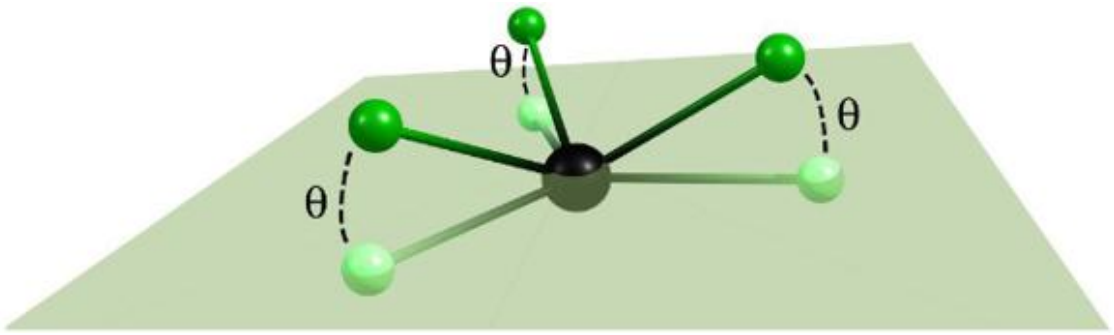
2. Materiały i Metody

Struktury równowagowe oraz odpowiadające im częstotliwości drgań harmonicznych dla MBH_3, $MAlH_3$ i $MGaH_3$ (M = Mg, Ca) zostały wyznaczone przy użyciu metody (CCSD) [Bartlett 1978; Cížek 1969; Purvis III 1982] z wykorzystaniem zestawu baz aug-cc-pVTZ dla Mg, B, Al, Ga i H [30] oraz aug-cc-pVTZ-PP dla Ca [Hill i Peterson, 2017]. Natomiast energie elektronowe badanych układów zostały wyznaczone przez udokładnienie, stosując metodę (CCSD(T)) [Bartlett 1978; Cížek 1969; Purvis III 1982] w tym samym zestawie baz. Częstotliwości drgań harmonicznych dla wszystkich rozważanych układów były rzeczywiste.

Kolejne wertykalne energie odrywania elektronów obliczono odejmując energię anionu od energii neutralnej z wykorzystaniem energii CCSD (T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP z zastosowaniem metody OVGF, z zewnętrzną walencyjną funkcją Greena [Simons 1971; Zakrzewski 1996]. W wyniku tego, że przybliżenie OVGF dla jonizacji walencyjnej obowiązuje wtedy gdy siły pola (PS) są większe niż 0,80-0,85, sprawdzono wartości (PS), z których najmniejsza wyniosła 0,905 - uzasadniając użycie metody OVGF. Znowu częściowe ładunki atomowe oszacowano z wykorzystaniem schematu analizy (NBO) [Carpenter 1988; Foster 1980; Reed 1983] używając metody CCSD, a wszystkie obliczenia przeprowadzono przy użyciu pakietu GAUSSIAN16 (Rev. C.01) [Frisch i in. 2016].

3. Wyniki

Omawiając struktury równowagowe obojętnych układów oraz ich anionów M'-MH_3 (M '= Mg lub Ca; M = B, Al, Ga) posłużono się kątem θ (zdefiniowany na rysunku 1) opisującego deformacje fragmentu MX_3 od płaszczyzny. Dodatnie wartości θ informują o kierunku, w których trzy wiązania M-H są skierowane z dala od atomu metalu ziem alkalicznych, natomiast ujemne wartości θ oznaczają odkształcenie, w której wiązania M-H są skierowane w kierunku atomu ziemi alkalicznej. Ostatnia klasa deformacji (wartości ujemne) tworzą niezwykłe wiązanie o którym mowa w tytule monografii, natomiast pierwsza klasa (wartości dodatnie) stanowią konwencjonalny paradygmat.

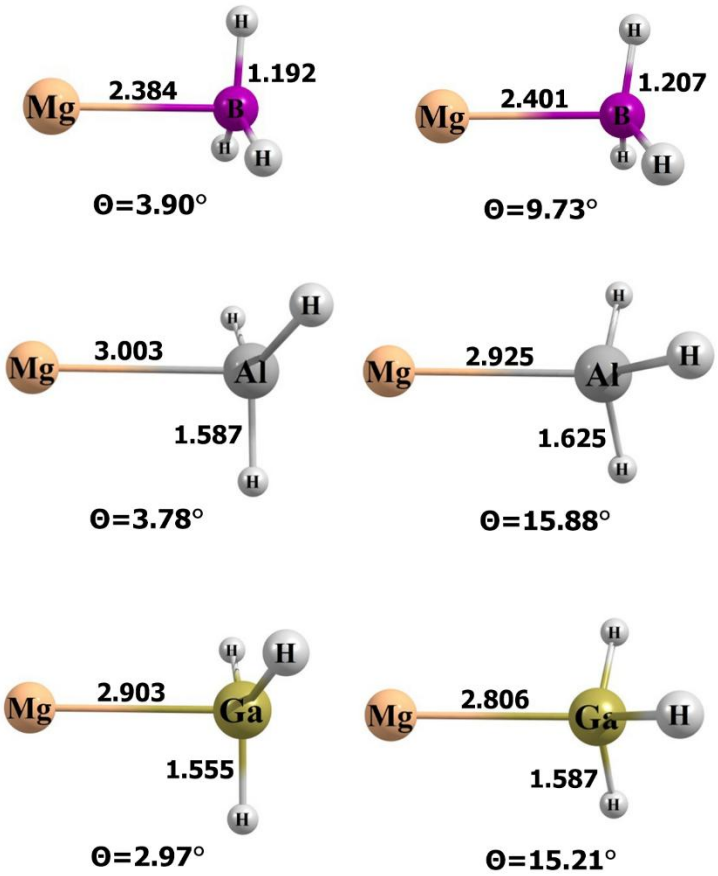


Rysunek 1. Definicja kąta θ będącego miarą zniekształcenia struktury symetrii C_{3v} układu MH_3 w stosunku do płaskiej geometrii.
Źródło: Anusiewicz, Faron, Skurski, Simons, 2020.

Konwencjonalne wiązanie koordynacyjne polega na oddaniu pojedynczej pary elektronowej zasady Lewisa do pustego orbitalu kwasu Lewisa, jak na przykład dla H_3N-BH_3. W takich przypadkach płaska geometria kwasu Lewisa ulega zmianie podczas hybrydyzacji orbitalu walencyjnego sp^2 (z pustym orbitalem p) w kierunku sp^3 powodując zniekształcenie

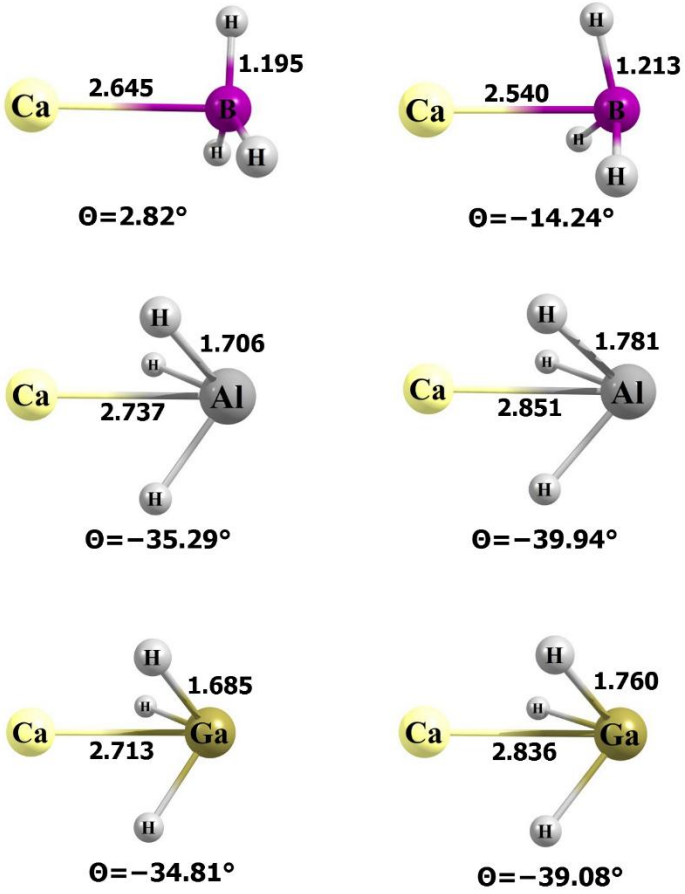
o dodatnią wartość θ, która wynika z odpychania elektronów między oddaną parą elektronów, a elektronami wiązań M-H powodując zmianę w hybrydyzacji. Jak można teraz zauważyć występują jednak dodatkowe wpływy struktury, których udział w niektórych z badanych układów mogą wytwarzać siły zastępujące konwencjonalne czynniki hybrydyzacji i tworzyć struktury o ujemnych wartościach θ.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono globalne struktury o minimum energii, dla których zidentyfikowano sześć układów utworzonych przez dodanie Mg lub Ca do BH_3, AlH_3 lub GaH_3 oraz struktury anionowe utworzone przez dodanie jednego elektronu.



Rysunek 2. Struktury równowagowe układów $MgMH_3$ (M=B, Al, Ga) neutralnych (po lewej) i anionowych (po prawej) wyznaczone przy użyciu CCSD/aug-cc-pVTZ. Długości wiązań w Å.

Źródło: Anusiewicz i in. 2020.



Rysunek 2. Struktury równowagowe układów $CaMH_3$ (M=B, Al, Ga) neutralnych (po lewej) i anionowych (po prawej) wyznaczone przy użyciu CCSD/aug-cc-pVTZ. Długości wiązań w Å.

Źródło: Anusiewicz i in. 2020.

W przedstawionych układach (rys. 1, rys. 2) warto zwrócić uwagę, że najbardziej niezwykła cecha występuje dla $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ oraz dla anionów $CaBH_3^-$, $CaAlH_3^-$ i $CaGaH_3^-$ przedstawionej jako ujemna wartość kąta θ. Jak również zauważając, że trzy wiązania B-H, Al-H lub Ga-H wyginają się raczej w kierunku niż od atomu Ca. Natomiast we wszystkich innych układach obojętnych i anionowych kąt zniekształcenia θ jest dodatni, konwencjonalny, dla pary kwas-zasada Lewisa, akceptor-donor.

W układach zawierających Ca oraz Al i Ga, kąt θ staje się bardziej ujemny dla anionów oraz dla $CaBH_3$ przesuwa się od dodatniej wartości θ do ujemnej. W przypadku związków obojętnych zawierających B, długości wiązań Mg-B lub Ca-B są bardzo zbliżone do

sumy promieni kowalencyjnych B i Mg lub Ca (0,84 Å dla B, 1,41 Å dla Mg i 1,76 Å dla Ca). Jednak w przypadku obojętnych związków zawierających Mg i Al lub Ga, długości wiązań Mg do Al lub Ga są o 0,3 Å większe niż suma promieni kowalencyjnych (1,21 A dla Al i 1,22 A dla Ga), natomiast dla związków zawierających Ca i Al lub Ga długości wiązań Ca do Al lub Ga są co najmniej o 0,2 Å krótsze niż suma promieni kowalencyjnych.

Aby zrozumieć, dlaczego $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ (oraz ich aniony, a także $CaBH_3^-$) przyjmują nietypowe geometrie o ujemnych wartościach θ pokazanych na rys. 2 i 3, zbadano atomowe ładunki cząstkowe uzyskane z obliczeń na poziomie CCSD przy użyciu

Natural Bond Orbital, skupiając się na sześciu obojętnych układach, a następnie obserwowaniu, co się stanie, gdy dodany zostanie dodatkowy elektron. W tabeli 1 zestawiono ładunki atomowe dla trzech akceptorów elektronowych MH_3 w przypadku braku atomów ziem alkalicznych, a następnie porównując te gęstości ładunków podczas dodawania Mg lub Ca.

Tabela 1. Częściowe ładunki atomowe NBO (w a.u.) obliczone dla BH_3, AlH_3 i GaH_3

Układ	Ładunek atomowy
BH_3	B 0,354 H -0,118
AlH_3	Al 1,236 H -0,412
GaH_3	Ga 0,984 H -0,328

Źródło: Anusiewicz i in. 2020.

Mając na uwadze fakt, że H jest nieco bardziej elektroujemny niż B, nie jest zaskakujące, że atomy H w BH_3 są lekko naładowane ujemnie. Z drugiej strony H jest znacznie bardziejelektroujemny niż Al lub Ga, w wyniku czego atomy H w AlH_3 i GaH_3 będą całkiemnaładowane ujemnie. Należy również pamiętać, że BH_3 jest bardzo słabym akceptorem elektronów (EA bliskie zera), podczas gdy AlH_3 i GaH_3 mają niewielkie EA (bliskie 0,3 eV).

Rozważmy, co się dzieje z ładunkami atomowymi w układach MH_3, podczas przyłączenia Mg lub Ca. W tabeli 2 zestawiono częściowe ładunki atomowe dla sześciu M'-MH_3 (środkowa kolumna), a także różnice (prawa kolumna) między ładunkami atomowymi dla układów z Mg i Ca oraz samych MH_3 przedstawionych w Tabeli 1.

Występują niewielkie zmiany w ładunkach trzech atomów H w przypadku gdy atom Mg lub Ca jest przyłączany do BH_3, AlH_3 lub GaH_3. W rezultacie atomy H pozostają tylko słaboujemnie naładowane w układach zawierających BH_3, ale nadal są dość ujemnie naładowane w układach zawierających AlH_3 i GaH_3.

Większość zmian w ładunkach atomowych zachodzi na atomach ziem alkalicznych oraz B, Al lub Ga wynikające z przeniesienia wolnej pary elektronowej ns^2 z atomu ziem alkalicznych do B, Al lub Ga.

Tworzenie wiązania powstającego w wyniku oddziaływania akceptor - donor powoduje, że B jest ujemne w pierwszym i czwartym związku, natomiast Al lub Ga pozostają dodatnio naładowane w innych.

Zmiana gęstości elektronowej jest znacznie większa w układach zawierających Ca niż w przypadku układów dla Mg, zwłaszcza gdy MH_3 zawiera Al lub Ga. Prawdopodobnie odzwierciedla to znaczną różnicę potencjałów jonizacji dwóch atomów (7,6 eVdla Mg i 6,1 eV dla Ca).

Tabela 2. Częściowe ładunki atomowe NBO (w a.u.) dla Mg-MH_3 i Ca-MH_3.

Układ	Ładunek atomowy	Zmiana Δq ładunku dla MH_3 podczas przyłączenia Mg lub Ca, dla układów obojętnych
$MgBH_3$	Mg 0,503 B -0,309 H -0,065	 Δq(B) = -0,66 Δq(H) = +0,05
$MgAlH_3$	Mg 0,300 Al 0,854 H -0,385	 Δq(Al) = -0,38 Δq(H) = +0,03
$MgGaH_3$	Mg 0,326 Ga 0,549 H -0,292	 Δq(Ga) = -0,44 Δq(H) = +0,04
$CaBH_3$	Ca 0,613 B -0,405 H -0,069	 Δq(B) = -0,76 Δq(H) = +0,05
$CaAlH_3$	Ca 0,975 Al. 0,453 H -0,476	 Δq(Al) = -0,78 Δq(H) = -0,06
$CaGaH_3$	Ca 0,996 Ga 0,257 H -0,418	 Δq(Ga) = -0,73 Δq(H) = -0,09

Źródło: Anusiewicz i in. 2020.

Z tabeli 1 widzimy, że częściowe ładunki na atomach H w AlH_3 i GaH_3 są (tj. w ich płaskich geometriach bez dołączonych atomów Mg lub Ca) dość znaczne tj. -0,3 do -0,4. Znowu w tabeli 2 widzimy, że ich wielkość wzrasta bardzo nieznacznie, podczas przyłączenia Mg lub Ca, a geometria ewoluuje do ujemnego θ. Tak więc nie ma dowodów na to, że ładunki, które jak twierdzimy powodują duże przyciąganie Coulomba, stają się spore w miarę ewolucji θ, ponieważ wartości ujemne; były już duże i niewiele się zmieniały.

Z Tabeli 2 widzimy również, że częściowe ładunki na atomie Ca w $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ są znacznie wyższe niż w innych układach. Wydaje się więc, że połączenie już istniejących dużych ładunków ujemnych na atomach H w AlH3 i GaH3 oraz dużych ładunków dodatnich na atomach Ca w $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ jest tym, co powoduje, że θ przyjmuje wartość ujemną.

Zbadano również, co się dzieje, gdy elektron zostanie dodany do sześciu układów tworząc aniony. Przypominając, że atomy Mg i Ca mają odpowiednio zerowe lub bardzo małe (0,04 eV) EA i że EA dla BH_3 (ok. 0 eV), AlH_3 (0,3 eV) i GaH_3 (0,3 eV) są również dość małe to EA i pionowe energie odrywania elektronów (VDE) okazują się być znaczące, jak pokazano w Tabeli 3.

Tabela 3. Zestawienie adiabatycznych powinowactw elektronowych (EA w eV) układów neutralnych oraz wertykalne energie odrywania elektronów (VDE w eV) odpowiadających im anionów, obliczone przy użyciu metody CCSD (T)/aug-cc-pVTZ/aug-cc -pVTZ-PP (EA) oraz OVGF/aug-cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ-PP (VDE) dla struktur równowagowych

	EA	VDE
MgBH3 / $(MgBH3)^-$	0,675	0,914
MgAlH3 / $(MgAlH3)^-$	0,930	1,206
MgGaH3 / $(MgGaH3)^-$	0,865	1,227
CaBH3 / $(CaBH3)^-$	0,811	1,001
CaAlH3 / $(CaAlH3)^-$	0,989	1,295
CaGaH3 / $(CaGaH3)^-$	0,991	1,332

Źródło: Anusiewicz i in. 2020.

4. Podsumowanie

- Wiązania są silniejsze dla związków zawierających Ca niż dla związków zawierających Mg, prawdopodobnie dlatego, że Ca jest lepszym donorem par elektronowych niż Mg (Ca ma niższy potencjał jonizacyjny niż Mg).
- Oddanie pary elektronowej ns^2 przez atom ziemi alkalicznej do pustego orbitalu n'p atomu grupy 13 dla $MgBH_3$, $MgAlH_3$, $MgGaH_3$ i $CaBH_3$ tworzy geometrie o dodatnich wartościach θ (co oznacza, że wiązania MH odchylają się od atomu metalu ziem alkalicznych zgodnie z oczekiwaniami).
- W przypadku $CaAlH_3$ i $CaGaH_3$ wiązania wydają się mieć znaczny charakter jonowy, co daje geometrie o ujemnych wartościach θ (z wiązaniami M-H skierowanymi w kierunku atomu ziem alkalicznych), ponieważ częściowo ujemnie naładowane atomy H są przyciągane do częściowo naładowanego dodatnio atomu Ca.
- Odległości między atomami ziem alkalicznych a atomami z grupy 13 są bliskie sumie promieni wiązań kowalencyjnych dwóch atomów.
- Po przyłączeniu elektronów w celu utworzenia anionów zachodzą niewielkie zmiany w geometrii, w taki sposób, że wartości θ stają się bardziej ujemne dla $CaAlH_3^-$ i $CaGaH_3^-$ oraz bardziej dodatnie dla wszystkich układów zawierających Mg i ewoluują od lekko dodatnich dla obojętnego $CaBH_3$ do lekko ujemnych dla $CaBH_3^-$.
- Sugerujemy, że jest to połączenie znacznych częściowych ładunków dodatnich na atomach metali ziem alkalicznych i silnych VDE anionów BH_3^-, AlH_3^- oraz GaH_3^- (o niezerowych wartościach θ), które powodują powstawanie dużych wartości EA i VDE obserwowanych dla wszystkich sześciu rodzajów związków.

Bibliografia:

1. Anusiewicz, D. Faron, P. Skurski, J. Simons, (2020) Unusual and Conventional Dative Bond Formation by s^2- Lone Pair Donation From Alkaline Earth Metal Atoms to BH_3, AlH_3 and GaH_3 J. Phys. Chem. A 124, 26, 5369–5377.
2. Brown, H. C.; Krishnamurthy, S. Forty years of hydride reductions. Tetrahedron1979, 35, 567-607.

3. Bartlett, R. J.; Purvis III, G. D. Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem. Int. J. Quantum Chem.1978, 14, 561-581.
4. Calabro, M. Overview of Hybrid Propulsion. Progress in Propulsion Physics2011, 2, 353-374.
5. Carpenter, J. E.; Weinhold, F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1988, *149*, 41-62.
6. Cížek, J. in Advances in Chemical Physics, Ed. P.C. Hariharan, Wiley Interscience, New York, 1969, Vol. 14, 35.
7. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H., et al. Gaussian 16, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
8. Foster, J. P.; Weinhold, F. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, *102*, 7211-7218.
9. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the Elements (2nd ed.); Butterworth-Heinemann, 1997.
10. Hill, J. G.; Peterson, K. A. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. XI. Pseudopotential-based and all-electron relativistic basis sets for alkali metal (K–Fr) and alkaline earth (Ca–Ra) elements. J. Chem. Phys.2017, 147, 244106.
11. Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. J. Chem. Phys.1992, 96, 6796-6806.
12. Liu, H.; Tang, D. The effect of nanolayer AlF3 coating on LiMn2O4 cycle life in high temperature for lithium secondary batteries. Russ. J. Electrochem.2009, 45, 762-764.
13. Li, J.; Zhang, Y.; Li, J.; Wang, L.; He, X.; Gao, J. AlF3 coating of LiNi0.5Mn1.5O4 for high-performance Li-ion batteries. Ionics2011, 17, 671-675.
14. Purvis III, G. D.; Bartlett, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. J. Chem. Phys.1982, 76, 1910-1918.
15. Reed, A. E.; Weinhold, F. Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer. *J. Chem. Phys.* 1983, *78*, 4066-4073.
16. Simons, J. Direct Calculation of First- and Second-Order Density Matrices. The Higher RPA Method. J. Chem. Phys.1971, 55, 1218-1230.
17. Silvestri, L.; Forgia, S.; Farina, L.; Meggiolaro, D.; Panero, S.; La Barbera, A.; Brutti, S.; Reale, P. Lithium Alanates as Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries. ChemElectroChem2015, 2, 877-886.
18. Silvestri, L.; Farina, L.; Meggiolaro, D.; Panero, S.; Padella, F.; Brutti, S.; Reale, P. Reactivity of Sodium Alanates in Lithium Batteries. J. Phys. Chem. C2015, 119, 28766-28775.
19. Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer III, H. F. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. J. Chem. Phys.1988, 89, 7382-7387.
20. Takahashi, K.; Hattori, K.; Yamazaki, T.; Takada, K.; Matsuo, M.; Orimo, S.; Maekawa, H.; Takamura, H. All-solid-state lithium battery with LiBH4 solid electrolyte. J. Power Sources2013, 226, 61-64.

21. Teprovich, J. A.; Zhang, J.; Colón-Mercado, H.; Cuevas, F.; Peters, B.; Greenway, S.; Zidan, R.; Latroche, M. Li-Driven Electrochemical Conversion Reaction of AlH3, LiAlH4, and NaAlH4. J. Phys. Chem. C2015, 119, 4666-4674.
22. Zhang, S. S. LiBF3Cl as an alternative salt for the electrolyte of Li-ion batteries. J. Power Sources2008, 180, 586-590.
23. Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J.A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab, J. T. Comparison of Perturbative and Multiconfigurational Electron Propagator Methods. Int. J. Quantum Chem.1996, 60, 29-36.

25. FERROFLUIDY JAKO PRZYKŁADY MATERIAŁÓW FUNKCJONALNYCH. BUDOWA, ROZWÓJ ORAZ PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE

Anna Fenyk
Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91 - 403 Łódź
Email: anna.fenyk@chemia.uni.lodz.pl

Marek Zieliński
Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91 - 403 Łódź
Email: marek.zielinski@chemia.uni.lodz.pl

Ewa Miękoś
Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91 - 403 Łódź
Email: ewa.miekos@chemia.uni.lodz.pl

Agnieszka Łaska-Jesionowska
Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91 - 403 Łódź
Email: agnieszka.laska@chemia.uni.lodz.pl

Agnieszka Skotowska
Uniwersytet Łódzki
Wydział Zarządzania
ul. Matejki 22/26, 90-237 Łódź
Email: kr.wz@uni.lodz.pl

1. Wstęp

W ciągu ostatnich dwóch dziesięcioleci wiele uwagi poświęca się materiałom, które pod wpływem działania rożnych czynników zewnętrznych np. światła, temperatury, pola elektrostatycznego, magnetycznego zmieniają swoje właściwości, dzięki temu stają się one użyteczne i mogą znaleźć wiele zastosowań w takich dziedzinach jak elektronika, inżynieria materiałowa, przemysł zbrojeniowy czy medycyna. Do tej grupy materiałów możemy zaliczyć ciecze elektroreologiczne (ER), zmieniające własności mechaniczne (lepkość, granicę płynięcia) na skutek oddziaływania sił pola elektrostatycznego oraz podgrupę cieczy magnetoreologicznych (MR), zmieniających swoje własności pod wpływem oddziaływania

pola magnetycznego. Co istotne, zmiany własności omawianych cieczy odbywają się w sposób kontrolowany i są w pełni odwracalne [Bik, 2016]. Wyróżnia się dwa rodzaje cieczy magnetycznych: mikro magnetoreologiczne (ang. magnetorheological fluids- MRF) oraz nanomagnetoreologiczne, które są nazywane także ferromagnetycznymi (ang. ferrofluids). Mimo, że te dwie podgrupy ferrocieczy mają cechy wspólne, to jednak pod pewnymi względami różnią się między sobą parametrami i znajdują zastosowanie w różnych urządzeniach. Ferrofluidy stosowane są między innymi w nowoczesnych głośnikach, układach chłodzących, pomiarowych w systemach tłumiących drgania, czujnikach [Milecki, 2010].

Pierwsze patenty na stosowanie ferrofluidów uzyskał Jacob Rabinow w 1940 roku [Rabinow, 1948]. Od lat siedemdziesiątych XX wieku wiedza na temat ferrofluidów stawała się coraz bardziej powszechna i opublikowano wiele artykułów w czasopismach i książkach. Zrealizowano i opatentowano wiele interesujących i przydatnych aplikacji. Opisano złożone teorie matematyczno-fizyczne, które dostarczają informacji o strukturze i zachowaniu ferrofluidów w stanie stacjonarnym i dynamicznym [Mayer, 2008].

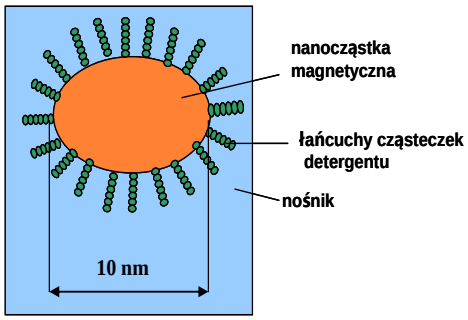
W artykule dokonano przeglądu literatury dotyczącego ostatnich postępów w technologii tworzenia ferrofluidów, przedstawiono i omówiono badania dotyczące opisu ich właściwości fizycznych, mechanicznych a także zaprezentowano możliwości potencjalnego, praktycznego zastosowania w inżynierii materiałowej, technice oraz w różnych gałęziach przemysłu.

2. Materiały i Metody

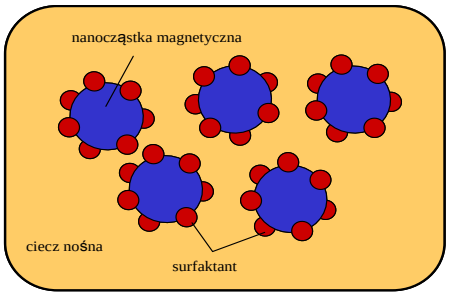
Ferrofluidy (czasami określane jako ciecze magnetyczne, ferrociecze) to koloidalne zawiesiny nanocząstek magnetycznych o średnicy około 10 nanometrów (nm), które są zawieszone w wodzie lub oleju. W odróżnieniu od typowych cieczy są w warunkach pokojowych dobrymi paramagnetykami i ulegają silnej polaryzacji magnetycznej w obecności zewnętrznych pól magnetycznych [www.techpedia.pl]. W cieczach wysokiej jakości wielkość cząstek jest ściśle kontrolowana i utrzymywana w możliwie wąskim zakresie. Zapewnia to dużą stabilność właściwości magnetycznych. Najczęściej spotykanymi cząstkami ferromagnetycznymi wchodzącymi w ich skład jest magnetyt (Fe_3O_4), hematyt (Fe_2O_3), maghemit (Fe_2O_2), kobalt (Co), żelazo (Fe). Cieczą nośną może być woda, różne oleje, zwykle syntetyczne na bazie węglowodorów, glikol i ich związki. Typowa ciecz magnetyczna zawiera (objętościowo): 5% ferromagnetyków, 10% detergentu i 85% cieczy nośnej. Wielkość cząstek musi być wystarczająco mała, aby umożliwić ich równomierne rozproszenie w cieczy przez ruchy Browna (losowy ruch cząstek w cieczy w wyniku zderzeń innych cząsteczek) [https://www.magcraft.com/blog/what-is-a-ferrofluid].

Bardzo ważnym składnikiem wchodzącym w skład ferrofluidu jest środek powierzchniowo czynny tzw. surfaktant. Różne środki powierzchniowo czynne działają na różne sposoby, ale ogólna zasada jest taka, że środek powierzchniowo czynny tworzy warstwę wokół cząstki, która odpycha inne powlekane cząstki. Chociaż dodatek surfaktanta ma kluczowe znaczenie, wpływa również na zmniejszenie lepkości płynu w stanie namagnesowanym i uczynienie go „bardziej miękkim". Ponieważ większość zastosowań wymaga „twardego" płynu w postaci namagnesowanej, jest to ważny czynnik, który należy wziąć pod uwagę przy wyborze składu cieczy (Rys. 2) [https://www.magcraft.com/blog/what-

is-a-ferrofluid]. Detergent jest więc materiałem powierzchniowo czynnym, który zapobiega bezpośredniemu kontaktowi nanocząstek, wywołuje między nimi siły odpychające, a więc zapobiega ich agregacji (Rys. 1) [Mayer, 2008].



Rysunek 1. Nanocząstka ferromagnetyczna z powłoką detergentową w cieczy nośnej [Mayer, 2008]

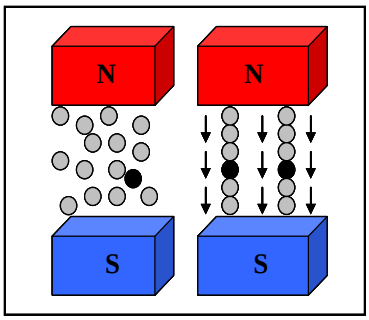


Rysunek 2. Cząsteczki magnetyczne z przyłączonymi cząsteczkami środka powierzchniowo czynnego zawieszone w cieczy nośnej [www.magcraft.com/blog/what-is-a-ferrofluid]

Jedna z metod wytwarzania ferrocieczy polega na długotrwałym, mechanicznym rozdrabnianiu cząstek ferromagnetyka w specjalnie zaprojektowanych młynkach, a następnie mieszanie powstałego proszku z magnetycznie obojętną cieczą dyspersyjną. Ponieważ z założenia drobiny zmielonego ferromagnetyka mają strukturę domenową, cała wytworzona substancja również ma właściwości ferromagnetyczne. Inna metoda wytwarzania ferrocieczy jest oparta na procesach chemicznych, np. na polikondensacji chemicznej, w wyniku czego powstaje zawiesina drobnych cząstek substancji ferromagnetycznej [Bik, 2015]. Zależnie od żądanych własności i przewidywanych zastosowań do cieczy mogą być również dodawane substancje antykorozyjne.

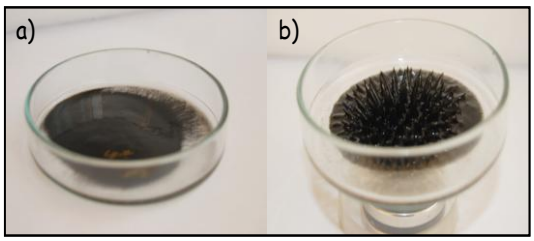
Ferrofluid to ciecz, która silnie namagnesowuje się w obecności pola magnetycznego. Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego nadaje ferrofluidom unikalne i intrygujące właściwości, dzięki czemu są one coraz częściej analizowane w literaturze naukowej i technicznej. Jeśli ciecz nie znajduje się w polu magnetycznym, momenty magnetyczne nanocząstek są zorientowane losowo. Jeśli ciecz znajduje się w polu magnetycznym, to nanocząstki są spolaryzowane i tworzą łańcuchy zorientowane w kierunku linii sił pola (Rys. 3). Proces ten prowadzi do znacznych zmian właściwości fizykochemicznych ferrofluidów. Na rozmieszczenie cząstek w cieczy wpływa wiele czynników, takich jak np: magnetyczne

siły oddziaływań pomiędzy cząsteczkami, kierunek działania i natężenie pola magnetycznego, udział objętościowy cząstek, temperatura [Boczkowska, Awjetan, 2013].



Rysunek 3. Tworzenie łańcucha w cieczy magnetycznej pod wpływem działania pola magnetycznego [Nanthakumar, Jancirani, Rajasekaran, Sarathkumar, 2019]

Ponieważ ferrofluidy mają niewiarygodnie wysoką podatność magnetyczną, piki można uzyskać za pomocą małego magnesu sztabkowego (Rys. 4). Charakterystyczny, „kolczasty" kształt namagnesowanego ferrofluidu jest spowodowany potrzebą znalezienia najbardziej stabilnego kształtu w celu zminimalizowania całkowitej energii układu. Jednak rozszerzaniu się ferrofluidu przeciwstawia się grawitacja i napięcie powierzchniowe. Powstawanie pofałdowań obniża energię magnetyczną układu, ale podnosi energię grawitacyjną i swobodną energię powierzchniową. Kiedy te siły są zrównoważone, uzyskuje się konfigurację minimalnej energii [www.magcraft.com/blog/what-is-a-ferrofluid].

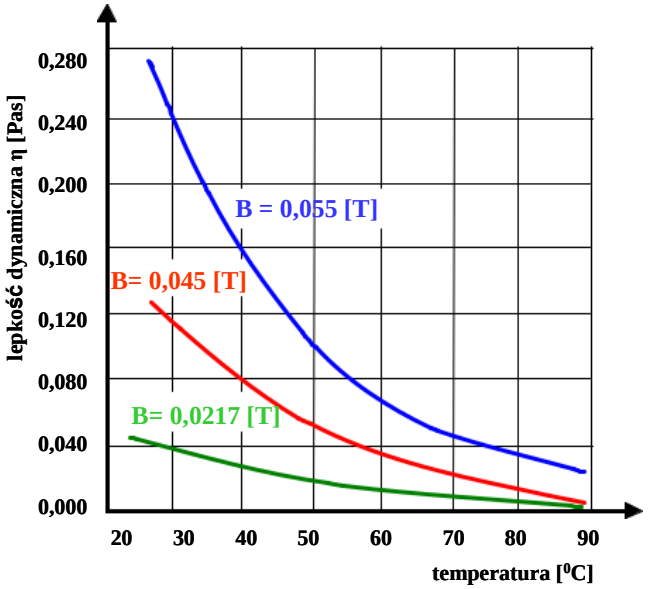


Rysunek 4. Ciecz magnetyczna na szalce Petriego przed przyłożeniem pola a) oraz w polu magnetycznym magnesu trwałego b), jej powierzchnia zmieniła się w zestaw „kolców" [opracowanie własne]

Silne pola magnetyczne oddziałują na ferrofluid doprowadzając do polaryzacji i przemieszczenia zawieszonych drobin, a wraz z nimi objętości cieczy. Co więcej, po przekroczeniu progu natężenia pola magnetycznego, dochodzi do wewnętrznej indukcji w materiale i do utworzenia na jego powierzchni sieci geometrycznych wzorów, których układ ulega zmianie wraz ze zmianami pola, temperatury i innych parametrów płynu [https://www.techpedia.pl/index.php?str=tp&no=14794].

Wartość lepkości ferrocieczy mieści się w bardzo szerokim zakresie i zależy od rodzaju czynnika rozpraszającego oraz liczby cząstek magnetycznych znajdujących się w ferrocieczy. Można spotkać się z ferrocieczami o lepkościach od 2 mPas do 5000 mPas przy indukcji magnetycznej rzędu od 0,005 T do 0,080 T. [Frycz, 2010].

Badaniami zmian lepkości dynamicznej ferrocieczy zależnych od temperatury zajmował się A. O. Ivanov oraz R. E. Rosensweig. Przykładową zależność zmian wartości lepkości od indukcji magnetycznej i temperatury przedstawiono na wykresie 1.



Rysunek 5. Zmiany lepkości ferrocieczy zależne od temperatury i indukcji magnetycznej [Ivanov, Kuznetsova, 2002; Rosensweig, Kaiser, Miskolczy, 1969]

Lepkość dynamiczna ferrocieczy zależy od wartości, kierunku i zwrotu zastosowanej indukcji magnetycznej [Frycz, 2010].

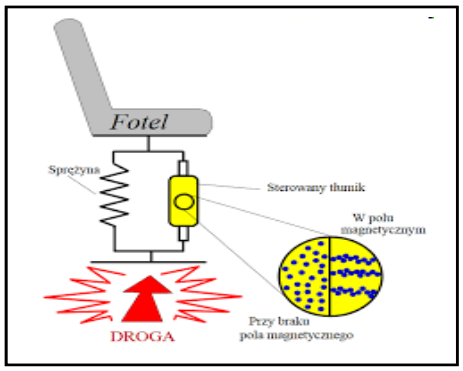
3. Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeglądu literatury dotyczącej magnetycznych materiałów funkcjonalnych, przedstawiono i charakteryzowano ferrofluidy jako rodzaj cieczy magnetycznych, zaliczanych do jednej z najbardziej znanych obiektów badań tej klasy. Szczególną uwagę zwrócono na ważną rolę składników cieczy, wielkości oraz kształtu cząstek magnetycznych, stopnia wypełnienia oraz rodzaju stabilizatora. Wszystkie te czynniki istotnie wpływają na efekt reologiczny badanej struktury [Kaleta 2013]. Jest pożądane, aby nanocząsteczki ferromagnetyka miały zbliżone rozmiary i kształty oraz charakteryzowały się stałą wartością pola magnetycznego [Bik, 2015]. Istotne jest również środowisko pracy cieczy oraz warunki w jakich pracuje urządzenie wykorzystujące nowy materiał. Projektując urządzenia pracujące z wykorzystaniem cieczy magnetycznych, należy zwrócić uwagę na lepkość. Zakres zmian lepkości cieczy ferromagnetycznej na skutek oddziaływania pola magnetycznego jest w dużej mierze zależny od szybkości ścinania (intensywności odkształcenia). Działające pole magnetyczne powodując zmianę lepkości cieczy wpływa na kierunek i parametry przepływu. Ferrociecze, w odróżnieniu od cieczy magnetoreologicznych, charakteryzują się stosunkowo niską wartością magnetyzacji nasycenia oraz wysoką stabilnością właściwości, zarówno w polu magnetycznym, jak i w polu grawitacyjnym [Salwiński, Szydło, Horak, Szczęch, 2011].

W rezultacie analizy literatury potwierdzono fakt, iż istotą problemu jest opracowanie oraz dobór odpowiedniej charakterystyki reologicznej o optymalnych właściwościach magnetycznych oraz wybór odpowiedniego rozkładu pola magnetycznego. Stwierdzono również, że trwałość cieczy magnetycznych zależy od wielu parametrów, w tym głównie od ich składu i budowy a czynnikami, które mogą wpływać destrukcyjnie, są temperatura i prędkość ścinania. Dlatego dobór odpowiednich składników oraz metoda ich łączenia ma duży wpływ na efektywność końcowego materiału oraz na późniejsze zastosowania.

Poniżej przedstawiono przykłady praktycznego wykorzystania ferrofluidów w obszarach technicznych. Substancje tego typu znalazły zastosowanie między innymi w amortyzatorach, tłumikach, uszczelnieniach, łożyskach ślizgowych, akustyce a także medycynie.

Amortyzatory i tłumiki drgań stosowane w maszynach rozpraszają energię kinetyczną mechanizmu drgającego i tłumią wstrząsy mechaniczne i wynikające z nich drgania (Rys. 6). Magnetyczne amortyzatory zwiększają w ten sposób bezpieczeństwo i komfort jazdy, skracają reakcję hamowania, poprawiają zachowanie samochodu i wydłużają jego trwałość, głównie opon [Mayer, 2008].



Rysunek 6. Schemat układu tłumiącego drgania w fotelu samochodu ciężarowego [Bajkowski, 2009; Skalski, 2012]

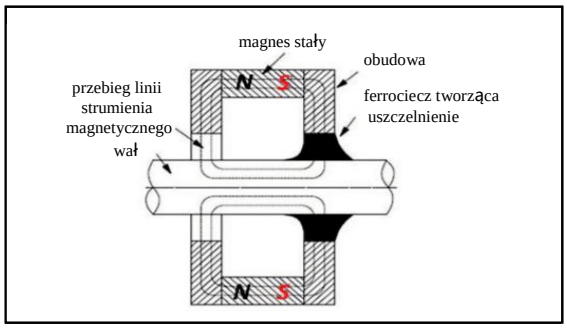
Amortyzatory magnetyczne znajdują zastosowanie również w sprzęcie AGD, np. pralkach. Przy budowie budynków, na terenach aktywnych sejsmicznie planowane są budynki, które będą miały wbudowane tłumiki magnetyczne, dzięki czemu będą odporne na trzęsienia ziemi.

Ciecze ferromagnetyczne stosowane są również w różnego rodzaju uszczelnieniach. W praktyce tego typu materiały stanowią doskonałą izolację węzłów maszynowych, łożysk i precyzyjnych mechanizmów mechatronicznych wymagających ochrony przed zanieczyszczeniami, wilgocią czy też agresywnym oddziaływaniem środowiska chemicznego [Bik, 2016].

Uszczelnienia z cieczami ferromagnetycznymi charakteryzują się licznymi zaletami (Rys. 7):

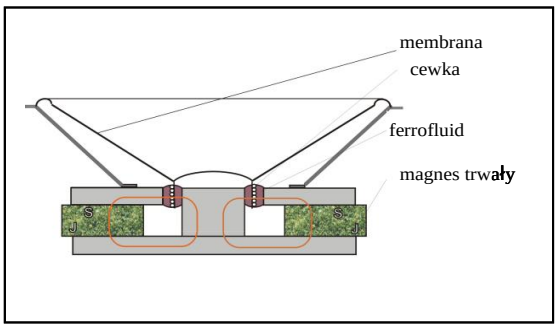
— małe opory tarcia, ponieważ występuje w nich tarcie wewnętrzne spowodowane lepkością cieczy,
— bardzo dobrą szczelność,

— trwałość w długim okresie eksploatacji,
— nieduże wymagania odnośnie chropowatości powierzchni tworzących uszczelnienie,
— małe straty mocy i eliminację niebezpieczeństwa grzania się uszczelnień [Milecki, 2020].



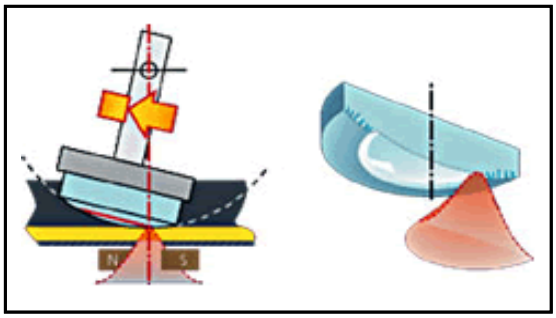
Rysunek 7. Schemat magnetycznego uszczelnienia węzła obrotowego z wykorzystaniem ferrocieczy [Bik, 2015; Lewandowski, 2005; Milecki, 2010]

Jednym z najbardziej popularnych i ciekawych zastosowań cieczy ferromagnetycznych jest ich użycie w głośnikach (Rys. 8). Ciecz, która zostaje wprowadzona w szczelinę miedzy cewkę a magnes jest tam w trwały sposób utrzymywana i wykorzystywana do tłumienia pogłosów a także ułatwia odprowadzanie ciepła z cewek, co zwiększa moc głośników i wpływa na poprawę parametrów głośnika [Milecki, 2010].



Rysunek 8. Głośnik z ferrofliudem w szczelinie powietrznej [Mayer, 2008; Milecki, 2010]

Ciecze magnetyczne wykorzystuje się również coraz częściej w technologii polerowania a zwłaszcza w przemyśle optycznym. Ciecz jest utrzymywana w szczelinie między biegunami magnesu, a obrabianym przedmiotem (np. soczewka), jest zamocowany we wrzecionie, które wykonuje jednocześnie ruchy obrotowy i wahadłowy. Metodą tą można polerować zarówno powierzchnie wypukłe, wklęsłe oraz płaskie (Rys. 9) [Milecki, 2010].



Rysunek 9. Schemat działania mechanizmu polerowania magnetoreologicznego [www.matint.pl/materialy-magnetoreologiczne.php]

Prowadzone są także badania nad wykorzystaniem tych materiałów w obszarze medycyny [Zeisberger, Dutz, Lehnert, Muller, 2009], do transportowania leków w organizmie człowieka. Odpowiednio sterując wektorem natężenia pola magnetycznego można doprowadzić cząstki cieczy z przyczepionymi lekami do miejsc aplikacji leku, a następnie również poprzez sterowanie magnetyczne wyprowadzić z organizmu. Prowadzi się również badania nad ich wykorzystaniem w leczeniu nowotworów [Flores, Liu J, 2001]. Cząstki tworzą bariery odcinające komórki rakowe od źródeł tlenu i pożywienia powodując ich obumarcie [Zając, 2014].

4. Podsumowanie

Dynamiczny i intensywny rozwój przemysłu oraz ciągłe postępy w powstawaniu nowych technologii produkcyjnych skłaniają badaczy i producentów do tworzenia oryginalnych, wyjątkowych materiałów, które umożliwiłyby nie tylko rozwój i powstawanie nowoczesnych urządzeń ale stanowiłyby użyteczną alternatywę dla już istniejących.

Ze względu na swoje niezwykłe właściwości oraz silnie multidyscyplinarny charakter powiązanych badań, materiały funkcjonalne a w szczególności ciecze magnetyczne, staną się w przyszłości częścią oryginalnych projektów a w dalszej perspektywie z pewnością znajdą szereg zastosowań praktycznych w wielu dyscyplinach i sektorach przemysłu. W dalszym ciągu odkrywany jest pełny potencjał nowoczesnych materiałów funkcjonalnych a poznawanie nowych właściwości pozwala na wykorzystywanie ich w innowacyjnych rozwiązaniach technologicznych. Wciąż trwają prace rozwojowe dotyczące zastosowań ferrofluidów i liczba publikacji naukowych związanych z tą dziedziną utrzymuje się na wysokim poziomie a tematyka jest nadal bardzo popularna.

Bibliografia:

1. Bajkowski J. (2009). Modelowanie i badania procesów pochłaniania i rozpraszania energii w tłumikach magnetoreologicznych. Acta Mechanica et Automatica, vol.3 no.1, 5-13.
2. Bik T. (2015) Ciecze sterowalne i ich aspekt nanotechnologiczny. Mechanik nr. 11, 845-849.
3. Bik T. (2016). Zastosowanie cieczy magnetoreologicznych w przemyśle motoryzacyjnym. Mechanik nr. 7, 581-585.
4. Boczkowska A, Awietjan S. (2013) “Inteligentne kompozyty magnetoreologiczne”, Polimery 58, nr 6, 443-449.

5. Flores G., Liu J. (2001). Embolization of Blood Vessels as a Cancer Therapy Using Magnetoreheological Fluids, Proceedings of the Eighth International Conference, Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, 146–152.
6. Frycz M. (2010). Wpływ temperatury i stężenia cząstek magnetycznych Fe_3O_4 na wartość gęstości ferrocieczy wykonanej na bazie oleju silnikowego. Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, nr 64, 51-58.
7. Ivanov A.O., Kuznetsova O.B. (2002). Magnetic Properties of Dense Ferrofluids, Elsevier, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 252, 135–137.
8. Mayer D. (2008). Future of Electrotechnics: Ferrofluids. Advances in Electrical and Electronic Engineering 7 No. 1-2, 9-14.
9. Milecki A. (2010) Ciecze elektro- i magnetoreologiczne oraz ich zastosowania w technice. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, s. 152.
10. Nanthakumar A.J.D, Jancirani J, Rajasekaran S.C, and Sarathkumar K. (2019) Multiphysics Analysis of a Magnetorheological Damper. Defence Science Journal, Vol. 69, No.3, 230-235
11. Lewandowski D. (2005) „Właściwości tłumiące kompozytów magnetoreologicznych. Badania, modele, identyfikacja". Praca doktorska. Wrocław: Politechnika Wrocławska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, s. 147.
12. Rabinow J. (1948). Magnetic fluid clutch. National Bureau of Standards Technical News Bull., 32 (4), 54-60.
13. Skalski P. (2012) Tłumiki magnetoreologiczne. Autobusy. Bezpieczeństwo i ekologia (12), 410-414.
14. Salwiński J., Szydło Z., Horak W., Szczęch M. (2011). Badanie zmian lepkości cieczy ferromagnetycznych poddanych działaniu stałego pola magnetycznego. Tribologia, nr 2, 143–155.
15. Zeisberger M., Dutz S., Lehnert J., Muller R. (2009)Measurement of the distribution parameters of size and magnetic properties of magnetic nanoparticles for medical applications, Journal of Physics: Conference Series, 149.

Wykaz stron internetowych:

16. https://www.magcraft.com/blog/what-is-a-ferrofluid (dostęp, 24.08.20).
17 http://www.matint.pl/materialy-magnetoreologiczne.php (dostęp, 10.09.20).
18. https://www.techpedia.pl/index.php?str=tp&no=14794 (dostęp, 24.08.20).

26. FOTOPRZEŁĄCZALNE NANOMATERIAŁY HYBRYDOWE

Agnieszka Jędrych, Ewelina Tomczyk, Maciej Bagiński
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-063 Warszawa
Email: ajedrych@chem.uw.edu.pl

1. Wstęp

Naturalne systemy rozwinęły różnorodność wyspecjalizowanych funkcji wykorzystując stosunkowo prosty zestaw bloków budulcowych takich jak aminokwasy czy też lipidy. Warunkują one tak ważne procesy jak replikacja DNA czy też poprzez kontrolę transportu przez błonę komórkową zapewniają odpowiednie środowisko wewnątrz komórek.

Przytoczone przykłady pokazują nam jak integracja prostych elementów składowych w złożone sieci procesów chemicznych warunkuje życie wszystkich organizmów na Ziemi. Z drugiej strony przykłady te uzmysławiają nam jak wielki potencjał skrywają nawet najprostsze związki chemiczne oraz jak długa droga przed nami aby w pełni wykorzystać te możliwości.

Celem prac wielu badaczy jest odwzorowanie tych niezwykle skomplikowanych, lecz jednocześnie logicznych i precyzyjnych systemów jakie stworzyła natura, w warunkach laboratoryjnych.

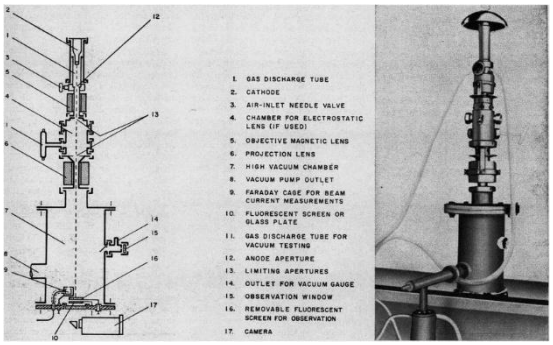
Spośród tych tysięcy „bloków budulcowych" szczególnie atrakcyjne są nieorganiczne nanocząstki, które mają szansę zrewolucjonizować wiele aspektów naszego życia.

2. Nanotechnologia

Nanotechnologia to interdyscyplinarna dziedzina nauki, której początki sięgają II połowy XX wieku. Podanie dokładnej daty narodzin jest kwestią sporną. Powszechnie przyjęło się, że punktem zwrotnym było wystąpienie genialnego noblisty Richard'a Feynmana na corocznym Zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w Caltech w 1959r. Podczas swojego wykładu Feynman oczarował swoich słuchaczy rozważaniami na temat ogromu korzyści i potencjalnych możliwości będących konsekwencją kontrolowania materii na poziomie molekularnym, a nawet atomowym. Swoje rozmyślenia wysoce trafnie podsumował tytułem swojej prelekcji: „There's Plenty of Room at the Bottom" czyli tłumacząc bezpośrednio na język polski "tam na dole jest jeszcze dużo miejsca". Rozważania Feynmana dotyczyły oczywiście potencjału badań nad materią w skali atomowej. Sam termin „nanotechnologia" został natomiast po raz pierwszy użyty 15 lat później, a dokonał tego Japończyk Norio Taniguchi.

Podstawowym problemem z jakim musieli zmierzyć się ówcześni naukowcy były bardzo małe rozmiary nanoobiektów (1 nm to miliardowa część metra, $1nm=10^{-9}m$), które uniemożliwiały ich obserwację pod tradycyjnym mikroskopem optycznym. Przełomem w tym temacie okazało się zastąpienie wiązki światła stosowanej w klasycznym mikroskopie na rzecz wiązki elektronów. Pionierami w tej dziedzinie byli Ernst Ruska oraz Maks Knoll, którzy jako pierwsi stworzyli mikroskop elektronowy w 1931 r. (schemat budowy takiego mikroskopu został przedstawiony na Rysunek 29). Te przełomowe osiągnięcie zostało

docenione przez społeczność naukową, co zaowocowało przyznaniem jego wynalazcom Nagrody Nobla z dziedziny fizyki. Warto podkreślić, iż Komitet Noblowski podjął tę decyzję w 1986 roku, a więc aż 55 lat później.



Rysunek 29. Schemat pierwszego mikroskopu elektronowego sporządzony przez jego twórców w 1931r (Freundlich, 1963)

Ostatnia dekada ubiegłego wieku upłynęła pod znakiem poznawania nowych metod syntezy nanocząstek i badania ich właściwości fizykochemicznych. Naukowcy XXI wieku mierzą się z wyzwaniem opracowania technologii pozwalających na praktyczne wykorzystanie unikatowych właściwości nanocząstek na skalę przemysłową. Nanotechnologia jest obiektem zainteresowań niemal każdej z dziedziny życia począwszy od elektronik (Lu i Lieber, 2007), przez optykę (Lal, Link i Halas, 2007) aż po medycynę (Moghimi, Hunter i Murray, 2005) i farmację (Ajazzuddin, Jeswani i Jha, 2015).

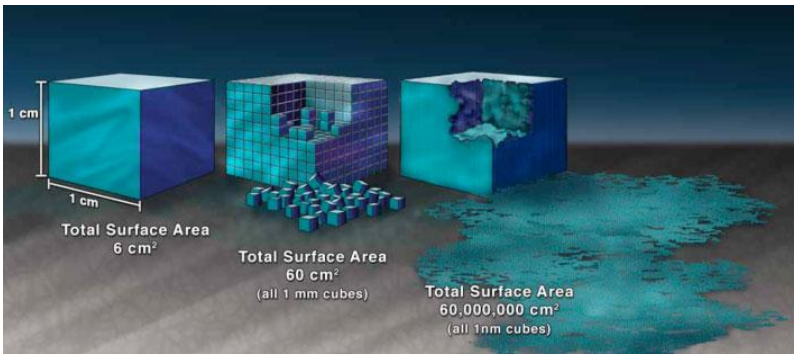
3. Materiały hybrydowe

Znaczenie pojęcia materiał hybrydowy najlepiej oddaje definicja słowa „hybryda" zaczerpniętą ze Słownika Języka Polskiego Wydawnictwa PWN. Według niej mianem hybrydy określa się „coś, co składa się z różnych elementów, często do siebie niepasujących" (PWN, 2020). W tym przypadku tymi „niepasującymi elementami" są molekuły organiczne oraz nieorganiczne nanocząstki metaliczne. Grupa materiałów hybrydowych jest niezwykle liczna ze względu na ogromną liczbę bloków budulcowych, które co więcej, mogą być łączone w różnych konfiguracjach. Tak otrzymany kompozyt zyskuje nowe, unikatowe, synergiczne właściwości (Kickelbick, 2007). Nanotechnologia pozwala na manipulowanie materią na poziomie atomowym co znajduje odzwierciedlenie w możliwości zaprojektowania końcowego materiału kompozytowego zaczynając właśnie od poziomu molekularnego.

4. Nanocząstki

Zgodnie z większością ogólnodostępnych definicji nanocząstki to obiekty, których przynajmniej jeden z wymiarów nie przekracza długości 100 nm. Mogą się one charakteryzować zróżnicowanym składzie chemicznym, kształcie oraz rozmiarze. Głównym powodem, który odróżnia nanocząstki od materiałów w skali objętościowej jest fakt iż niewielkie rozmiary nanoobiektów sprawiają, że efekty kwantowe determinują ich właściwości. Ponadto, nanoobiekty wykazują znacznie zwiększoną powierzchnię właściwą, co można zobrazować prostym eksperymentem. Załóżmy, że posiadamy sześcian o krawędzi 1 cm. Jego powierzchnia całkowita wynosi wówczas 6 cm^2. Gdy podzielimy go na jednakowe

sześciany o krawędzi 1 mm, to powierzchnia łączna wszystkich kostek będzie wynosiła 60 cm^2 (Rysunek 30). Każdy kolejny podział zaowocuje kolejnym wzrostem łącznej wartości pól powierzchni. W momencie gdy krawędź sześcianu będzie wynosiła 1 nm, całkowita powierzchnia będzie wynosiła 60 000 000 cm^2! W rezultacie w przypadku nanocząstek zdecydowane większość atomów znajduje się tuż przy powierzchni nanocząstek (atomy tam się znajdujące z jednej strony sąsiadują już z kolejnymi atomami co zmienia niektóre właściwości materiałów).

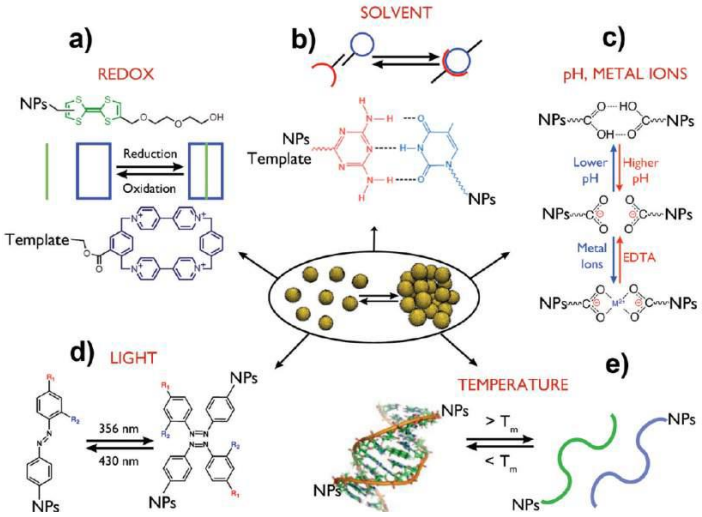


Rysunek 30. Schemat ilustrujący przyczynę znaczącego wzrostu powierzchni właściwej nanoobiektów w porównaniu do ich makroskopowych odpowiedników (The United States National Nanotechnology Initiative, 2020)

Reasumując, dla nanoobiektów liczba atomów powierzchniowych znacznie przewyższa liczbę atomów objętościowych. Opisany efekt silnie intensyfikuje właściwości katalityczne oraz skutkuje zmianą takich właściwości jak zdolność absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, temperatura topnienia, czy fluorescencja. Wspomniane efekty skutkują również indukowaniem właściwości charakterystycznych dla nanocząstek takich jak superparamagnetyzm oraz zjawisko zlokalizowanego rezonansu powierzchniowego.

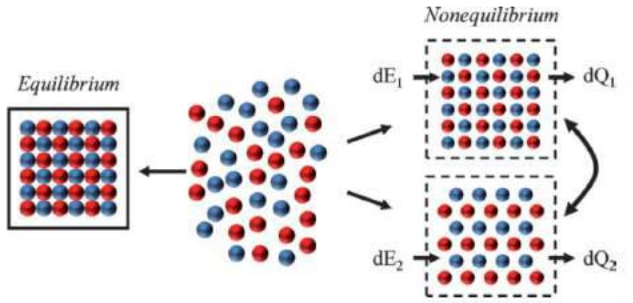
5. Samoorganizacja

Samoorganizacja to proces w którym elementy składowe (np. nanocząstki) organizują się samorzutnie ze stanu nieuporządkowanego w wysoce uporządkowany. Podstawą tego zjawiska jest staranne zaprojektowanie bloków budulcowych, w taki sposób aby powstałe oddziaływania w odpowiednich warunkach utworzyły pożądaną strukturę. Przewidzenie kierunku samoorganizacji jest skomplikowane, ponieważ efekt końcowy jest składową wielu interakcji, takich jak: oddziaływania dipol-dipol, oddziaływania pierścieni aromatycznych (π-π), siły jonowej, wiązań wodorowych, oddziaływań hydrofobowych/hydrofilowych czy wiązań koordynacyjnych (Grzybowski, Fitzner, Paczesny i Granick, 2017). Lata badań nad samoorganizacją pozwoliły na wyszczególnienie wielu potencjalnych sposobów jej kontroli za pomocą czynników zewnętrznych takich jak: zmiana temperatury, pole elektryczne, fala elektromagnetyczna, pole magnetyczne, pH czy dobór rozpuszczalnika (Grzelczak, Vermant, Furst i Liz-Marzán, 2010), (Rysunek 3).



Rysunek 31. Przykładowe czynniki pozwalające na kontrolę samoorganizacji: potencjał redox (a); rozpuszczalnik (b); pH, jony metali (c); światło (d); temperatura (e) (Grzelczak, Vermant, Furst i Liz-Marzán, 2010)

Samoorganizacja jest pojęciem niezwykle szerokim. Wyodrębniono wiele kryteriów jej podziału, a najważniejszym z nich jest rozróżnienie statycznej oraz dynamicznej samoorganizacji. Podział oparty jest na kryterium termodynamicznym. W przypadku statycznej samoorganizacji układ znajduje się w punkcie równowagi (lokalnym, globalnym). W momencie, gdy układ jest zorganizowany, ale daleki od stanu równowagi i może wymieniać energię z otoczeniem, mówimy o dynamicznej samoorganizacji (Rysunek 32).



Rysunek 32. Schematyczne przedstawienie dynamicznej i statycznej samoorganizacji (Grzybowski, Wilmer, Kim, Browne i Bishop, 2009)

6. Układy dynamiczne

Statyczna samoorganizacja jest doskonałym narzędziem do uzyskiwania złożonych materiałów o niespotykanie szerokim spektrum właściwości. Jednakże, w dzisiejszych czasach bywa to niewystarczające. Naukowcy prowadzą szeroko zakrojone badania nad materiałami pozwalającymi na sterowanie nim i uzyskiwanie przełączalnych właściwości (L.Wang, L. Xu, Xu i Kotov, 2012). Jednym ze sposobów na osiągnięcie postawionego celu jest tworzenie systemów dynamicznie się samoorganizujących. Jednakże, należy podkreślić, że wymagają one ciągłego dostarczania energii z zewnątrz w postaci promieniowania

elektrycznego, światła czy też ciepła. Energia jest bezpowrotnie zużywana na pozostanie układu w stanie innym niż równowagowy.

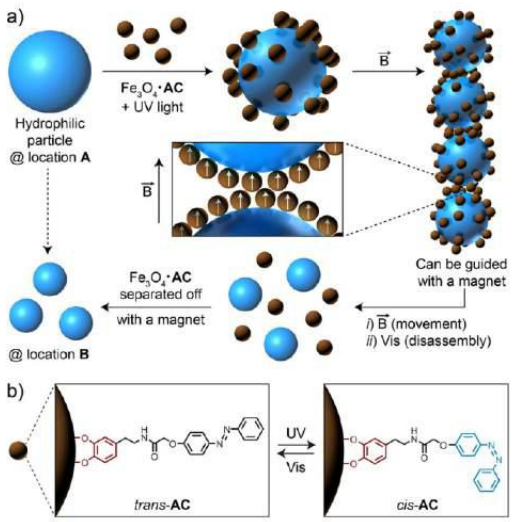
Warto podkreślić, iż pod względem formalnym każdy żywy organizm może być uznany za wytwór dynamicznej samoorganizacji. W tym przypadku energia konieczna do podtrzymania uporządkowanego stanu dostarczana jest z pożywieniem lub w postaci promieniowania. Modelowym przykładem dynamicznej samoorganizacji są kolonie bakterii (Copeland i D. B. Weibel, 2009). Ich obserwacja może przyczynić się do zrozumienia zasad rządzących tym zjawiskiem. Jednakże, jednym z najciekawszych przykładów siły drzemiącej w dynamicznie samoorganizujących się układach są mrówki ogniste (Mlot, Tovey i Hu, 2011). W momencie zagrożenia utonięciem potrafią one łączyć się razem w coś na kształt tratwy, która jest w stanie unosić się na powierzchni wody nawet przez kilka dni, podczas gdy pojedyncze mrówki toną w odmętach wody.



Rysunek 33. Kolonia mrówek ognistych unoszących się na powierzchni wody (Mlot, Tovey i Hu, 2011)

Dotychczas opisano wiele interesujących przykładów dynamicznej samoorganizacji nanocząstek wytworzonych przez ludzi w laboratorium. Godnym wspomnienia przykładem jest system pozwalający na transport diamagnetycznych obiektów z wykorzystaniem pola magnetycznego oraz ich odwracalnego łączenia się z fotoprzełączalnymi nanocząstkami tlenku żelaza o właściwościach superparamegnetycznych. Elementami czułymi na rodzaj padającego promieniowania elektromagnetycznego były ugrupowania azobenzenowe będące składowymi otoczki organicznej okalającej nanocząstki tlenku żelaza (Rysunek 34, (Chovnik, Balgley, Goldman i Klajn, 2012)).

Mechanizm rządzący przedstawionym na powyższym rysunku układem jest następujący: dipole magnetyczne oddalonych znacznie od siebie nanocząstek wykazują chęć układania się w polu magnetycznym, jednakże drgania termiczne są silniejsze i uniemożliwiają osiągnięcie uporządkowanego stanu. W wyniku naświetlenia promieniowaniem ultrafioletowym ugrupowanie azobenzenowe przechodzi w formę cis, co drastycznie wpływa na wzrost właściwości hydrofilowych i skutkuje silnym oddziaływaniem przyciągającym między ligandami na powierzchni nanocząstek. W efekcie dochodzi do aglomeracji nanocząstek – odwracalnego łączenia się ich w większe skupiska. Aby ponownie wrócić do formy zdyspergowanej należy układ pogrzać lub dostarczyć do niego światło widzialne.

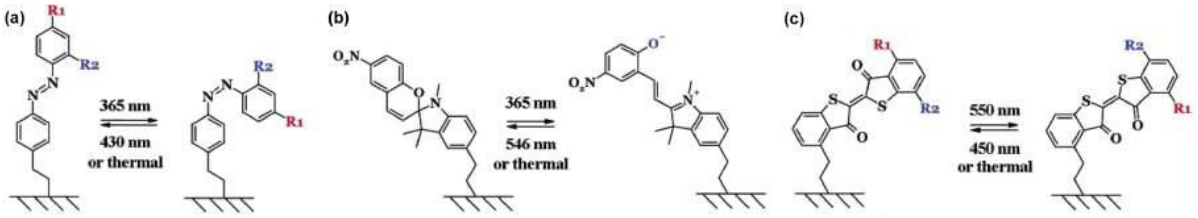


Rysunek 34. Schemat działania fotoczułego układu na bazie nanocząstek tlenku żelaza: a) schemat mechanizmu przełączalności polem magnetycznym, b) wzory ligandów fotoprzełączalnych (Chovnik, Balgley, Goldman i Klajn, 2012)

7. Fotoprzełączalność

Uzyskiwanie dynamicznie samoorganizujących się układów przy użyciu promieniowania elektromagnetycznego posiada wiele zalet. Po pierwsze, możliwe jest dostarczenie go do układu z bardzo dużą precyzją. Stosowanie filtrów monochromatycznych pozwala na sterowanie ilością energii dostarczonej do układu poprzez zmianę długości fali padającego światła. Kinetyka przełączania układów za pomocą promieniowania jest bardzo szybka w porównaniu do innych bodźców jak chociażby zmian temperatury. Ponadto, należy odnotować, że jest to technika nie wprowadzająca do układu dodatkowych zanieczyszczeń.

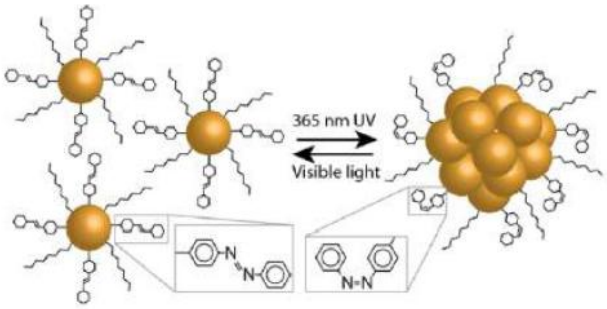
Efekt czułości na padające promieniowanie elektromagnetyczne uzyskuje się w wyniku stosowania związków fotochromowych takich jak azobenzen, diaryloeteny, stilbeny, fulgidy oraz spiropirany. Jednakże, nie wszystkie z wymienionych substancji sprawdzą się w roli przełączników. Wymagane jest, aby układ samoczynnie i szybko wracał do stanu początkowego po odcięciu źródła promieniowania. Tylko spełnienie tych warunków pozwoli na stworzenie dynamicznego materiału. Fijałkowski wraz ze swoimi współpracownikami zaproponował tworzenie fotoprzełączalnych materiałów wykorzystując ugrupowania azobenzenowe, spiropiranowe oraz tioindygo (Rysunek 35).



Rysunek 35. Fotoczułe przełączniki stosowane w dynamicznych systemach

Ogólny mechanizm działania znakomitej większości systemów opartych na ugrupowaniach światłoczułych zostanie przedstawiony na przykładzie ligandu

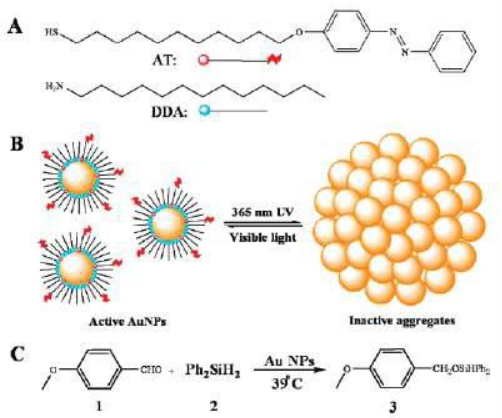
azobenzenowego przyłączonego do powierzchni nanocząstek złota (Rysunek 36). Molekuły przyłączone do nanocząstek są rozbudowane a co za tym idzie nanocząstki nimi pokryte są stabilne w rozpuszczalnikach niepolarnych. W wyniku naświetlenia światłem z zakresu ultrafioletu ugrupowanie azobenzenowe ulega izomeryzacji z formy trans do cis co skutkuje zmianą właściwości na hydrofilowe. Nanocząstki pragnąc uniknąć kontaktu z niepolarnym otoczeniem przyciągają się tworząc aglomeraty. Układ wróci do stanu początkowego po oświetleniu światłem widzialnym lub w wyniku dostarczenia ciepła.



Rysunek 36. Schemat aglomeracji nanocząstek w skutek izomeryzacji azobenzenu (C.Warren, Guney-Altay i Grzybowski, 2012)

7.1 Nanocząstki fotoprzełączalne

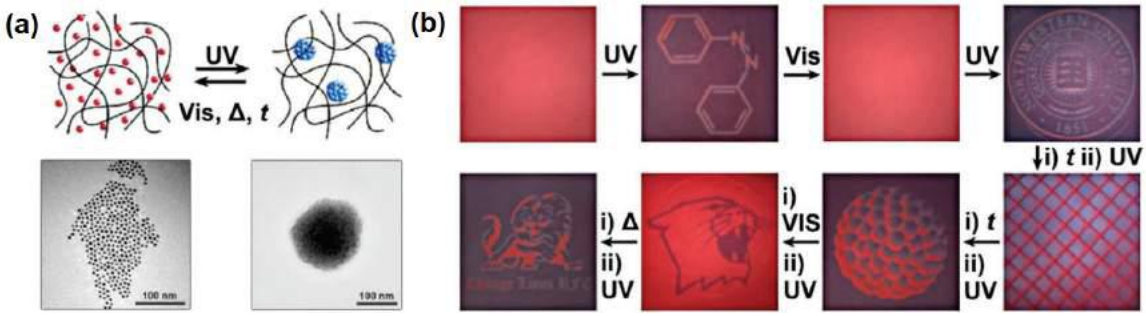
Jedną z pierwszych wzmianek odnośnie fotoprzełączalnych nanocząstek opublikował Wei i jego współpracownicy (Wei, Han, Kim, Soh i Grzybowski, 2010). W swoich badaniach użyli oni nanocząstek złota o średnicy 5.5 nm o binarnym opłaszczeniu (dodecyloamina i alkanotiol z ugrupowaniem azobenzenowym) jako katalizatorów reakcji hydrosililowania. Zgodnie z mechanizmem opisanym w paragrafie 7 nanocząstki tworzą stabilny koloid w rozpuszczalnikach niepolarnych, gdy azobenzen jest w formie trans. W tej formie są one zdolne do katalizowania reakcji. Naświetlenie światłem UV prowadzi do aglomeracji, która skutkuje wygaszeniem właściwości katalitycznych. Należy podkreślić, iż możliwym jest otrzymywanie produktu hydrosilowania podczas naświetlania światłem widzialnym.



Rysunek 37. Wzory zastosowanych ligandów (a), schemat działania systemu (b) oraz katalizowana przez nanocząstki reakcja (c) (Wei, Han, Kim, Soh i Grzybowski, 2010)

Kolejnym wartym uwagi przykładem jest system stanowiący połączenie nanocząstek złota opłaszczonych molekułami zawierającymi ugrupowanie azobenzenowe i żelowej

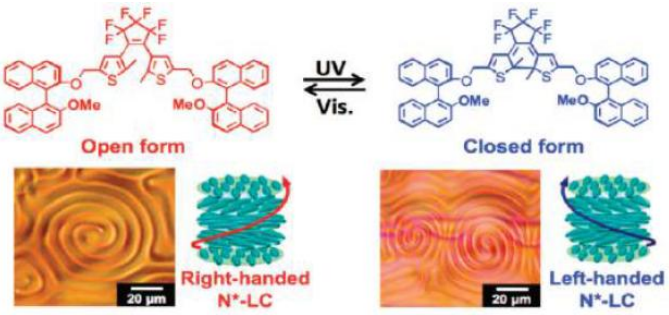
matrycy (Klajn, Wesson, Bishop i Grzybowski, 2009). W wyniku naświetlenia światłem UV oraz aglomeracji zaobserwowano zmianę barwy materiału. W ten sposób otrzymano „papier" po którym możliwe jest pisanie światłem (Rysunek 38). Rozdzielczość otrzymanych obrazów była rzędu mikrometrów, a kolor „pisma" zmieniał się w zależności od natężenia padającego światła. Dynamiczność opisanego materiału objawiała się samoistnym zanikiem otrzymanego wzoru.



Rysunek 38. Schemat systemu zmieniającego barwę pod wpływem światła UV wraz ze zdjęciami TEM (a) oraz wyprodukowanymi wzorami (b) (Klajn, Wesson, Bishop i Grzybowski, 2009)

7.2. Fotoprzełączalne ciekłe kryształy

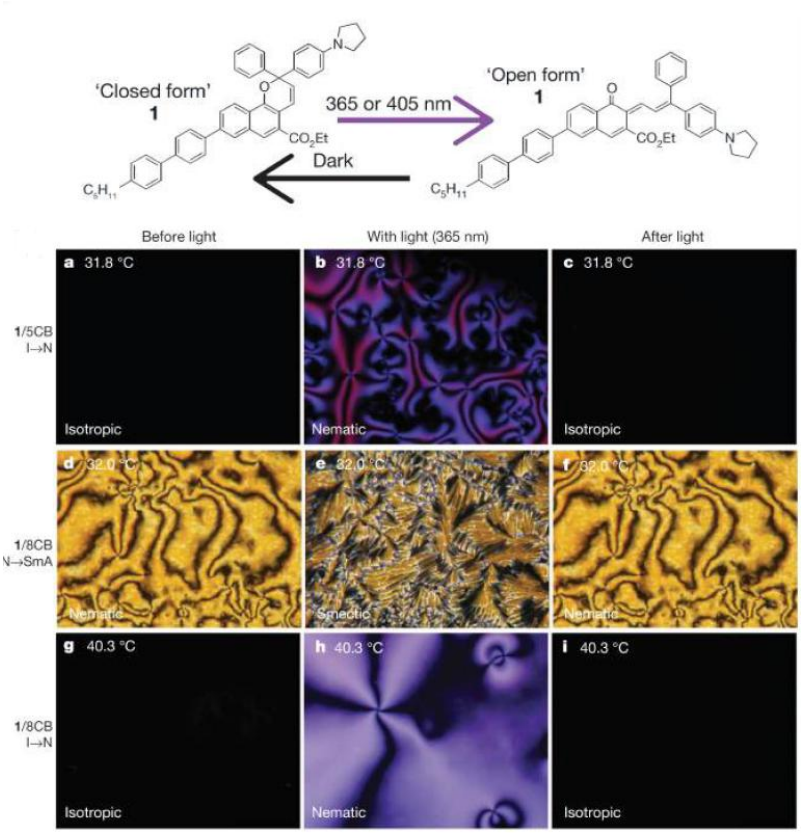
Możliwość dynamicznego zmieniania właściwości materiałów za pomocą kilku bodźców jednocześnie (multiresponsywność) wydaje się być niezwykle interesująca. Osiągnięcie takiego stanu jest możliwe dzięki połączeniu ciekłokrystalicznej matrycy z fotoprzełącznikami. W literaturze odnotowano przykłady molekuł, które łączą w sobie obie cechy. W konsekwencji są one bardzo rozbudowane, a szlak syntetyczny niezwykle trudny (Frigoli i Mehl, 2004). Doskonalszym rozwiązaniem jest domieszkowanie ciekłokrystalicznej matrycy molekułami z ugrupowaniem fotoprzełączalnym. Z powodzeniem otrzymano układ w którym za pomocą światła zmieniano skręt helis w chiralnej fazie nematycznej (Hayasaka, Miyashita, Nakayama, Kuwada i Akagi, 2012), co przedstawiono na Rysunku 11.



Rysunek 39. Zmiana skrętności układu helikalnego w domieszkowanej chiralnej fazie nematycznej (Hayasaka, Miyashita, Nakayama, Kuwada i Akagi, 2012)

W znakomitej większości przypadków oświetlenie zdomieszkowanego fotoprzełączalnym związkiem ciekłego kryształu prowadzi do zaniku uporządkowanej formy i otrzymania fazy izotropowej (Legge i Mitchell, 1992). Jednakże, opisano przypadki

zwiększenia stopnia uporządkowania systemu uzyskane dzięki padającej wiązce promieniowania elektromagnetycznego (Kosa i inni, 2012). Zastosowany przez Kosa i współpracowników fotoprzełącznik po absorpcji fotonów przybiera płaską, wydłużoną formę, która sprzyja osiągnięciu bardziej zorganizowanej struktury (Rysunek 12).



Rysunek 40. Struktura fotoprzełącznika i zmiana faz ciekłokrystalicznych w wyniku oświetlania (Kosa i inni, 2012)

Kolejnym interesującym możliwym podejściem pozwalającym na uzyskanie multiresponsywnych agregatów nanocząstek jest pokrycie ich powierzchni za pomocą mieszanek ligandów funkcjonalnych (Zep i inni, 2014). Wykorzystując nanocząstki srebra i złota pokryte dwoma typami ligandów: mezogenicznymi oraz azobenzenowymi autorzy otrzymali materiały, których struktura mogła być kontrolowana jednocześnie za pomocą zmian temperatury jak i promieniowania z zakresu UV-VIS. Podejście takie pozwala na uzyskanie materiałów w fazie stałej. Kolejne badania (Tomczyk, Promiński, Bagiński, Górecka i Wójcik, 2019) pokazały, że dzięki zastosowaniu rozbudowie struktury przestrzennej stosowanych do modyfikacji powierzchni nanocząstek ligandów możliwe jest uzyskanie multiresponsywnych nanomateriałów o kontrolowanym położeniu pasma plazmonowego.

8. Podsumowanie

Układy hybrydowe to materiały łączące w sobie właściwości charakterystyczne dla związków organicznych jak i nieorganicznych. To połączenie owocuje otrzymywaniem kompozytów o nowych, unikatowych cechach i gamie potencjalnych zastosowań

w dziedzinach dla których możliwości tradycyjnych materiałów są niewystarczające. Ponadto, otrzymywanie materiałów w procesie samoorganizacji wykazuje się niższymi kosztami wytwarzania i brakiem konieczności stosowania wyspecjalizowanej aparatury naukowej. Trzecią zaletą opisywanych w tej pracy materiałów jest ich dynamiczność. W praktyce oznacza to, że właściwości kompozytu nie są mu przypisane raz na zawsze a podlegają zmianom pod wpływem zewnętrznych czynników. Wymienione zalety multiresponsywnych, fotoprzełączalnych materiałów hybrydowych sprawiają, że cieszą się one nie gasnącym zainteresowaniem środowiska naukowego.

Bibliografia:

1. Ajazzuddin, M., Jeswani, G., & Jha, A. (2015). Nanocosmetics: Past, Present and Future Trends. *Recent Patents Nanomed.*, pp. 3-11.
2. C.Warren, S., Guney-Altay, O., & Grzybowski, B. A. (2012). Responsive and nonequilibrium nanomaterials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pp. 2103-2111.
3. Chovnik, O., Balgley, R., Goldman, J. R., & Klajn, R. (2012). Dynamically self-assembling carriers enable guiding of diamagnetic particles by weak magnets. *Journal of the American Chemical Society*, pp. 19 564–19 567.
4. Copeland, M. F., & D. B. Weibel. (2009). Bacterial swarming: a model system for studying dynamic self-assembly. *Soft Matter*, pp. 1174–1187.
5. Freundlich, M. M. (1963). Origin of the electron microscope. *Science*, pp. 185–188.
6. Frigoli, M., & Mehl, G. H. (2004). Room temperature nematic photoswitchable liquid crystals-molecular modularisation of functional elements. *European Journal of Organic Chemistry*, pp. 636–642.
7. Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E. M., & Liz-Marzán, L. M. (2010). Directed self-assembly of nanoparticles. *ACS nano*, pp. 3591–3605.
8. Grzybowski, B. A., Fitzner, K., Paczesny, J., & Granick, S. (2017). From dynamic self-assembly to networked chemical systems. *Chemical Society Review*.
9. Grzybowski, B. A., Wilmer, C. E., Kim, J., Browne, K. P., & Bishop, K. J. (2009). Self-assembly: from crystals to cells. *Soft Matter*, pp. 1110–1128.
10. Hayasaka, H., Miyashita, T., Nakayama, M., Kuwada, K., & Akagi, K. (2012). Dynamic photoswitching of helical inversion in liquid crystals containing photoresponsive axially chiral dopants. *Journal of the American Chemical Society*, pp. 3758–3765.
11. Kickelbick, G. (2007). Introduction to Hybrid Materials. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.
12. Klajn, R., Wesson, P., Bishop, K., & Grzybowski, B. (2009). Writing self-erasing images using metastable nanoparticle "inks". *Angewandte Chemie*, pp. 7169–7173.
13. Kosa, T., Sukhomlinova, L., Su, L., Taheri, B., White, T. J., & T. J. Bunning. (2012). Light induced liquid crystallinity. *Nature*, p. 347.
14. L.Wang, L. Xu, H. K., Xu, C., & Kotov, N. A. (2012). Dynamic nanoparticle assemblies. *Accounts of Chemical Research*, pp. 1916–1926.
15. Lal, S., Link, S., & Halas, N. J. (2007). Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nature Photonics*, pp. 641-648.
16. Legge, C. H., & Mitchell, G. R. (1992). Photo-induced phase transitions in azobenzene doped liquid crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 492.

17. Lu, W., & Lieber, C. M. (2007). Nanoelectronics from the bottom up. *Nature Materials*, pp. 841-850.
18. Mlot, N. J., Tovey, C. A., & Hu, D. L. (2011). Fire ants self-assemble into waterproof rafts to survive floods. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, pp. 7669–7673.
19. Moghimi, S. M., Hunter, A. C., & Murray, J. C. (2005). Nanomedicine: current status and future prospects. *FASEB J.*, pp. 311-330.
20. PWN. (2020). *Słownik języka polskiego*. Retrieved from https://sjp.pwn.pl/sjp/hybryda;2560929.html
21. *The United States National Nanotechnology Initiative*. (2020). Retrieved from https://www.nano.gov/nanotech-101/special
22. Tomczyk, E., Promiński, A., Bagiński, M., Górecka, E., & Wójcik, M. (2019). Gold Nanoparticles Thin Films with Thermo- and Photoresponsive Plasmonic Properties Realized with Liquid- Crystalline Ligands. *Small*, p. 1902807.
23. Wei, Y., Han, S., Kim, J., Soh, S., & Grzybowski, B. A. (2010). Photoswitchable catalysis mediated by dynamic aggregation of nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, pp. 11 018–11 020.
24. Zep, A., Wojcik, M. M., Lewandowski, W., Sitkowska, K., Prominski, A., Mieczkowski, J., Pociecha, D., Gorecka, E. (2014). Phototunable liquid-crystalline phases made of nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, pp. 13 725–13 728.

27. ANALIZA WYBRANYCH SUBSTANCJI CZYNNYCH, CZYLI CO POWINNY ZAWIERAĆ PREPARATY PRZECIWTRĄDZIKOWE

Agnieszka Łaska-Jesionowska
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
Email: agnieszka.laska@chemia.uni.lodz.pl

Paulina Muskała
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
Email: paulina.muskala@unilodz.eu

Agnieszka Skotowska
Uniwersytet Łódzki, Wydział Zarządzania
ul. Matejki 20/26, 90-237 Łódź
Email: agnieszka.skotowska@uni.lodz.pl

Anna Fenyk
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
Email: anna.fenyk@chemia.uni.lodz.pl

1. Wstęp

Trądzik pospolity (Acnevulgaris), zwany również trądzikiem zwyczajnym, jest jedną z najczęściej występujących dermatoz, która dotyka około 80% z całego społeczeństwa i coraz częściej występuje u osób dorosłych około 40-50. roku życia. Występowanie zmian trądzikowych zauważono już w starożytności, co świadczy o tym, że jest to również jedna z najstarszych dermatoz skóry [Janda K. iChwiłkowska M., 2014].

Problem, jakim do chwili obecnej jest trądzik pospolity, dotyka ludzi na całym świecie, co jednocześnie przyczynia się do pracy wielu specjalistów z różnych jednostek naukowych oraz ciągłego poszukiwania nowszych i skuteczniejszych metod leczenia.

Skóra trądzikowa posiada cechy zarówno skóry mieszanej, jak i tłustej, tak więc produkty do pielęgnacji powinny zawierać w swoim składzie dodatkowe substancje o działaniu[Iwan-Ziętek I, Wesołowska J., Ziętek R., Marchlewicz M., 2015] :

- ✓ sebostatycznym(m.in. lukrecja gładka, niepokalanek, śliwa afrykańska,zielona herbata, soja owłosiona, kwas azelainowy, kwas salicylowy, związki cynku, ekstrakt z ziaren lnu),
- ✓ bakteriostatycznym i bakteriobójczym (m.in. nagietek, rumianek, melisa, drzewo herbaciane, kwas azelainowy, kwas glikolowy, kwas salicylowy),
- ✓ nawilżającym i łagodzącym (np. kwas hialuronowy, pantenol, mocznik, zielona herbata),

- ✓ przeciwzapalnym (m.in. aloes zwyczajny, oczar wirginijski, alantoina, flawonoidy, d-pantenol, kwas azelainowy),
- ✓ keratolitycznym (np. mocznik, alfa-hydroksykwasy, kwas glikolowy, kwas mlekowy, kwas salicylowy, kwas azelainowy, mocznik).

2. Przegląd wybranych substancji czynnych

W preparatach przeznaczonych do pielęgnacji skóry trądzikowej znajdziemy bardzo dużo różnych substancji czynnych, pomagających w leczeniu tej dermatozy oraz łagodzących skutki jej leczenia farmakologicznego. Poniżej opisane zostały tylko niektóre substancje, w tym te najczęściej występujące w produktach pielęgnacyjnych ze wskazaniem ich działania na skórę.

Olej konopny - otrzymywany w wyniku tłoczenia na zimno nasion lub ekstrakcji dwutlenkiem węgla kwiatów Konopi siewnej (*Cannabissativa L.*). Jest olejem niezwykle cennym, głównie z uwagi na wyważoną proporcję kwasów Omega 3 w stosunku do Omega 6 (3:1). Dodatkowo olej ten bogaty jest w witaminy z grupy E, B, A i K, jony cynku, jony magnezu, jony wapnia, fitosterole [Mojska H., 2020]. Nie jest odporny na ogrzewanie.
Olej konopny nie wywołuje alergii, jest bardzo dobrze tolerowany przez skórę – penetruje w głąb skóry i szybko się wchłania. Wykazuje działanie nawilżające, łagodzące, odżywcze, regenerujące i przeciwzapalne. Wygładza skórę, dodając jej miękkości oraz sprężystości [Glinka M. i Glinka R., 2008].W produktach kosmetycznych może stanowić nawet do 95% formulacji, jednak zaleca się zmieszanie go z innymi olejami.

Olej Tamanu - pozyskiwany z owoców (orzechów) drzewa *Calophylluminophyllum*, zwanego potocznie Gumiakiem, występującego na wyspach Oceanu Spokojnego.
W jego bogatym składzie znajdujemy m.in. kwas oleinowy, linolowy, palmitynowy, stearynowy oraz kalofillowy, glikolipidy, fosfolipidy, kumaryny, sterole oraz laktony. Ten zróżnicowany skład daje wielokierunkowe działanie na skórę: przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybicze oraz przeciwzapalne [Zielińska A. i Nowak I., 2014]. Dodatkowo olej ten wykazuje doskonałe właściwości łagodzące, regeneracyjne, nawilżające, pomaga w redukcji przebarwień i wygładza skórę, dając efekt uelastycznienia i odprężenia [Lamer-Zarawska E., Chwała C., Gwardys A., 2012].

W produktach kosmetycznych, ze względy na jego intensywny zapach i kolor zaleca się stężenie do 50%. W połączeniu z innymi olejami doskonale nadaje się do pielęgnacji ropnych wykwitów trądzikowych. Jest olejem odpornym na ciepło.

Olej z krokosza barwierskiego - otrzymywany z tłoczenia na zimno nasion rośliny *CarthamusTinctorius*. Jest to roślina jednoroczna uprawiana głównie w Indiach, Stanach Zjednoczonych, Meksyku. Nazywany inaczej olejem z ostu.

W jego bogatym składzie wyróżnia się kwas linolowy, oleinowy, palmitynowy, stearynowy, linolenowy, arachidowy, witaminy A i E oraz fitosterole [Szczypska M, 2019]. Wykazuje działanie przeciwzapalne, wzmacniające barierę ochronną skóry, zapobiegając utracie wodyi pomagając w neutralizacji wolnych rodników. Doskonale zmiękcza skórę. Może być stosowany jako czysty olejek (do 95%) lub jako substancja czynna w kosmetykach przeznaczonych do cery tłustej i trądzikowej, również w stanach zapalnych. Nie pozostawia tłustej warstwy, szybko się wchłaniając. Olej ten nie jest odporny na wysokie temperatury i jest podatny na utlenianie.

Olej z nasion malin - pozyskiwany w wyniku tłoczenia na zimno nasion malin *RubeusIdeaus*, uprawianych na całym świecie.

W składzie tego oleju znajdziemy m.in. NNKT, w tym Omega 3 i Omega 6, kwas elagowy, witaminy A i E, karetonoidy [Zielińska A. i Nowak I., 2014]. Jest doskonałym przeciwutleniaczem.Charakteryzuje się właściwościami,przeciwzapalnymi,przeciwbakteryjny mi, przeciwwirusowymi, przeciwalergicznymi, nawilżającymii pielęgnacyjnymi. Wzmacnia barierę lipidową skóry, podnosi odporność na zakażenia i przyspiesza gojenie. Warte podkreślenia jest jego działanie związane z gruczołami łojowymi – zapobiega zaczopowaniu ujść tych gruczołów, jednocześnie hamując proces ich rogowacenia [Lamer-Zarawska E. i in., 2012].

Olej z malin jest niezwykle lekki, szybko się wchłania i nie pozostawia tłustego filmu. W produktach kosmetycznych stosowany jako substancja czynna w maksymalnym stężeniu do 20%, ze względu na wysoką zawartość kwasów nienasyconych.

Olej z pestek arbuza - inaczej nazywany olejem ootanga lub olejem Kalahari. Uzyskiwany metodą tradycyjną, tłoczony na zimno. Nasiona są wydłubywane z łuski, suszone na słońcu a następnie wyciskane. Olej z pestek arbuza zawiera prawie 80% nienasyconych kwasów tłuszczowych, m.in. kwas linolowy, alfa-linolenowy, oleinowy, witaminy A, B, C i PP [online]. Wykazuje działanie głęboko nawilżające, łagodzące podrażnienia, regenerujące, wzmacniające barierę hydrolipidową skóry, zmiękczające i spowalniające procesy starzenia się skóry. W przypadku cery trądzikowej wykazuje także działanie przeciwbakteryjne i przeciwzapalne. Nie jest komedogenny.

W produktach kosmetycznych jest stosowany w ilości do 95% lub w połączeniu z innymi olejami. Charakteryzuje się bardzo lekką konsystencją, dzięki czemu szybko się wchłania, nie pozostawiając lepkiej warstwy na skórze.

Olej lniany - otrzymywany poprzez tłoczenie na zimno nasion lnu zwyczajnego *LinumUsitatissimum*,który pochodzi z Bliskiego Wschodu i jest rośliną użytkową uprawianą już od kilku tysięcy lat.Olej lniany w swoim składzie zawiera kwas alfa-linolenowy, oleinowy, linolowy, nasycone kwasy tłuszczowe i witaminę E [Szczypska M, 2019]. Wykazuje doskonałe właściwości przeciwzapalne, zmiękczające, łagodzące. Pobudza procesy regeneracyjne skóry, przyspiesza gojenie.

W kosmetykach zalecany jest w ilości do 70% i w połączeniu z innymi olejami. W wysokich stężeniach wysusza skórę. Nie jest olejem odpornym na ogrzewanie. W przypadku dużych i bolesnych zmian trądzikowych doskonale sprawdzają się ciepłe kompresy z tego oleju.

D-pantenol – czyli prowitamina B5, która niezwykle łatwo wnika w głąb skóry, gromadząc się w skórze właściwej i przekształca się w witaminę B5 (kwas pantotenowy).
Wykazuje doskonałe działanie pielęgnujące i łagodzące. Dzięki swoim higroskopijnym właściwościom doskonale nawilża skórę, zachowując jej jędrność i miękkość. Zapobiega TEWL. D-pantenol jest nietoksyczny i niealergizujący. Nie powoduje podrażnień. Doskonale niweluje zaczerwienienie i łuszczenie się skóry.

Sok/ekstrakt z liści aloesu zwyczajnego - pochodzi z krajów śródziemnomorskich. Naturalnie występuje w Afryce, na Półwyspie Arabskim, w Chinach i Indiach. Uprawiany jest na całym świecie zarówno w szklarniach, jak i jako roślina doniczkowa.

W liściach tej rośliny można znaleźć m.in. kwas bursztynowy, cynamonowy, antraglikozydy, polisacharydy, aminokwasy, białka i witaminy: biotynę i tiaminę. Jako składnik aktywny charakteryzuje się właściwościami odkażającymi, przeciwzapalnymi, bakteriobójczymi, ściągającymi i łagodzącymi [Grys A. i in., 2011]. Pobudza regenerację naskórka i przyspiesza gojenie zmian trądzikowych. Doskonale zmniejsza reakcje zapalne i regeneruje, pobudzając podziały komórkowe w skórze [Lamer-Zarawska E. i in., 2012].
W produktach kosmetycznych jego zawartość soku wynosi do 10%, głównie ze względu na odczucie lepkości na skórze.

Alfa-bisabolol - to substancja czynna, którą znajdziemy w kwiecie *Rumianu rzymskiego*. Inaczej nazywana jest lewomenolem. Jej cechą charakterystyczną jest działanie przeciwzapalne, przeciwświądowe, przeciwbakteryjne. Doskonale łagodzi wszelkie podrażnienia skóry, zaczerwienienie a także zapobiega powstawaniu stanów zapalnych. Składnik ten stosowany jest również w kosmetykach przeznaczonych dla niemowląt, przy skórach wrażliwych, alergicznych, trądzikowych czy łuszczycowych.

Niacynamid/niacyna - pochodna kwasu nikotynowego, jednak nie posiada jego właściwości drażniących. Niacyna, posiadająca do 0,1% kwasu nikotynowego jest w porównaniu z innymi postaciami wit. B3 dobrą substancją do zastosowania w kosmetykach.
Posiada właściwości przeciwzapalne oraz ma wpływ na zmniejszenie wydzielania łoju. Zapobiega również TEWL, czyli transepidermalnej utracie wody w naskórku. Wykazuje działanie nawilżające, łagodzące i przeciwpodrażeniowe. Poprawia ukrwienie skóry.

Kwas hialuronowy - związek należący do grupy glukozaminoglikanów. Jego nazwa pochodzi od przezroczystego wyglądu, co z greckiego „hyalos" oznacza szkło. Niestety w miarę upływu wieku jego zawartość się zmniejsza. Kwas ten ma doskonałe właściwości nawilżające, zapobiegając TEWL.

Kwas ten jest substancją biozgodną, co oznacza, że nie powoduje podrażnień i nie wywołuje alergii [Czajkowska D., Milner-Krawczyk M., Kazanecka M., 2011]. Dzięki silnym właściwościom higroskopijnym staje się doskonałą ochroną dla naszej skóry, łagodzi podrażnienia, wpływa na odbudowę naskórka, wygładza, ujędrnia i poprawia elastyczność skóry.

Mocznik - ma postać krystalicznego, białego proszku, jest bezwonny, dzięki czemu doskonale sprawdza się w kosmetykach dla cer wrażliwych i alergicznych. Jest humektantem, czyli substancją pochłaniającą wilgoć, co sprawia, że wykazuje działanie intensywnie nawilżające [online1].

Mocznik w stężeniu do 10% dodatkowo działa przeciwzapalnie, przeciwbakteryjnie i przeciwświądowo, pomagając w walce z trądzikiem. Przyspiesza regenerację skóry. W wyższym stężeniu jest keratolityczny, ułatwia złuszczanie, doskonale zmiękcza skórę, jednocześnie zwiększając przepuszczalność warstwy rogowej dla innych substancji [Lamer-Zarawska E. i in., 2012].

Preparaty kosmetyczne z dodatkiem mocznika z powodzeniem stosowane są również w pielęgnacji łuszczycy, rybiej łuski czy innych chorób, którym towarzyszy nadmierna suchość skóry.

Alantoina - pochodna mocznika. W środowisku naturalnym znajdziemy ją w korzeniach żywokostu lekarskiego, w fasoli, soi, kasztanowcu i miodunce plamistej. W preparatach kosmetycznych stosowana jest alantoina syntetyczna.
Działa nawilżająco, łagodząco i regenerująco. Wygładza i zmiękcza skórę. Dzięki zdolnościom do pobudzania procesu ziarninowania i właściwościom antyseptycznym z powodzeniem ułatwia gojenie i odbudowę uszkodzonej tkanki [Lamer-Zarawska E. i in., 2012]. Nie podrażnia, nie wywołuje alergii i nie zatyka porów – nie jest substancją komedogenną.

Hydrolatoczarowy - otrzymywany jest w procesie destylacji pędów krzewu *Hamamelis virginiana*, który w środowisku naturalnym występuje w Ameryce Północnej, jednak uprawiany jest na całym świecie.

Woda oczarowa jest bogata w garbniki, flawonoidy, saponiny, kwas galusowy i kwas elagowy. Wykazuje działanie antyseptyczne, przeciwzapalne, ściągające, wzmacniające naczynia krwionośne, łagodzące, oczyszczające, przeciwłojotokowe, odkażające. Doskonale nadaje się do cer trądzikowych, naczynkowych, wrażliwych, podrażnionych, z łuszczycą czy po poparzeniach słonecznych jednak może być przyczyną alergicznego wyprysku kontaktowego [Rzeźnik S., Kordus K., Śpiewak R., 2012].

W produktach kosmetycznych zaleca się stosowanie maksymalnie w ilości do 90% gotowego produktu.

Hydrolat/olejek z drzewa herbacianego - zarówno hydrolat, jak i olejek uzyskiwany jest w procesie destylacji gałązek szczytowych *Malaleucaalternifolia*(Malaleukaskrętnolistna, naturalnie występującej w Australii.

Ze względu na właściwości antyseptyczne, przeciwzapalne i przeciwbakteryjne szczególnie polecany jest przy problemach z trądzikiem, łojotokiem czy przy łupieżu; doskonale oczyszcza skórę, normalizując przy tym pracę gruczołów łojowych [Wyszkowska-Kolatko M. i in. 2015]. Wykazuje również działanie ściągające i regenerujące.

Ekstrakt z lukrecji gładkiej - otrzymywany z korzenia lukrecji gładkiej (*Glycyrrhizaglabra*), byliny z rodziny bobowatych, która występuje w Europie i Azji. To właśnie w jej korzeniu oraz odnogach znajdują się cenne substancje tj. saponiny triterpenowe, kumaryny, flawonoidy, polisacharydy, aminokwasy, fitosterole czy witaminy z grupy B [online2]. To właśnie dzięki glicyryzynie, jej solom wapniowym i potasowym (saponiny), flawonoidom oraz izoflawonom, ekstrakt wykazuje silne działanie przeciwzapalne, farmakologicznie zbliżone do działania hormonów kortykosteroidowych, oraz przeciwbakteryjne [Lamer-Zarawska E. i in., 2012]. Dodatkowo chroni przed promieniowaniem UV. Nie powoduje alergii.

Ekstrakt stosowany jest w kosmetykach w stężeniu do 5%. Zalecany do cer tłustych, trądzikowych, skłonnych do wyprysków, wrażliwych, podrażnionych i zaczerwienionych.

Kwas szikimowy - jest kwasem z grupy alfa-hydroksykwasów (AHA) a pozyskiwany jest z anyżu gwiaździstego (z japońskiego Shikimi), pochodzącego z południowo-wschodniej Azji, inaczej nazywanego również badianem właściwym [Korzeniewska-Rybicka I, 2016].

Kwas pozyskuje się z owoców, które po wysuszeniu mają kształt rozgwiazdy o brunatnym zabarwieniu.

Kwas szikimowy doskonale sprawdza się w kosmetykach przeciwtrądzikowych ze względu na właściwości antybakteryjne, przeciwgrzybicze, regulujące pracę gruczołów łojowych a tym samym wydzielania sebum oraz odblokowując ich ujścia. Wykazuje delikatne działanie złuszczające, działając na skórę wygładzająco. Dzięki swoim właściwościom depigmentacyjnym pozwala uzyskać jednolity koloryt a skóra staje się bardziej rozświetlona. Dodatkową zaletą jest działanie nawilżające, tak niezbędne dla cer problematycznych, z trądzikiem, przesuszonych czy z przebarwieniami spowodowanymi promieniowaniem UV. Nie powoduje podrażnień i nie przesusza skóry. Zalecane dozowanie w kosmetykach - do 5 %.

Kwas azelainowy - naturalny związek dikarboksylowy, występujący między innymi w ziarnach zbóż m.in. w jęczmieniu, życie oraz pszenicy [Reszke R. i Szepieltowski J, 2016]. Jest on również wytwarzany przez drożdżaki tj. Pityrosporumovale czy Malasesiafurfur, które są częścią naszej flory skórnej.

Kwas azelainowy (AzA) charakteryzuje się wielokierunkowym działaniem, co jest niezwykle istotne w przepadku wielu chorób skóry. Dzięki właściwościom przeciwzapalnym, bakteriostatycznym i bakteriobójczym doskonale sprawdza się w preparatach przeciwtrądzikowych, działając jednocześnie na bakterie tlenowe i beztlenowe [Nowicka D., Szepieltowski J., 2015]. W badania naukowych dowiedziono również brak oporności na AzAPropionibacteriumacnes, bakterii mającej swój udział w etiopatogenezie trądziku pospolitego. Kwas ten bierze udział w regulowaniu procesów keratynizacji, dzięki czemu działa przeciwzaskórnikowo. Dodatkowo jego cechą jest działanie depigmentacyjne [Dębek P. i in., 2018]. Preparaty kosmetyczne z kwasem azelainowym stosowane są również w przypadku trądziku różowatego, przebarwień pozapalnych oraz przy innych problemach, związanych z zaburzonym rogowaceniem naskórka.

Azeloglicyna - pochodna kwasu azelainowego, składającą się z kwasu azelainowego i glicyny. Wykazuje, tak jak AzA, wielokierunkowe działanie a dzięki dodatkowej zawartości glicyny również działa nawilżająco, nadając skórze miękkość i elastyczność [Lamer-Zarawska E. i in., 2012]. W preparatach pielęgnacyjnych występuje najczęściej w ilości do 10%.

Bakuchiol - retinoid roślinny, pozyskiwany z liści i nasion rośliny *Psoraleacorylifolia*, inaczej nazywanej również Babchi [online3]. Należy do rodziny bobowatych, występuje w Azji i krajach Południowej Afryki. Od bardzo wielu lat był używany w medycynie indyjskiej i chińskiej do leczenia wielu dermatoz skórnych.

Jego cechą charakterystyczną jest działanie zbliżone do retinoidów stosowanych w leczeniu trądziku pospolitego lecz bez występowania skutków ubocznych. Posiada właściwości przeciwbakteryjne, przeciwzapalne, normalizujące pracę gruczołów łojowych, dzięki czemu ogranicza rozwój bakterii Propionibacteriumacnes, reguluje wydzielanie sebum [Chopra B. Dhingra A.K., Dhar K., 2013]. Dzięki delikatnym właściwościom złuszczającym zapobiega powstawaniu zaskórników. Bakuchiol nie powoduje podrażnień, za to łagodzi również skutki promieniowania UV – nie jest fotouczulający tak jak retinol.

2. Podsumowanie

W powyższym artykule przedstawione zostały tylko wybrane substancje, które można znaleźć w preparatach przeciwtrądzikowych, dostępnych w aptekach czy drogeriach. Pielęgnacja skóry trądzikowej jest niezwykle istotnym elementem całej terapii, co zostało również podkreślone przez Polskie Towarzystwo Dermatologiczne, które wyraziło swoje stanowisko w sprawie głównych kierunków pielęgnacji cery trądzikowej [Szepieltowski J. i in., 2012]. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, iż stosowanie odpowiednio dobranych kosmetyków w tzw. pielęgnacji domowej może przyczynić się do znacznej poprawy stanu skóry a w lekkich, początkowych stadiach tej dermatozy może to być nawet wystarczające do zachowania dobrego stanu.

Bibliografia:

1. Bhawna D., Dhingra A.K., Lal Dhar K., Psoraleacorylifolia L. (Buguchi)- folklore to modern evidence: review, Fititerapia, 2013 Oct; 90; 44-56.
2. Czajkowska D., Milner-Krawczyk M., Kazanecka M., Kwas hialuronowy – charakterystyka, otrzymywanie i zastosowanie, Biotechnology and FoodSciene, 2011, 75(2), 55-70.
3. Dębek P., Piotrowska A., Nastałek M., Totko-Borkusiewicz N., Czerwińska-Ledwig O., Zuziak R., Pilch W., Zastosowanie kwasu azelainowego w wybranych schorzeniach dermatologicznych, Med. Rodz. 2018;21(4):307-314.
4. Glinka M., Glinka R., Oleje roślinne w farmacji, kosmetyce i dietetyce [w] Receptura kosmetyczna z elementami kosmetologii, tom I, Łódź 2008, s.188-190.
5. Grys A., Łowicki Z., Kania A., Parus A., Rośliny zielarskie w leczeniu chorób skóry – bezpieczeństwo i zastosowanie, Postępy Fitoterapii 3/2011, 191-196.
6. Iwan-Ziętek I., Wesołowska J., Ziętek R., Marchlewicz M., Pielęgnacja skóry dotknięta trądzikiem pospolitym, PolishJournal ofCosmetology, 2015,18(3), 176-183.
7. Janda K., Chwiłkowska M., Trądzik pospolity – Etiologia, klasyfikacja, leczenie; AnnalesAcademiaeMedicaeStetinensis Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie, 2014, 60, 2, 13–18.
8. Korzeniewska-Rybicka I., Naprawa, kiedy grypa szaleje, Medecal Tribune 2016, 11.
9. Lamer-Zarawska E., Chwała C., Gwardys A., Rosliny w kosmetyce i kosmetologii przeciwstarzeniowej, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2012, 132, 201, 239-240, 313, 325, 345-348.
10. Mojska H., Olej konopny – czy warto stosować?, 2020, Narodowe Centrum Edukacji Żywieniowej IŻŻ, https://ncez.pl/abc-zywienia-/zasady-zdrowego-zywienia/olej-konopny-----czy-warto-stosowac-.
11. Nowicka D., Szepieltowski J., Kwas azelainowy w dermatologii i kosmetologii, Dermatologia Praktyczna, 2015, 2(37), 17-36.
12. Reszke R., Szepieltowski J., Kwas azelainowy w lecznictwie dermatologicznym w świetle aktualnego stanu wiedzy, Przegląd Dermatologiczny 2013/3, 154-159.
13. Rzeźnik S.Z., Kordus K., Spiewak R., Kosmetyki do cery trądzikowej dostępne w aptekach: Analiza deklarowanych składników aktywnych oraz substancji potencjalnie niebezpiecznych, Estetol Med. Kosmetol 2012, 2(3), 77-82.

14. Szczypska M., Wykorzystanie olejów roślinnych, Zeszyty Naukowe Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. Witelona w Legnicy, 30(1)2019, 313-332.
15. Szepieltowski J., Karpińska-Morowiecka M., Kaszuba A., Langer A., Placek W., Wolska H., Matusiak Ł.(2012), Trądzik zwyczajny: patogeneza i leczenie. Konsensus Polskiego Towarzystwa Dermatologicznego, Przegląd Dermatologiczny, 99; s.649-673.
16. Wyszkowska-Kolatko M., Koczurkiewicz P., Wójcik K., Pękala E., Rośliny lecznicze w terapii chorób skóry, Postepy Fitoterapii 3/2015, 184-192.
17. Zielińska A, Nowak I., Kwasy tłuszczowe w olejach roślinnych i ich znaczenie w kosmetyce, Chemik 2014, 68, 2, 103-110.

Wykaz stron internetowych:

18. [online] https://codziennikkosmetyczny.pl/2020/08/17/olej-z-nasion-arbuza-właściwości-i-zastosowanie/; dostęp 09.09.2020r.
19. [online1] https://biotechnologia.pl/kosmetologia/mocznik-w-kosmetykach,12801; 08.09.2020r.
20.)[online2] Kulik N., Zastosowanie pochodnych lukrecji gładkiej w kosmetyce, https://biotechnologia.pl/kosmetologia/zastosowanie-pochodnych-lukrecji-gladkiej-w-kosmetyce,17621; dostęp 08.09.2020r.
21. [online3] Kulawik-Pióro A.,Bakuchiol – retinoid botaniczny i jego zastosowanie w kosmetykach antiage, https://biotechnologia.pl/kosmetologia/mocznikwkosmetykach,12801,dostęp 09.09.2020r.

28. BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ SIARKI W GLEBACH ORNYCH W ZLEWNI RZEKI BUG (1995 – 2015)

mgr inż. Urszula Tarasiuk[1]
Politechnika Białostocka,
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska
ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok
Email: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Na terenach o ograniczonej emisji przemysłowej i na glebach o niskiej koncentracji frakcji koloidalnej oraz substancji organicznej występuje deficyt siarki przyswajalnej. Przeprowadzone w ostatnich latach, w Polsce badania wykazały, że ponad połowa (57%) badanych gleb zawiera siarkę przyswajalną na poziomie naturalnym. Wyniki te wskazują na ich niską koncentrację w ten składnik [Krauze, Bowszys, 2001, Motowicka-Terelak, Terelak 1998]. Dostępność składników pokarmowych, do których zaliczamy również siarkę, w glebie pod wpływem nawożenia stanowi cały czas aktualny problem oraz nabiera większego znaczenia w sytuacjach, gdy do gleb wprowadzamy substancje pochodzące z odpadów. Wprowadzenie siarki do gleby nie jest równoznaczne z jego całkowitą dostępnością dla roślin w niej rosnących, przede wszystkim ze względu na zachodzące w glebie procesy sorpcji oraz desorpcji [Mazur 1995, Mazur i Sądej 1989, White i in. 2003]. Celem artykułu jest badanie zawartości siarki w glebach użytkowanych rolniczo pobranych w zlewni rzeki Bug, na terytorium Polski. Analizę przeprowadzono na podstawie wyników badań wykonanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w latach 1995 - 2015. W celu analizy zawartości siarki w glebach ornych dorzecza rzeki Bug pobranych w odstępach 5 lat, na przełomie 1995 - 2015 roku wykorzystano wyniki otrzymane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Próbki gleb pobrano na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni osiągającej wartość około 100 m^2 [Pakuła, 2011, Kuziemska i in., 2011, Gondek i in., 2005, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Zawartości siarki przedstawione poniżej w Tab. 2. są zróżnicowane. Średnie jego koncentracje mieszczą się w zakresie od 1,02±0,23 $mg \cdot kg^{-1}$ do 1,49±0,48 $mg \cdot kg^{-1}$. Minimalną zawartość siarki odnotowano w roku 2015 w miejscowości Zawisty Podleśne, gdzie zaobserwowano wartość 0,43 $mg \cdot kg^{-1}$. Z kolei maksymalne zawartości analizowanego pierwiastka odnotowano również w 2015 roku, w miejscowości Kałuszyn, gdzie wyniosło 5,75 $mg \cdot kg^{-1}$.

Słowa kluczowe: siarka, gleba orna, dorzecze, rzeka Bug

1. Wstęp

Na terenach o ograniczonej emisji przemysłowej i na glebach o niskiej koncentracji frakcji koloidalnej oraz substancji organicznej występuje deficyt siarki przyswajalnej. Przeprowadzone w ostatnich latach, w Polsce badania wykazały, że ponad połowa (57%) badanych gleb zawiera siarkę przyswajalną na poziomie naturalnym. Wyniki te wskazują na ich niską koncentrację w ten składnik [Krauze, Bowszys, 2001, Motowicka-Terelak, Terelak 1998].

Dostępność składników pokarmowych, do których zaliczamy również siarkę, w glebie pod wpływem nawożenia stanowi cały czas aktualny problem oraz nabiera większego znaczenia w sytuacjach, gdy do gleb wprowadzamy substancje pochodzące z odpadów.

Wprowadzenie siarki do gleby nie jest równoznaczne z jego całkowitą dostępnością dla roślin w niej rosnących, przede wszystkim ze względu na zachodzące w glebie procesy sorpcji oraz desorpcji [Mazur 1995, Mazur i Sądej 1989, White i in. 2003]. Występujące w osadach ściekowych składniki pokarmowe, w tym również siarka, są w różnych formach, co z kolei zależy od właściwości danego pierwiastka oraz pochodzenia osadu ściekowego. Natomiast z badań przedstawionych przez Czekałe [2002] wynika, że w osadach ściekowych występuje znaczna koncentracja siarki, co z kolei nie decyduje o jego dostępności dla roślin po wprowadzeniu osadów ściekowych do środowiska glebowego [Gondek, Filipek-Mazur, 2008].

Spadek emisji siarki spowodował w ostatnim czasie do wzrostu zainteresowania tym pierwiastkiem, jako składnikiem nawozowym dla roślin uprawnych, głównie rzepaku. Nawożenie siarką aktualnie stało się jednym z istotniejszych problemów współczesnego rolnictwa w Europie. Dotychczas zagadnienie tego pierwiastka rozpatrywane było głównie pod względem jego nadmiaru i niekorzystnego wpływu na środowisko naturalne. Siarkę do tej pory traktowano, jako istotny element wzrostu roślin. Jednakże nawożenie tego pierwiastka nie uważano za bezwzględnie konieczne. Od lat 90-tych w Polsce emisja siarki sukcesywnie spada. Natomiast w latach 80-tych w ciągu roku opadało średnio na 1 ha prawie 70 kg S, w roku 1990 — 51 kg, natomiast w roku 1998 — 33 kg/ha. Największy opad tego pierwiastka znajduje się w rejonach silnie uprzemysłowionych. Z kolei na obszarach o niskim uprzemysłowieniu roczny opad siarki jest niewielki i wynosi około 10 kg S/ha. Właśnie na tych obszarach obniżona emisja siarki z atmosfery i jednoczesne zmniejszenie zużycia nawozów zawierających w składzie siarkę, zdecydowanie pogorszył zaopatrzenie gleby w ten składnik, co z kolei doprowadziło do występowania niedoboru siarki u wielu roślin, a przede wszystkim rzepaku. Natomiast największe zapotrzebowanie na ten pierwiastek wykazuje głównie rzepak oraz rośliny krzyżowe (> 50 kg/ha) [Wielebski, Wójtowicz, 2000, Kaczor, Zuzańska, 2009].

Naturalnym źródłem badanego pierwiastka dla roślin są głównie opady atmosferyczne mokre tj. deszcz, śnieg oraz grad ale również opady suche, do których zaliczamy przede wszystkim pyły, które w swym składzie zawierają szkodliwe związki siarki [Siuta i Rejman-Czajkowska, 1980]. Wzrastające zapotrzebowanie roślin uprawnych na siarkę zwiększyło konieczność stosowania nawozów zawierających siarkę tj. nawozy mineralne i biologiczne. Pierwsze można podzielić na dwie główne grupy, różniące się pod względem formy występowania w nich siarki tj. nawozy siarczanowe, które stanowią bezpośrednie źródło tego pierwiastka w roślinach (m. in. siarczan amonu, tegips i siarczan potasu) i siarka elemantarna [Riley, Zhao i McGrath, 2000].

Proces wymywania stanowi jeden z najpoważniejszych czynników powodujących zubożenie gleb w ten składnik pokarmowy w formie dostępnej dla roślin [Scherer, 2001]. Wymywanie zachodzi w trakcie pionowego ruchu zstępującego, powodującego przemieszczanie się składników pokarmowych w głąb profilu glebowego [Haneklaus, Bloem i Schnug, 2000]. Większość związków siarki łatwo ulegają procesowi wymywania, co powoduje akumulacje tego pierwiastka w głębszych warstwach profilu glebowego, niedostępnych dla roślin [Hitsuda i in., 2004, Hitsuda i in., 2005].

Celem artykułu jest badanie zawartości siarki w glebach użytkowanych rolniczo pobranych w zlewni rzeki Bug, na terytorium Polski. Analizę przeprowadzono na podstawie

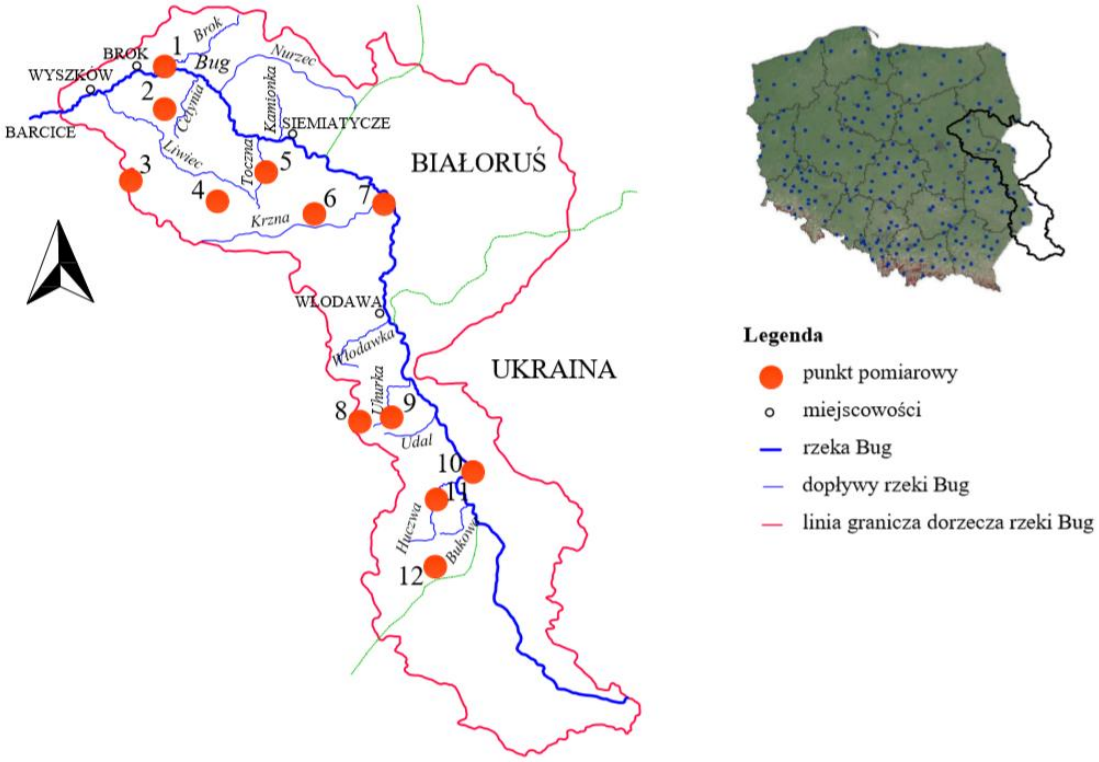
wyników badań wykonanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w latach 1995 - 2015.

2. Materiały i metody

W celu analizy zawartości siarki w glebach ornych dorzecza rzeki Bug pobranych w odstępach 5 lat, na przełomie 1995 - 2015 roku wykorzystano wyniki otrzymane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Obiekt badawczy oraz okalizacje punktów pomiarowych zobrazowano na rysunkach zamieszczonych poniżej (Rys.1, Rys.2). Próbki gleb pobrano na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni osiągającej wartość około 100 m^2 [Pakuła, 2011, Kuziemska i in., 2011, Gondek i in., 2005, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/].



Rysunek 1. Obszar badawczy – zlewnia rzeki Bug (Polska)



Rysunek 2. Obszar badawczy – zlewnia rzeki Bug (Polska)

Siarka przyswajalna oznaczono metodą Ensmingera, w modyfikacji Skłodowskiego. siarczany w roztworze po ekstrakcji gleby za pomocą roztworu $Ca(H_2PO_4)_2$ oznacza się metodą nefelometryczną [Siebielec, 2017]. Na podstawie uzyskanych wyników zawartości siarki przyswajalnej w glebach ornych w obrębie zlewni rzeki Bug obliczono średnie arytmetyczne oraz odchylenie standardowe (SD) dla poszczególnych lat badawczych (1995, 2000, 2005, 2010, 2015). Dodatkowo przedstawiono wartości najmniejsze (min.) i największe (max.) koncentracji tego pierwiastka. Następnie wykonano przestrzenny rozkład zawartości siarki przyswajalnej w dorzeczu rzeki Bug, na terytorium Polski, wykorzystując w tym celu licencjonowany program Surfer 8.

Obiektem badawczym stanowi zlewnia rzeki Bug. Rzeka Bug jest jedną z najdłuższych rzek Polski i jednocześnie należy do największego prawego dopływu Wisły oraz lewego Narwi. Rzeka Bug przepływa przez terytorium trzech krajów tj. Polski, Ukrainy oraz Białorusi. W obrębie granic Polski osiąga długość równą 224 km, co stanowi około 1/3 całkowitej jej długości [Tarasiuk, 2019]. Na obszarze dorzecza rzeki Bug przeważają miasta o niewielkiej liczbie ludności. Wyróżnia się tu jedynie trzy większe miasta tj. Siedlce (72 858 mieszk.), Biała Podlaska (55 424 mieszk.) oraz Chełm (69 016 mieszk.). Na terenie zlewni znajduje się dziewięć wyróżniających się, głównych rodzajów działalności przemysłowych tj. przemysł szklarski, ceramiczny, grabarski, maszynowo-metalowy, lekki, cementowy, elektrotechniczny, spożywczy i turystyczny. Ponadto czynnikami zanieczyszczającymi stanowią również ścieki docierające z terytorium Ukrainy z zakładów przemysłowych oraz kopalin. Opis analizowanych próbek gleby uwzględniający typ badanych gleb, gatunek oraz ich klasę bonitacyjną zestawiono poniżej w Tab. 1.

Tabela 1. Charakterystyka gleb w poszczególnych punktach pomiarowych

Miejscowość	Klasa bonitacyjna	Typ gleby	Gatunek gleby	
			wg BN-78/9180-11	wg PTG 2008
Zawisty Podleśne	IVa	(A) bielicowe	pl (piasek luźny)	ps (piasek słabogliniasty)
Wrotnów	V	(Ap) płowe	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Kałuszyn	IVa	(Ar) rdzawe	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Zdany	IVb	(Bk) brunatne kwasne	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Świniarów	IIIa	(Ap) płowe	płg (pył gliniasty)	gp (glina piaszczysta)
Sławacinek	IIIb	(Bk) brunatne kwaśne	pgmp (piasek gliniasty mocny pylasty)	gp (glina piaszczysta)
Polatycze	IVa	(F) mady właściwe)	psp (piasek słabogliniasty pylasty)	pg (piasek gliniasty)
Rybie	V	(Bw) brunatne wyługowane	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Józefin	IIIb	(Gc) rędziny czarnoziemne	gbc (glina bardzo ciężka)	pyi (pył ilasty)
Rogalin	IIIa	(Fb) mady brunatne	płg (pył gliniasty)	pyg (pył gliniasty)
Alojzów	I	(B) brunatne właściwe	płg (pył gliniasty)	pyg (pył gliniasty)
Ulhówek	I	(C) czarnoziemy	płi (pył ilasty)	pyg (pył gliniasty)

Źródło: www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/

3. Wyniki i dyskusja

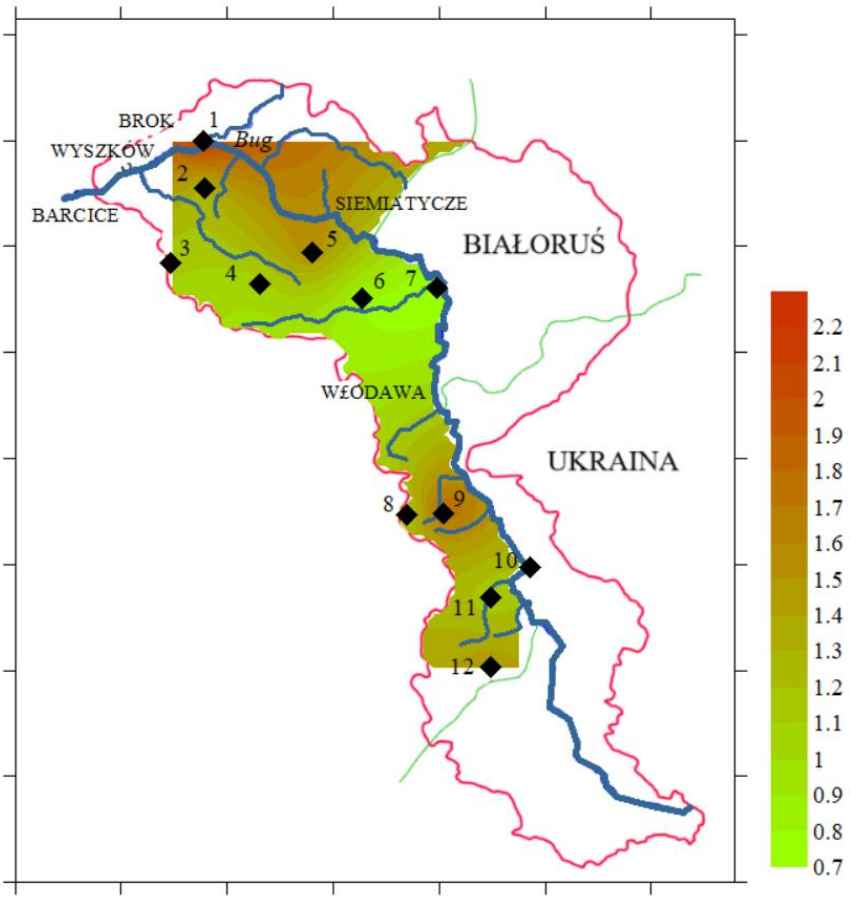
Zawartości siarki przedstawione poniżej w Tab. 2. są zróżnicowane. Średnie jego koncentracje mieszczą się w zakresie od 1,02±0,23 $mg \cdot kg^{-1}$ do 1,49±0,48 $mg \cdot kg^{-1}$. Minimalną

zawartość siarki odnotowano w roku 2015 w miejscowości Zawisty Podleśne, gdzie zaobserwowano wartość 0,43 mg·kg^{-1}. Z kolei maksymalne zawartości analizowanego pierwiastka odnotowano również w 2015 roku, w miejscowości Kałuszyn, gdzie wyniosło 5,75 mg·kg^{-1}.

Tabela 2. Zawartość siarki [mg·kg^{-1}] w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug w Polsce, w latach 1995-2015

Miejscowość	Zawartość siarki [mg·kg^{-1}]				
	1995	2000	2005	2010	2015
Kałuszyn	1,25	1,38	1,13	1,25	**5,75**
Zawisty Podleśne	1,88	1,58	1,39	1,15	0,43
Wrotnów	1,62	1,38	1,08	0,94	0,67
Zdany	1,38	1,63	1,13	0,64	0,47
Świniarów	2,25	1,88	1,8	1,36	0,64
Sławacinek Stary	0,75	0,6	1,13	0,8	0,75
Polatycze	0,63	0,5	0,75	0,74	0,93
Rybie	1,25	1,25	1,13	0,92	1,19
Józefin	2,25	2,25	1,95	1,28	1,43
Alojzów	1,38	1	1,38	0,88	1,3
Rogalin	1,5	1,3	1,38	0,97	0,45
Ulhówek	1,75	2,05	1,88	1,27	0,52
Podstawowe dane statystyczne					
Min	0,63	0,5	0,75	0,64	0,43
Max	2,25	2,25	1,95	1,36	5,75
Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe	1,49±0,48	1,40±0,51	1,34±0,35	1,02±0,23	1,21±1,41

Przestrzenny rozkład zawartości siarki przyswajalnej w granicach zlewni rzeki Bug (Rys. 3) pokazuje, że jedynie w punkcie pomiarowo-kontrolnym zlokalizowanym w miejscowościach Kałuszyn wystąpiły większe stężenia badanego pierwiastka. W pozostałych punktach stężenie siarki wahały się w zakresie od 0,43 mg·kg^{-1} (Zawisty Podleśne- 2015) do 2,25 mg·kg^{-1} (Józefin – 1995, 2000). Przeprowadzone badania zawartości siarki w glebach użytkowanych rolniczo zlewni rzeki Bug w latach 1995-2015 potwierdziły wcześniej przeprowadzone badania innych autorów, że obserwuje się spadek zawartości tego pierwiastka odżywczego w glebach ornych, niezbędnego do uprawy wielu roślin m. in. rzepaku.



Rysunek 3. Rozkład przestrzenny średniej zawartości siarki [mg·kg^{-1}] na przestrzeni lat 1995 - 2015 w glebach dorzecza rzeki Bug (Polska)

4. Wnioski

- Średnie stężenie w glebach użytkowanych rolniczo w dorzeczu rzeki Bug wahała się w zakresie od 1,02±0,23 mg·kg^{-1} do 1,49±0,48 mg·kg^{-1}.
- Jedynie w punkcie pomiarowo-kontrolnym zlokalizowanym w miejscowościach Kałuszyn wystąpiły większe stężenia badanego pierwiastka

  Przeprowadzone badania zawartości siarki w glebach użytkowanych rolniczo zlewni rzeki Bug w latach 1995-2015 potwierdziły wcześniej przeprowadzone badania innych autorów, że obserwuje się spadek zawartości tego pierwiastka odżywczego w glebach ornych, niezbędnego do uprawy wielu roślin m. in. rzepaku.

Bibliografia:

1. http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/
2. Czekała J., 2002. Wybrane właściwości osadów ściekowych z oczyszczalni regionu Wielkopolski. Cz. I. Odczyn, sucha masa, materia organiczna i węgiel organiczny oraz makroskładniki. Acta Agrophysica, 70, 75-82.
3. Filipek T. (1998). Dynamika antropologicznych przyczyn oraz skutków zakwaszania gleb w Polsce. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 456, 7-12
4. Gondek Krzysztof, Filipek-Mazur Barbara, 2005. Degradacja i rekultywacja gruntów. Przyrodnicze użytkowanie odpadów. Inżynieria Ekologiczna Nr 10, 106-114.

5. Gondek K., Filipek-Mazur B., 2008. Zmiany zawartości siarki w kukurydzy nawożonej materiałami organicznymi. Acta Agrophysica, 2008, 11(3), 633-646.
6. Gondek K. (2009). Wpływ nawożenia na zawartość mobilnych form wybranych mikroelementów w glebie oraz ich wymywanie w doświadczeniu wazonowym. Acta Agrophysica, 13(1), 89-101.
7. Haneklaus S., Bloem E. i Schnug E.: Sulphur in agroecosystems. Folia Univ. Agricult. Stetin., 2000, 204(81), 17-32.
8. Hitsuda K., Sfredo G.J. i Klepker D.: Diagnosis of sulfur deficiency In soybean using seeds. Soil Sci. Soc. Amer. J., 2004, 68, 1445-1451.
9. Hitsuda K., Tamada M. i Klepker D.: Sulfur requirement of eight crops at early stages of growth. Agron. J., 2005, 97, 155-159.
10. Kaczor A., Zuzańska J., 2009. Znaczenie siarki w rolnictwie. Chemia,Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, R. 14, nr 1-2, str. 69 – 78.
11. Krauze A., Bowszys T., 2001. Wpływ terminu nawożenia siarką rzepaku jarego Star na plon nasion oraz zawartość siarki i tłuszczu. Rośliny oleiste. Tom XXII. 285 – 290.
12. Kuziemska Beata, Kalembasa Stanisław, Jakubicka Magdalena, 2011. Wpływ wapnowania i dodatku osadu ściekowego na zawartość żelaza, miedzi i cynku w Kupkówce Pospolitej (Dactylis Glomerata L.) uprawianej na glebie zanieczyszczonej niklem. Inzynieria Ekologiczna Nr 27, str. 92-99.
13. Mazur T., 1995. Rozważania o degradacji gleb w wyniku nawożenia. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 418, 25-36.
14. Mazur T., Sądej W., 1989. Wpływ wieloletniego nawożenia gnojowicą, obornikiem i NPK na niektóre właściwości chemiczne i fizykochemiczne właściwości gleby. Roczn. Glebozn., 40, 1, 147-153.
15. Motowicka-Terelak T., Terelak H. 1998. Siarka w glebach Polski – stan i zagrożenie. PIOŚ, Warszawa.
16. Pakuła Krzysztof, 2011. Frakcje ołowiu, chromu, cynku, miedzi i niklu w poziomie próchnicznym gleb położonych wzdłuż obwodnicy Siedlec" Inżynieria Ekologiczna Nr 27, str. 153-160.
17. Pasieczna A. (2008). Wpływ przemysłu na środowisko przyrodnicze regionu śląskokrakowskiego. Gospod. Surowcami Min., 24 (2), 67-81.
18. Riley N.G., Zhao F.J. i McGrath S.P.: Availability of different forms of sulphur fertilizers to wheat and oilseed rape. Plant Soil, 2000, 222, 139-147
19. Scherer H.W.: Sulphur in crop production - invited paper. Eur. J. Agron., 2001, 14, 81-111.
20. Siebielec G., 2017. Stały Monitoring gleb użytków rolnych Polski. STUDIA I RAPORTY IUNG-PIB. ZESZYT 51(5): 57-72.
21. Siuta J. i Rejman-Czajkowska M.: Siarka w biosferze. PWRiL, Warszawa 1980.
22. Tarasiuk U., Zmiany zawartości Cr w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug (Polska), 2019. Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2019, Nauki Przyrodnicze i Medyczne, Część II, s. 293-302, ISBN 978-83-953882-2-4.
23. White S. K., Brummer J. E., Leininger W. C., Frasier G. W., Waskom R. M., Bauder T. A., 2003. Irrigated mountain meadow fertilizer application timing effect on overland flow water quality. Environ. Qual. J., 32, 1802-1808.

24. Wielebski F., Wójtowicz M., 2000. Problemy nawożenia rzepaku siarką w Polsce i na świecie. Rośliny oleiste. Tom XXI. 449 – 463.

29. BADANIE ZAWARTOŚCI WWA W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO W OBRĘBIE ZLEWNI RZEKI BUG (1995 – 2015)

mgr inż. Urszula Tarasiuk[1]
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska
ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok
Email: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są do grupy zanieczyszczeń organicznych, powszechnie występują w środowisku, a pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych [McGrody i Farrington, 1995; Miroń, 1997; Olivion i in., 1995, Kuna, 2010, Smol, Włodarczyk-Makuła, 2012, Włóka i in., 2014, Kaszubkiewicz, Marczyk, 2010]. WWA są związkami występującymi w środowisku w rożnych formach strukturalnych i zawierających 2–13 pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Według definicji zawierają one jedynie węgiel oraz wodór [Maliszewska-Kordybach i Mardarowicz, 1994, Kuna, 2010]. Powstają one głównie, jako produkty uboczne niepełnego spalania materiałów organicznych [Trapido, 1999, Kuna, 2010] oraz zidentyfikowano je w wielu źródłach emisji m. in. spalinach samochodowych, elektrowniach, w zakładach koksowniczych i chemiczne oraz ściekach komunalnych [Suess, 1976, Kuna, 2010]. Za podstawowe źródła emisji WWA z motoryzacji stanowi głównie emisja ze spalania paliw silnikowych, emisja z procesów produkcji, eksploatacji asfaltów [Pośniak, 2000, Brandt i in., 1985, . Monarca i in., 1987], emisja ze ścierania tarcz hamulcowych i opon oraz wycieków wszelkiego rodzaju płynów eksploatacyjnych z pojazdów czy też na skutek wypadków komunikacyjnych [Kozielska, 2017]. Celem owego artykułu jest badanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach użytkowanych rolniczo w dorzeczu rzeki Bug, w obrebie terytorium Polski. Ocenę przeprowadzono przy wykorzystaniu wyników badań zrealizowanych przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku. Zawartość Wielopierścieniowych Węglowodorów Aromatycznych (WWA) oznaczono poprzez ekstrakcje z gleby chlorkiem metylenu w aparacie Soxtec (Büchi Universal Extraction System). Uzyskany ekstrakt oznaczony został metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS Agilent System) zgodnie z zasadami podanymi w normie ISO 18287 [Siebielec, 2017, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb]. W celu oceny koncentracji WWA w obrębie dorzecza rzeki Bug w latach od 1995 do 2015 wykorzystano wartości uzyskane przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Próbki gleb zostały pobrane na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni około 100 m^2 [Pakuła, 2011, Kuziemska i in., 2011, Gondek i in., 2005, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Zawartości WWA przedstawione poniżej w tabeli (Tab. 2.) są silnie zróżnicowane, a średnie jego stężenia mieszczą się w zakresie od 322,11±233,95 $\mu g \cdot kg^{-1}$ do 530,50±428,59 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Najmniejszą zawartość WWA zaobserwowano w roku 2000 w miejscowości Zawisty Podleśne, gdzie osiągnęła wartość 67,00 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Z kolei maksymalna zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zaobserwowano w 2005 roku, w miejscowości Kałuszyn, gdzie wyniosło 1640 $\mu g \cdot kg^{-1}$.

Słowa kluczowe: WWA, gleba użytkowana rolniczo, zlewnia, rzeka Bug

1. Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są do grupy zanieczyszczeń organicznych, powszechnie występują w środowisku, a pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych [Bojakowska, Sokołowska, 1998, McGrody i Farrington, 1995; Miroń, 1997; Olivion i in., 1995, Kuna, 2010, Smol, Włodarczyk-Makuła, 2012, Włóka i in., 2014, Kaszubkiewicz, Marczyk, 2010]. WWA są związkami występującymi w środowisku w rożnych formach strukturalnych i zawierających 2–13 pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Według definicji zawierają one jedynie węgiel oraz wodór [Maliszewska-Kordybach i Mardarowicz, 1994, Kuna, 2010]. Powstają one głównie, jako produkty uboczne niepełnego spalania materiałów organicznych [Trapido, 1999, Kuna, 2010] oraz zidentyfikowano je w wielu źródłach emisji m. in. spalinach samochodowych, elektrowniach, w zakładach koksowniczych i chemiczne oraz ściekach komunalnych [Suess, 1976, Kuna, 2010]. Za podstawowe źródła emisji WWA z motoryzacji stanowi głównie emisja ze spalania paliw silnikowych, emisja z procesów produkcji, eksploatacji asfaltów [Pośniak, 2000, Brandt i in., 1985, Monarca i in., 1987], emisja ze ścierania tarcz hamulcowych i opon oraz wycieków wszelkiego rodzaju płynów eksploatacyjnych z pojazdów czy też na skutek wypadków komunikacyjnych [Kozielska, 2017]. Pierwotnym i naturalnym źródłem związków WWA są głównie pożary lasów i łąk, reakcje geochemiczne, działalność metaboliczna organizmów oraz działalność wulkaniczna [Suess,1976; Nam i in., 2008, Kuna, 2010, Kozielska, 2017]. Jednakże WWA przede wszystkim dostają się do gleb w wyniku mokrej i suchej depozycji z powietrza [Kozielska, 2017, Mostert i in., 2010]. Ponadto ze względu na niska rozpuszczalność wytracają się z zanieczyszczonych wód i ścieków [Kozielska, 2017]. WWA są niezwykle ważnym wskaźnikiem ze względu na swoje silne właściwości mutagenne, genotoksyczne i kancerogenne [Yang i in., 1998; Trapido, 1999; Nam i in., 2008]. Badanie zawartości WWA w glebach wykorzystywanych rolniczo jest szczególnie ważne ze względu na ich oddziaływanie rakotwórcze. Gleba stanowi część środowiska najbardziej akumulująca hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, do których zaliczamy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [Maliszewska-Kordybach, 1996, Kuna, 2010]. Obecność WWA w środowisku glebowym jest także wynikiem przemian zachodzących w trakcie procesu kompostowania materiału roślinnego oraz zwierzęcego. WWA w glebie mogą ulegać wielu procesom, do których zaliczamy m. in. ulatnianie, sorpcje, fotolizę, wymywanie, biodegradacje. Ponadto mogą one być również pobierane przez rośliny, a szybkość i zakres tego procesu zależy od wielu czynników środowiskowych oraz mikrobiologicznych [Kozielska, 2017, Dąbrowska i in., 2002]. Największe znaczenie wśród wyżej wymienionym procesom, jakim ulegają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w środowisku glebowym ma proces sorpcji. Zakres oraz intensywność tego procesu zależy przede wszystkim od stężenia substancji organicznych w glebie i od ogólnej, jakości gleb [Czop, 2004, Siuta, 1995, Alloway, Ayres, 1999, Ostrowka i in., 1991, Wąchalewski, 1997].

Celem owego artykułu jest badanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach użytkowanych rolniczo w dorzeczu rzeki Bug, w obrebie terytorium Polski. Ocenę przeprowadzono przy wykorzystaniu wyników badań zrealizowanych przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku.

2. Materiały i metody

W celu oceny koncentracji WWA w obrębie dorzecza rzeki Bug w latach od 1995 do 2015 wykorzystano wartości uzyskane przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Obiekt badawczy wraz z lokalizacją punktów pomiarowo - kontrolnych przedstawiono na rysunkach poniżej (Rys.1, Rys.2). Próbki gleb zostały pobrane na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni około 100 m^2 [Pakuła, 2011, Kuziemska i in., 2011, Gondek i in., 2005, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/].



Rysunek 1. Obszar badawczy – zlewnia rzeki Bug (Polska)



Rysunek 2. Obszar badawczy – zlewnia rzeki Bug (Polska)

Zawartość Wielopierścieniowych Węglowodorów Aromatycznych (WWA) oznaczono poprzez ekstrakcje z gleby chlorkiem metylenu w aparacie Soxtec (Büchi Universal Extraction System). Uzyskany ekstrakt oznaczony został metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS Agilent System) zgodnie z zasadami podanymi w normie ISO 18287 [Siebielec, 2017, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Na podstawie uzyskanych wyników stężenia WWA w glebach użytkowanych rolniczo na obszarze zlewni rzeki Bug wyliczono średnie arytmetyczne wraz odchyleniem standardowym (SD). Ponadto przedstawiono uzyskane zawartości najmniejsze (min.) i największe (max.). Na koniec sporządzono przestrzenny rozkład stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w dorzeczu rzeki Bug, w obrębie terytorium Polski, wykorzystując w tym celu licencjonowany program Surfer 8.

Obiektem badawczym stanowi rzeka Bug i jej dopływy. Bug jest jedną z najdłuższych rzek w Polsce i jednocześnie należy do największego prawego dopływu Wisły. Ciek ten przepływa przez trzy kraje tj. Polskę, Ukrainę i Białoruś. Na terytorium Polski Bug osiąga długość 224 km, co stanowi 29% całkowitej jej długości, powierzchnia dorzecza rzeki Bug wynosi 39,4 tys. km^2, z czego na terytorium Polski osiąga powierzchnie około 19,4 tys. km^2, co stanowi prawie połowę jej powierzchni (49,2%) [Tarasiuk, 2019]. Opis poszczególnych próbek gleby zestawiono w tabeli (Tab. 1) poniżej, gdzie uwzględniono typ gleby, ich klasę bonitacyjną i gatunek.

Na terenie dorzecza rzeki Bug przeważają miejscowości o małej liczbie ludności. Wyróżnia się tu zaledwie trzy większe miasta: Siedlce (72 858 mieszk.), Chełm (69 016 mieszk.) i Biała Podlaska (55 424 mieszk.). W obrębie badanego dorzecza występuje

dziewięć wyróżniających się rodzajów przemysłu. Zalicza się do nich przemysł szklarski, ceramiczny, grabarski, maszynowo-metalowy, elektrotechniczny, lekki, cementowy, spożywczy i turystyczny. Ciek ten i jego dopływy stanowią dodatkowo odbiornik ścieków komunalnych i przemysłowych. Ponadto czynniki zanieczyszczające docierają do rzeki Bug z terytorium Ukrainy, pochodzące z kopalni i zakładów przemysłowych.

Tabela 1. Charakterystyka gleb w poszczególnych punktach pomiarowych

Miejscowość	Klasa bonitacyjna	Typ gleby	Gatunek gleby	
			wg BN-78/9180-11	wg PTG 2008
Zawisty Podleśne	IVa	(A) bielicowe	pl (piasek luźny)	ps (piasek słabogliniasty)
Wrotnów	V	(Ap) płowe	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Kałuszyn	IVa	(Ar) rdzawe	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Zdany	IVb	(Bk) brunatne kwasne	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Świniarów	IIIa	(Ap) płowe	płg (pył gliniasty)	gp (glina piaszczysta)
Sławacinek	IIIb	(Bk) brunatne kwaśne	pgmp (piasek gliniasty mocny	gp (glina piaszczysta)
Polatycze	IVa	(F) mady właściwe)	psp (piasek słabogliniasty	pg (piasek gliniasty)
Rybie	V	(Bw) brunatne wyługowane	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Józefin	IIIb	(Gc) rędziny czarnoziemne	gbc (glina bardzo ciężka)	pyi (pył ilasty)
Rogalin	IIIa	(Fb) mady brunatne	płg (pył gliniasty)	pyg (pył gliniasty)
Alojzów	I	(B) brunatne właściwe	płg (pył gliniasty)	pyg (pył gliniasty)
Ulhówek	I	(C) czarnoziemy	płi (pył ilasty)	pyg (pył gliniasty)

Źródło: www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/

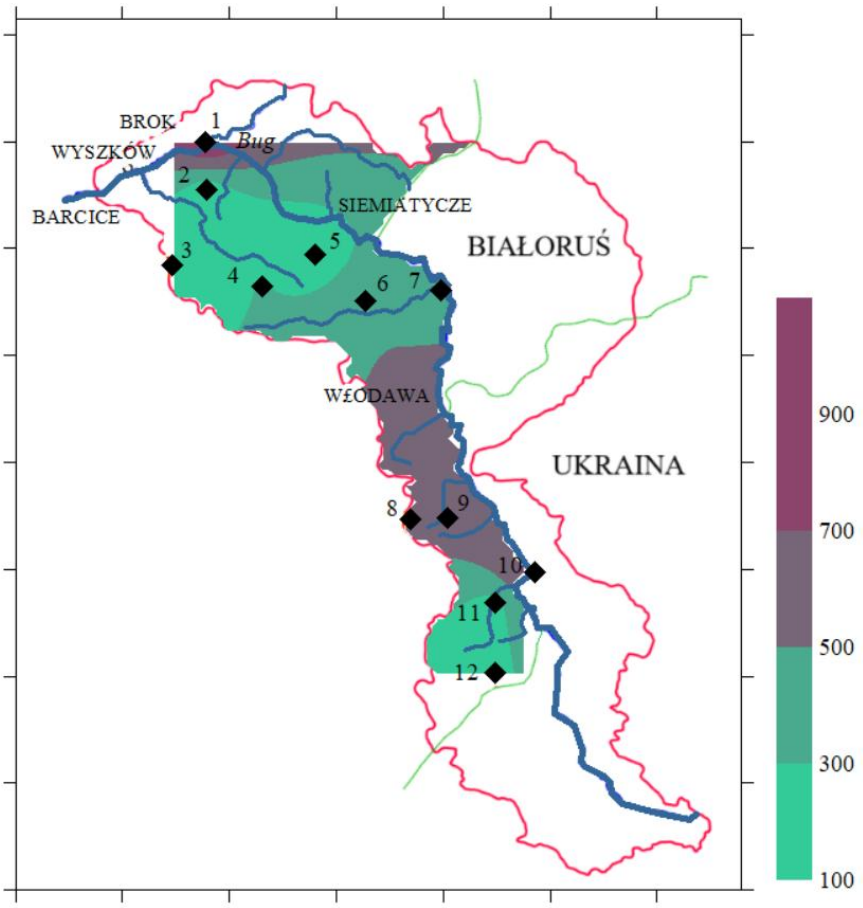
3. Wyniki i dyskusja

Zawartości WWA przedstawione poniżej w tabeli (Tab. 2.) są silnie zróżnicowane, a średnie jego stężenia mieszczą się w zakresie od 322,11±233,95 $\mu g \cdot kg^{-1}$ do 530,50±428,59 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Najmniejszą zawartość WWA zaobserwowano w roku 2000 w miejscowości Zawisty Podleśne, gdzie osiągnęła wartość 67,00 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Z kolei maksymalna zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zaobserwowano w 2005 roku, w miejscowości Kałuszyn, gdzie wyniosło 1640 $\mu g \cdot kg^{-1}$.

Tabela 2. Zawartość WWA [µg·kg^{-1}] w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug w Polsce, w latach 1995-2015

Miejscowość	Zawartość WWA [µg·kg^{-1}]				
	1995	2000	2005	2010	2015
Kałuszyn	629	703	**1640**	882	**980,2**
Zawisty Podleśne	155	67	197	166,3	141,4
Wrotnów	119	94	178	210,7	184,2
Zdany	244	402	354	331,7	227,8
Świniarów	122	86	151	132	108,9
Sławacinek Stary	521	394	627	526,5	396,6
Polatycze	759	458	246	295,9	196,8
Rybie	486	345	730	**1163,1**	389,5
Józefin	318	574	919	797,6	533,7
Alojzów	**1295**	**748**	854	392	336,2
Rogalin	333	162	201	226,1	253,2
Ulhówek	538	202	269	203	116,8
Podstawowe dane statystyczne					
Min	119	67	151	132	108,9
Max	1295	748	1640	1163,1	980,2
Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe	459,92±320,44	352,92±227,67	530,50±428,59	443,91±317,87	322,11±233,95

Przestrzenny rozkład zawartości WWA w obrębie dorzecza rzeki Bug (Rys. 3) pokazuje, że głównie w punktach pomiarowych zlokalizowanych w miejscowościach Józefin, Kałuszyn i Alojzów zaobserwowano zwiększone zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w badanych próbkach gleb. Jednakże we wszystkich badanych punktach pomiarowo-kontrolnych wystąpiły wystarczające zawartości WWA w glebie, aby można było mówić o jego przekroczeniach biorąc pod uwagę Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów, jakości gleby oraz standardów, jakości ziemi Dz. U nr 165/2002 poz. 1359/, która wynosi 100 µg·kg^{-1} s.m.. Jedynie w roku 2000 w miejscowościach Zawistny Podleśne i Wrotnów otrzymano wyniki poniżej wartości dopuszczalnej dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wg. wcześniej wspomnianego rozporządzenia.



Rysunek 3. Rozkład przestrzenny średniej zawartości WWA [µg·kg^{-1}] na przestrzeni lat 1995 - 2015 w glebach dorzecza rzeki Bug (Polska)

4. Wnioski

- Średnie stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach ornych w obrębie dorzecza rzeki Bug wahała się w zakresie od 322,11±233,95 µg·kg^{-1} do 530,50±428,59 µg·kg^{-1}.
- We wszystkich badanych punktach pomiarowo-kontrolnych wystąpiły wystarczające zawartości WWA w glebie, aby można było mówić o jego przekroczeniach biorąc pod uwagę Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów, jakości gleby oraz standardów, jakości ziemi Dz. U nr 165/2002 poz. 1359/, która wynosi 100 µg·kg^{-1} s.m.. Jedynie w roku 2000 w miejscowościach Zawistny Podleśne i Wrotnów otrzymano wyniki poniżej wartości dopuszczalnej dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wg. wcześniej wspomnianego rozporządzenia.

Bibliografia:

1. http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/
2. Alloway B.J., Ayres D.C.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. PWN, Warszawa 1999.
3. Bojakowska I., Sokołowska G., 1998. Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WW A) w glebach leśnych. Przegląd Geologiczny, vol. 46, nr 10, str. 1083 – 1085.

4. Brandt, H.C.A., De Groot, P.C., Molyneux, M.K.B., Tindle, P.E. (1985). Sampling and analysis of bitumen fumes. Annals of Occupational Hygiene, 29 (1), 27-80.
5. M. Czop, Określenie współczynników wymiany masy substancji toksycznych przenikających przez warstwę glaby - Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2004
6. Dąbrowska, D., Kot-Wasik, A., Namieśnik J. (2002). Degradacja związków organicznych w środowisku. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 9 (10), 1077-1096.
7. Gondek Krzysztof, Filipek-Mazur Barbara, 2005. Degradacja i rekultywacja gruntów. Przyrodnicze użytkowanie odpadów. Inżynieria Ekologiczna Nr 10, 106-114.
8. Kaszubkiewicz J., Marczyk M., 2010. Zawartość benzo(a)pirenu w glebach w rejonie oddziaływania hut miedzi „Legnica" oraz „Głogów". Górnictwo i geologia, Tom 5, Zeszyt 4. Str. 139-148.
9. Kozielska B., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of traffic routes. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska. ISSN 1733-4381, vol. 19, issue 1 (2017), p. 1-10.
10. Kuna P., 2010. Wpływ emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie) na zanieczyszczenie środowiska glebowego. Przegląd Geologiczny, vol. 58, nr 1, str. 74-78.
11. Kuziemska Beata, Kalembasa Stanisław, Jakubicka Magdalena, 2011. Wpływ wapnowania i dodatku osadu ściekowego na zawartość żelaza, miedzi i cynku w Kupkówce Pospolitej (Dactylis Glomerata L.) uprawianej na glebie zanieczyszczonej niklem. Inzynieria Ekologiczna Nr 27, str. 92-99.
12. Maliszewska-Kordybach B. 1996 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural silos in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. Appl. Geochem., 11: 121–127.
13. Maliszewska-Kordybach B. & Mardarowicz M. 1994 — Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metody ich oznaczania. [W:] Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania: materiały z sympozjum, Jachranka 18–21 maja 1993. Biblioteka Monitoringu Œrodowiska, Warszawa: 123–140.
14. Mcgarody S.E. & Farrington lW.1995 - Sediment Porewater Partioning ofPolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. Environ. Sci. Technol., 29: 1542-1550.
15. Miroń M. 1997 - Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. IGO Katowice: 1-48.
16. Monarca, S., Pasquini, R., Scassellati Sforzolini, G., Savino, A, Bauleo, F.A., Angeli, G. (1987). Environmental monitoring of mutagenic/carcinogenic hazards during road paving operations with bitumens. International Archives of Occupational and Environmental Health, 59 (4), 393-402.
17. Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S. (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. Trends in Analytical Chemistry 29 (5), 430-435.
18. Nam J.J., Thomas G.O., Jaward F.M., Steinnes E., Gustafsson O. & Jones K.C. 2008 — PAHs in background soil from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. Chemosphere, 70: 1596–1602.

19. Ollivon D., Garb On B. & Chesterikoff A. 1995 - Analysys of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). Water, Air, and Soil Pollution: 81: 135-152.
20. A. Ostrowka, S. Gawliński, Z. Szczubiałka, Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin – Katalog, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
21. Pakuła Krzysztof, 2011. Frakcje ołowiu, chromu, cynku, miedzi i niklu w poziomie próchnicznym gleb położonych wzdłuż obwodnicy Siedlec" Inżynieria Ekologiczna Nr 27, str. 153-160.
22. Pośniak, M., Makhniashvili, I., Kowalska, J. (2000). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w procesach stosowania asfaltów. Bezpieczeństwo pracy nauka i praktyka, 7-8, 11-13.
23. Siuta J. 1987 — Gleba. Diagnozowanie stanu i zagrożenia. Komitet Wydawniczy Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa: 145–149.
24. Suess M.J. 1976 — The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. Sci. Total Environ., 6: 239–250.
25. Tarasiuk U., Zmiany zawartości Cr w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug (Polska), 2019. Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2019, Nauki Przyrodnicze i Medyczne, Część II, s. 293-302, ISBN 978-83-953882-2-4.
26. Trapido M. 1999 — Polycyclic aromatic hydrocarbon in Estonian soil: contaminations and profiles. Environ. Pollut., 105: 67–74.
27. T. Wąchalewski, Elementy chemii środowiska – wydanie trzecie, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997.
28. Włóka D., Kacprzak M., Smol M., 2014. Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 4. Praca zbiorowa pod redakcją Teodory M. Traczewskiej i Bartosza Kaźmierczaka. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Str. 965 – 977.
29. Yang H.H., Lee W.J., Shui J.C. & Lai S.O. 1998 — PAH emission from various industrial stacks. J. Hazard. Mat., 60: 159–174.

30. WPŁYW ZAGĘSZCZENIA OSOBNIKÓW MĘSKICH NA PIERWOTNY STOSUNEK PŁCI W NASIONACH POCHODZĄCYCH Z POPULACJI NATURALNYCH *RUMEX ACETOSA* L.

Barbara Pawełek
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Biologii
Instytut Botaniki
Zakład Cytologii i Embriologii Roślin
ul. Gronostajowa 9, 30-387 Kraków
Email: barbara.pawelek@doctoral.uj.edu.pl

1.Wstęp

Szczaw zwyczajny (*Rumex acetosa*) to wieloletnia roślina dwupienna zasiedlająca słoneczne łąki, ugory i przydroża z kwaśną glebą i niewysoką roślinnością. Jest to jeden z niewielu gatunków roślin, które posiadają heteromorficzne chromosomy płci. Na chwilę obecną chromosomy te są dobrze udokumentowane u 13 gatunków dwupiennych roślin okrytonasiennych(Ming, Wang, Moore, Paterson, 2007). U szczawiu zwyczajnego osobniki żeńskie posiadają 14 chromosomów: 2n=12a+XX, natomiast osobniki męskie 15 chromosomów: 2n=12a+XY_1Y_2 oraz system determinacji płci opartym na stosunku chromosomów X do autosomów (X:A), gdzie X:A=1 – osobnik żeński, X:A=0,5 – osobnik męski (Ainsworth, 2000). W środowisku naturalnym u szczawiu zwyczajnego obserwuje się występowanie nierównego rozkładu stosunku płci, z wyraźną przewagą w stronę osobników żeńskich (u roślin z chromosomową determinacją płci, oczekiwany rozkład obu płci powinien być bliski 1:1). Za taki stan rzeczy odpowiedzialnych może być szereg mechanizmów, zarówno pre- jak i postzygotycznych, takich jak: śmiertelność pyłku determinującego płeć męską w czasie wczesnego rozwoju gametofitu, certacja (różnice we wzroście łagiewek pyłkowych zawierających gamety determinującepłeć męską lub żeńską) (Błocka-Wandas, Śliwinska, Grabowska-Joachimiak, Musiał, Joachimiak, 2007; Stehlik i Barrett, 2006), różnice pomiędzy płciami w przypadku zdolności kiełkowania, wyższa śmiertelność zarodków i roślin płci męskiej.

Zbadane zostało, że osobniki męskie szczawiu zwyczajnego mają słabszą kondycję i są delikatniejsze od żeńskich oraz gorzej radzą sobie w konkurencji zarówno z roślinami innych gatunków, jak i z osobnikami żeńskimi tego samego gatunku. To główne przyczyny ich obumierania po etapie kiełkowania. Wyniki otrzymane przez innych badaczy potwierdzają też, że dysproporcja w stosunku płci często obserwowana jest już na poziomie nasion (tzw. „pierwotny stosunek płci") i pogłębia się w kolejnych etapach rozwoju osobniczego (Zarzycki i Rychlewski, 1972; Korpelainen, 2002), chociaż istnieją także badania, których wyniki nie stwierdzają odchyleń w stosunku płci od wartości 1:1 (Stehlik. i Barrett, 2005; Stehlik, Friedman, Barrett, 2008)Opisane rozbieżności mogą wynikać z różnic genetycznych występujących pomiędzy badanymi roślinami. Jest jednak bardzo mało badań, które śledziłyby zmiany zachodzące w stosunku płci w nasionach przez okres kilku sezonów wegetacyjnych. Niniejsza praca skupia się na analizie płci w nasionach zebranych z siedlisk

dojrzałych, stabilnych, prowadzonych przez cztery sezony wegetacyjne na trzech stanowiskach o zróżnicowanym zagęszczeniu roślin męskich. Różnica w liczbie osobników męskich na każdym ze stanowisk przekłada się na zmienną ilość pyłku zapładniającego rośliny żeńskie, co w teorii również może mieć wpływ na stosunek płci roślin potomnych (Conn i Blum, 1981; Correns, 1918).

2. Materiał i metody

Materiał roślinny: W pierwszym roku badań w siedliskach naturalnych szczawiu zwyczajnego w Krakowie wyodrębniono trzy poletka doświadczalne 10 x 10 m. Każde z nich różniło się średnim zagęszczeniem osobników męskich (MC – duże zagęszczenie, MM – pośrednie zagęszczenie, MF – małe zagęszczenie), a w konsekwencji również średnią ilością pyłku przypadającego na każdą roślinę płci żeńskiej. Badania prowadzone były przez cztery sezony wegetacyjne, w latach 2016 – 2019. Co roku z każdego z trzech poletek zbierano po 100 nasion z losowych osobników żeńskich i analizowano z wykorzystaniem metod molekularnych.

Szczaw zwyczajny to roślina często mylona z innym gatunkiem z tego samego rodzaju, tj. szczawiem rozpierzchłym (*Rumex thyrsiflorus*Fingerh.), z którym jest bardzo blisko spokrewniona genetycznie (Schuster, Reveal, Bayly, Kron, 2015). Główną cechą morfologiczną odróżniającą od siebie te dwa gatunki jest ich system korzeniowy (szczaw zwyczajny posiada korzeń wiązkowy w przeciwieństwie do szczawiu rozpierzchłego, który charakteryzuje się korzeniem palowym). Jednak różnice w budowie korzeni nie zawsze są ewidentne i czasami mogą być mylące. Szczaw zwyczajny charakteryzuje się jednak również innym okresem kwitnienia (maj – czerwiec) w stosunku do szczawiu rozpierzchłego (lipiec – sierpień), dlatego, aby być pewnym, że zebrane nasiona pochodziły od roślin szczawiu zwyczajnego, corocznie zbierano je w pierwszym tygodniu czerwca.

Izolacja DNA: Materiał genetyczny został wyizolowany z nasion metodą CTAB (Gawal i Jarret, 1991) z wprowadzonymi zmianami. Nasiona umieszczone zostały w pojemnikach typu Eppendorf razem z tytanowymi kulkami i zmielone w młynku przy wysokiej częstotliwości wytrząsania (27/s). Do powstałego proszku dodano po 250 µL buforu CTAB (1 ml CTAB:1 µL β-merkaptoetanolu), a następnie, po 20-minutowej inkubacji w 65°C, 200 µL chloroformu:alkoholu izoamylowego (24:1) i próbki wytrząsano przez 10 min., a następnie odwirowywano przez 10 min z częstotliwością 14000 obrotów/min. DNA osadziło się na dnie probówki na skutek dodania do odebranej wcześniej fazy wodnej 170 µL izopropanolu i ponownemu wirowaniu przez 10 min. Powstały osad DNA płukano 190 µL 80% roztworem etanolu, wirowano 10 min, suszono w eksykatorze i rozpuszczono w 15 µL wody.

Amplifikacja DNA: W celu analizy DNA wyizolowanego z nasion wykorzystano metodę PCR z zastosowaniem starterów RAYF (5'ACTCGAATGTAAGCATTTGGTCCTA-3') i RAY-R (5'-ACTACACGATTGTCCATAAAGTGGA-3') (Korpelainen, 2002; Kwolek i Joachimiak, 2011) do amplifikacji męsko-specyficznej sekwencji RAYSI obecnej na chromosomach Y. Próbki przygotowane do reakcji PCR zawierały 15 µL mieszaniny złożonej z 10,65 µL wody, 1,5 µL buforu DreamTaq Green Buffer (ThermoScientific) (zawierającego MgCl2, 20 mMTris-HCl (pH 8.0), 1 mM DTT, 0.1 mM EDTA, 100 mMKCl, 0.5% (v/v) Nonidet P40, 0.5% (v/v) Tween 20 and 50% (v/v) glicerolu), 0,375 µL deoksynukleotydów

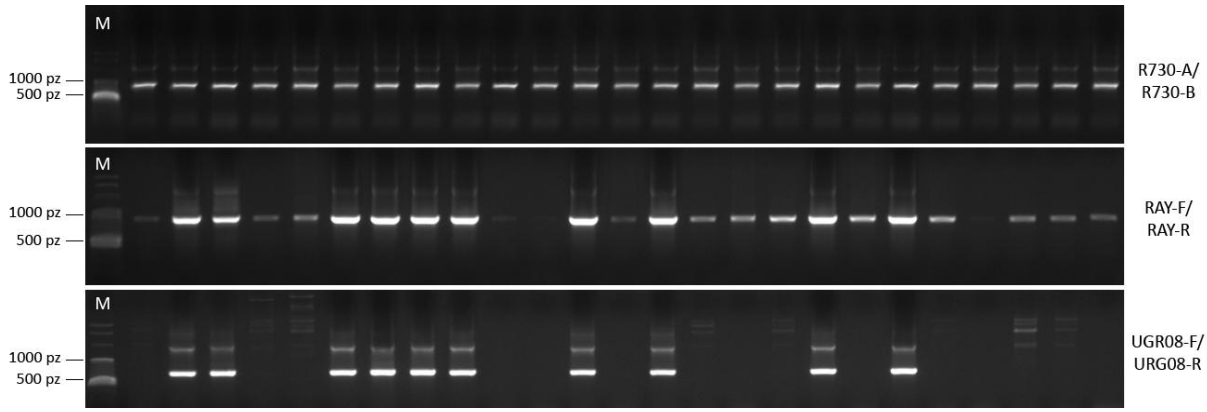
(dNTP), 0,375 µL każdego z obu starterów danej pary, 0,225 µL polimerazy DreamTaq (ThermoScientific) oraz 1,5 µL wyizolowanego DNA. Amplifikacja DNA została w termocyklerze stosując program z następującymi ustawieniami: denaturacja wstępna w 94°C przez 5 min; 35 cykli składających się z denaturacji w 92°C przez 45 s, przyłączania starterów w 57°C przez 45 s i polimeryzacji DNA w 72°C przez 2 min; końcowej polimeryzacji w 72°C przez 10 min oraz schłodzeniu próbek do 8°C w ostatnim etapie.

Rozdzielanie DNA: otrzymane produkty obrazowano za pomocą elektroforezy żelowej. Powielone sekwencje DNA zostały rozdzielone w 1% żelu agarozowym, z dodatkiem bromku etydyny, aby powstałe prążki były widoczne pod światłem UV. W celu sprawdzenia jakości DNA próbki amplifikowano również starterami R720-A (5'-CTCGGACCAATTATCTCAT-3') i R730-B (5'-CATTATTTGGGAGCCGAT-3') (Navajas-Peréz i in., 2006). Skład próbek (poza starterami) i program reakcji PCR nie różniły się od tych zastosowanych w przypadku starterów RAY-F i RAY-R. Aby wykluczyć osobniki fałszywie męskie zastosowano reakcję PCR ze starterami URG08-F (CCAATTGGTCTCAACTAGAACA) i URG08-R (TGTTATA-GGTTTTGGACTGCCA), charakterystycznymi dla sekwencji męsko-specyficznych RAYSII znajdujących się na chromosomach Y u szczawiuzwyczajnego(Mariotti, Manzano, Kejnovsky, Vyskot , Jamilena, 2009).Ponownie, skład próbek (poza starterami) i program reakcji PCR były takie same jak w przypadku wcześniejszych starterów. Wizualizacja prążków DNA w przypadku starterów R730-A i R730-B oraz UGR08-F i UGR08-Rprzeprowadzona została w podobny sposób, w przypadku starterów RAY-F i RAY-R oraz URG08-F i URG08-R.

3. Wyniki i dyskusja

W każdym roku badano po 300 nasion (po 100 z każdego poletka) pochodzących z losowo wybranych osobników żeńskich szczawiu zwyczajnego, występujących w siedliskach naturalnych. Każde poletko różniło się zagęszczeniem osobników męskich, a w konsekwencji także średnią ilością pyłku, który dostawał się na kwiaty żeńskie i zapładniał je. W sumie w ciągu czterech kolejnych sezonów wegetacyjnych przebadano 1200 nasion. Podczas analiz molekularnych, każda próbka badana była trzema różnymi parami starterów (R730-A i R730-B, RAY-F i RAY-R, URG08-F i URG08-R). Przed przeprowadzeniem reakcji PCR, w każdej próbce sprawdzana była jakość DNA, aby być pewnym, że nadaje się ono do dalszych badań.

Na Ryc 1. przedstawiono przykładowe porównanie produktów reakcji PCR w postaci prążków DNA widocznych w świetle UV. Dla każdej próbki przedstawiono wizualizację kolejno wszystkich trzech testowanych markerów: R730 (w celu sprawdzenia DNA), RAY (w celu wskazania osobników męskich) i UGR08 (w celu wykluczenia osobników fałszywie męskich). Na początku każdej serii prążków widoczny jest również marker (M), który dzięki znanej mobilności cząsteczek i długości par zasadsłuży jako wzorzec, na przykład przy porównywaniu zwizualizowanych po elektroforezie prążków badanych roślin.



Rycina 1. Produkty PCR w postaci prążków DNA. Dla kolejnych 25 próbek przedstawiono wizualizację markerów: R730 (rząd pierwszy), RAY (rząd drugi) oraz UGR08 (rząd trzeci) w świetle UV

Porównano stosunek płci w nasionach pochodzących z dojrzałych osobników żeńskich. Badano występowanie zależności pomiędzy wartościami liczbowymi nasion obu płci pochodzących z poletek o różnym średnim zagęszczeniu osobników męskich w każdym roku oraz z poletek o tym samym średnim zagęszczeniu osobników męskich pomiędzy kolejnymi sezonami wegetacyjnymi.

Analiza płci w nasionach pochodzących z roślin żyjących w naturalnych, dojrzałych populacjach szczawiu zwyczajnego nie wykazała związku pomiędzy wzrostem zagęszczenia osobników męskich, a tym samym również zagęszczenia pyłku dostającego się na kwiaty żeńskie, a istotnym wzrostem odchylenia w kierunku osobników żeńskich w stosunku płci roślin potomnych, pochodzących z tych samych stanowisk. Poniższa tabela (Tab. 1.) przedstawia wartości liczbowe otrzymane po przebadaniu wszystkich 1200 nasion.

Tabela 1. Porównanie liczby osobników męskich i żeńskich w nasionach zebranych z siedlisk naturalnych o różnym zagęszczeniu osobników męskich (MC, MM, MF) w kolejnych sezonach wegetacyjnych (2016, 2017, 2018, 2019). Zagęszczenie osobników męskich: MC: 51.75/100 m^2; MM: 14.50/100 m^2; MF: 5.75/100 m^2. M – liczba osobników męskich z puli 100 nasion; F – liczba osobników żeńskich z puli 100 nasion. M:F – stosunek osobników męskich do osobników żeńskich

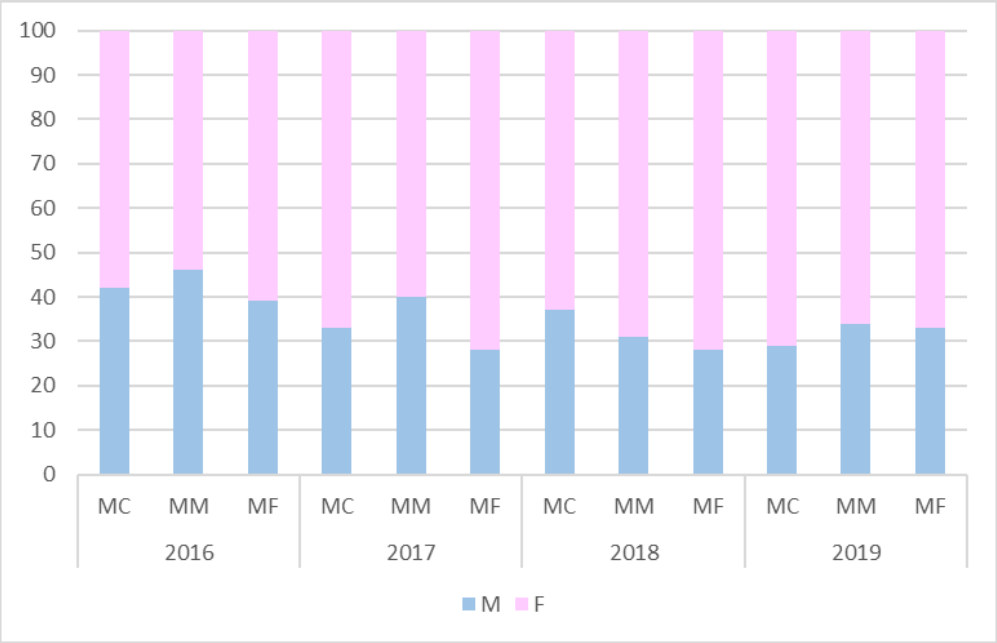
	2016			2017			2018			2019		
	MC	MM	MF	MC	MM	MF	MC	MM	MF	MC	MM	MF
M	42	46	39	33	40	28	37	31	28	29	34	33
F	58	54	61	67	60	72	63	69	72	71	66	67
n	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
M:F	**0,72**	**0,85**	**0,64**	**0,49**	**0,67**	**0,39**	**0,59**	**0,45**	**0,39**	**0,41**	**0,52**	**0,49**

Stosunek płci w badanych nasionach był zawsze różny od wartości 1:1 z odchyleniem na korzyść osobników żeńskich. Najmniejsze odchylenie (M:F = 0.85) zarejestrowano w pierwszym roku badań (2016) na poletku o pośrednim średnim zagęszczeniu osobników męskich, natomiast największe odchylenie (M:F = 0.39) w drugim i trzecim roku badań (2017 i 2018) na poletku o najmniejszym średnim zagęszczeniu osobników męskich.

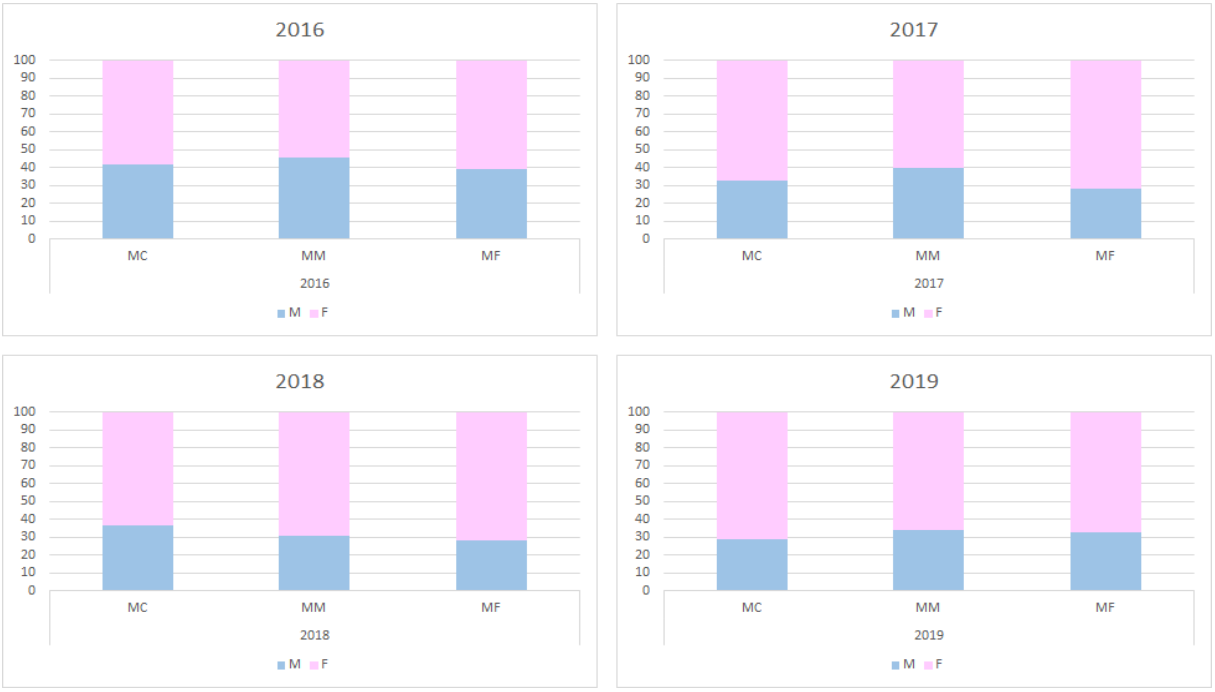
Najczęściej obserwowanym trendem (w przypadku 3 na 4 sezony wegetacyjne: 2016, 2017 i 2019) był fakt, że najmniejsze odchylenia od wartości 1:1 występowały na poletkach

o pośrednim średnim zagęszczeniu osobników męskich. Jednak różnice te były nieduże i w niektórych przypadkach nawet nieistotne statystycznie (rok 2019, porównanie poletek MM i MF).

Poniższy wykres (Ryc. 2.) to całościowe zestawienie danych otrzymanych w trakcie czteroletnich doświadczeń na wszystkich poletkach. Wykresy (Ryc. 3. oraz Ryc. 4.) przedstawiają porównanie wartości liczbowych nasion płci męskiej i żeńskiej względem poletek o różnym średnim zagęszczeniu (MC, MM, MF) dojrzałych osobników męskich w każdym sezonie wegetacyjnym oraz względem wszystkich lat, w których prowadzone były badania (2016 – 2019) na poletkach o tym samym średnim zagęszczeniu osobników męskich.



Rycina 2. Zestawienie całościowe stosunku płci nasion pochodzących z roślin żeńskich występujących na poletkach o różnym zagęszczeniu osobników męskich w kolejnych sezonach wegetacyjnych (2016 - 2019).Zagęszczenie osobników męskich: MC: 51.75/100 m^2; MM: 14.50/100 m^2; MF: 5.75/100 m^2. M – osobniki męskie; F – osobniki żeńskie



Rycina 3. Porównanie stosunku płci nasion pochodzących z roślin żeńskich występujących na poletkach o różnym zagęszczeniu osobników męskich dla każdego sezonu wegetacyjnego (2016, 2017, 2018 i 2019) osobno. Zagęszczenie osobników męskich: MC: 51.75/100 m^2; MM: 14.50/100 m^2; MF: 5.75/100 m^2. M – osobniki męskie; F – osobniki żeńskie



Rycina 4. Porównanie stosunku płci nasion pochodzących z roślin żeńskich występujących we wszystkich sezonach wegetacyjnych (2016 – 2019) na poletkach o tym samym zagęszczeniu osobników męskich dla każdego poletka osobno. Zagęszczenie osobników męskich: MC: 51.75/100 m^2; MM: 14.50/100 m^2; MF: 5.75/100 m^2. M – osobniki męskie; F – osobniki żeńskie

Prowadzone dotychczas badania na nasionach *Rumex acetosa* pochodzących z roślin żyjących w środowisku naturalnym, w populacjach rozwijających się w warunkach niekontrolowanych skupiały się na materiale zebranym w trakcie jednego sezonu wegetacyjnego (Bizan, Denysenko, Kwolek, Joachimiak, 2014; Kwolek i Joachimiak, 2011; Stehlik i in., 2008), dlatego nie było wiadomo czy i jak zmienia się stosunek płci w roślinach potomnych na przestrzeni kilku lat w danym siedlisku. Wyniki niniejszych badań pokazują, że w przypadku populacji dojrzałych nie występują różnice, które w każdym kolejnym sezonie wegetacyjnym prowadziłyby do powstawania zmian w siedliskach szczawiu zwyczajnego. Stosunek płci w nasionach nie jest uzależniony od średniego zagęszczenia osobników męskich, a tym samym średniej ilości pyłku, który dostaje się na okoliczne kwiaty żeńskie. Wyniki przeprowadzonych analiz pokazują, że już na wczesnym etapie rozwoju osobniczego roślin występują rozbieżności w stosunku płci, silnie odbiegające od wartości 1:1. Dotyczy to wszystkich pul nasion, niezależnie od siedliska i roku, w którym zostały zebrane.

4. Wnioski

Wyniki opisane w powyższej pracy jednoznacznie pokazują, iż w przypadku gatunku szczawiu zwyczajnego obserwuje się stosunek płci odbiegający od wartości 1:1 na korzyść osobników płci żeńskiej już na wczesnym etapie rozwoju osobniczego. Na ilość osobników obu płci bez wątpienia ma wpływ większa śmiertelność dojrzewających po wykiełkowaniu roślin męskich wynikająca z ich słabszej budowy i gorszego radzenia sobie w konkurencji z osobnikami żeńskimi *Rumex acetosa* i z innymi gatunkami roślin. Jednak fakt, że pierwotny stosunek płci (w nasionach) jest już mocno zaburzony wskazuje na to, że „faworyzowanie" osobników żeńskich odbywa się już na etapie zapłodnienia lub tuż po nim. Certacja (rywalizacja pomiędzy łagiewkami nasion determinujących płeć męską i żeńską) być może również jest czynnikiem wpływającym na stosunek płci w nasionach, jednak analizując wyniki tej i innych prac (Conn i Blum, 1981; Melampy i Howe, 1977; Rychlewski i Zarzycki, 1975) jest prawie pewne, że ma ona znaczenie tylko w przypadku tak dużej ilości pyłku, którym zapylane są osobniki żeńskie, że ilość taka nie występuje w środowisku naturalnym. Dlatego w przypadku dzikich populacji *Rumex acetosa* przyczyny zaburzonego stosunku płci u roślin we wczesnym stadium rozwoju osobniczego należy szukać gdzie indziej.

Być może przyczyną nierównego rozkładu płci jest wysoka śmiertelność zalążków szczawiu zwyczajnego, jeszcze przed wykiełkowaniem. Innym mechanizmem, który może odpowiadać za zjawisko zaburzenia stosunku płci może być wyższa śmiertelność ziaren pyłku determinującego płeć męską, co skutkowałoby przewagą osobników żeńskich jeszcze przed zapłodnieniem. Przyjmuje się, że podobne zaburzenia mogą wynikać z genetycznej degeneracji chromosomów Y, a co za tym idzie, akumulacją i przekazywaniem do dalszych pokoleń szkodliwych mutacji u osobników męskich (Rychlewski i Zarzycki, 1975; Stehlik i Barrett, 2005; Stehlik, Kron Barrett, Husband, 2007; Żuk, 1963). Formułowaniu takich wniosków towarzyszyć musi jednak zawsze duża doza ostrożności i powściągliwości oraz obszerna analiza zagadnienia z różnych stron, szczególnie, że na chwilę obecną istnieje niezbyt duża liczba dowodów przemawiających niezaprzeczalnie za występowaniem zjawiska degeneracji chromosomów Y (Ainsworth, 2000; Schuster i in., 2015). Szczególnie, że zaburzenia stosunku płci na korzyść osobników płci żeńskiej zostały zaobserwowane również

u roślin, które nie posiadają chromosomów płci. Na początku należałoby więc ustalić czy przyczyna tego zjawiska jest zawsze taka sama, czy różni się w zależności od tego czy dany gatunek roślin posiada lub nie chromosomy płci.

Bibliografia:

1. Ainsworth C. (2000). Boys and girls come out to play. Annals of Botany, 86 (2), 211–221.
2. Bizan J., Denysenko M., Kwolek D., Joachimiak A. (2014). Sex ratio of Rumex acetosa seeds obtained from pollination within and between populations. Modern Phytomorphology, 6, 41–42.
3. Błocka-Wandas M., Śliwinska E., Grabowska-Joachimiak A., Musiał K., Joachimiak A. (2007). Male gametophyte development and two different DNA classes of pollen grains in Rumex acetosa L., a plant with an XX-XY1Y2 sex chromosome system and a female-biased sex ratio. Sexual Plant Reproduction, 20(4), 171-180.
4. Conn J.S. i Blum U. (1981). Sex ratio of Rumex hastatulus: the effect of environmental factors and certation. Evolution, 35. 1108-1116.
5. Correns C. (1918). Fortsetzung der VersuchezurexperimentellenVerschiebung des GeschlechtsverhältnissesGesammelteAbhandlungenzurVererbungswissenschaftausPeriodischenSchriften 1899 1924Sitzungsber Preuss AkadWiss. Berlin, 1918, 1175–1200.
6. Gawal N.J.i Jarret R.L. (1991). A modified CTAB DNA extraction procedure for Musa and Ipomoea. Plant Molecular Biology Reporter, 9, 262-266.
7. Korpelainen H. (2002). A genetic method to resolve gender complements investigations on sex ratios in Rumex acetosa. Molecular Ecology, 11, 2151–2156.
8. Kwolek D. i Joachimiak A. (2011). Seed sexing revealed female bias in two Rumex species. Acta SocietatisBotanicorumPoloniae, 80 (2), 93-97.
9. Mariotti B., Manzano B., Kejnovsky E., Vyskot B., Jamilena M. (2009). Accumulation of Y-specific satellite DNAs during the evolution of Rumex acetosa sex chromosomes. Molecular genetics and genomics, 281 (3),249-259.
10. Melampy M.N. i Howe H.F. (1977). Sex ratio in the tropical tree Triplaris americana (Polygonaceae). Evolution, 311 (4), 867-872.
11. Ming R., Wang J., Moore P.H.i Paterson A.H. (2007). Sex chromosomes in flowering plants. American Journal of Botany, 94(2), 141-150.
12. Navajas-Peréz R.,Schwarzacher T., Herrán R., Ruiz Rejón C., Ruiz Rejón M., Garrido-Ramosa M. (2006). The origin and evolution of the variability in a Y-specific satellite-DNA of Rumex acetosa and its relatives. Genetics, 368 (1), 61-71.
13. Rychlewski J. i Zarzycki K. (1975). Sex ratio in seeds of Rumex acetosa L. as a result of sparse or abundant pollination.Acta BiologicaCracoviensia, series Botanica, 18, 101-114.
14. Schuster T., Reveal J., Bayly M., Kron K. (2015). An updated molecular phylogeny of Polygonoideae (Polygonaceae): Relationships of Oxygonum, Pteroxygonum, and Rumex, and a new circumscription of Koenigia. Taxon, 64 (6), 1188-1208.
15. Stehlik I.i Barrett S.C.H. (2005). Mechanisms governing sex-ratio variation in dioecious Rumex nivalis. Evolution, 59, 814-825.
16. Stehlik I.i Barrett S.C.H. (2006). Pollination intensity influences sex ratios in dioecious Rumex nivalis, a wind-pollinated plant. Evolution, 60 (6), 1207-1214.

17. Stehlik I., Friedman J., Barrett S.C.H. (2008). Environmental influence on primary sex ratio in a dioecious plant. PNAS, 105 (31), 10847-10852.
18. Stehlik I., Kron P., Barrett S.C.H., Husband B. (2007). Sexing pollen reveals female bias in a dioecious plant. The New Phytologist, 175 (1), 185-194.
19. Zarzycki K. i Rychlewski J. (1972). Sex ratios in Polish natural populations and in seedling samples of Rumex acetosa L. and R. thyrsiflorusFing. Acta BiologicaCracoviensia, series Botanica, 15, 135-151.
20. Żuk J. (1963). An investigation on polyploidy and sex-determination within the genus Rumex. Acta SocietatisBotanicorumPoloniae, 32 (1), 5-67

31. ZNACZENIE ZIÓŁ W PRODUKCJI MLEKA ORAZ PRZETWORÓW MLECZNYCH

Jan Zdulski[1], Witold Chabuz[1], Karolina Kasprzak-Filipek[1], Wioletta Sawicka-Zugaj[1], Aneta Krawiec[2]

[1]Zakład Hodowli i Ochrony Zasobów Genetycznych Bydła, Instytut Hodowli Zwierząt i Ochrony Bioróżnorodności, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Akademicka 13, 20-950 Lublin

[2]Studenckie Koło Naukowe "Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki", Sekcja Hodowli Bydła, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Akademicka 13, 20-950 Lublin

Email: janzdu@wp.pl

1. Wstęp

Mleko i przetwory mleczne towarzyszą ludziom niemal od początku istnienia. Dzięki udomowieniu zwierząt zyskaliśmy dostęp do cennego surowca dostarczającego składniki odżywcze i stanowiącego po dzień dzisiejszy podstawę diety wielu ludzi. Wraz z rozwojem nauki i badań nad żywnością dostrzegamy potrzebę poprawiania naszego pożywienia, urozmaicania diety i tworzenia nowego rodzaju produktów. Przetwórstwo poprzez usuwanie lub ograniczanie niekorzystnych parametrów (m.in. cholesterolu i laktozy) oraz dodawanie substancji poprawiających właściwości zdrowotne stworzyło żywność funkcjonalną. Mleko jest pokarmem o korzystnym, prozdrowotnym działaniu na organizm człowieka, który oprócz zaspokojenia potrzeb odżywczych dostarcza składników poprawiających zdrowie ludzi. Bezpośredni wpływ na jakość końcową produktu ma surowiec. Wraz ze wzrostem świadomości ludzi odnośnie naturalnych sposobów odżywania zauważano również wzrost zainteresowania dodatkami ziołowymi w żywieniu zwierząt. Dzięki poszerzeniu ich diety o mieszanki zawierające rośliny zielarskie można nie tylko poprawiać zdrowotność osobników, ale również zwiększać przyrost mięśniowy lub produkcję mleka [Mirowski 2019; Nourbakhsh i in 2017; Saluk-Juszczak 2010].

2. Właściwości ziół

Rośliny zielarskie to grupa obejmująca różne gatunki roślin wykorzystywanych przez człowieka w celach leczniczych, kulinarnych, kosmetycznych oraz jako dodatki do paszy dla zwierząt. Rośliny z tej grupy działają wielokierunkowo na organizm, m.in. poprawiają apetyt, wspomagają procesy trawienne, oddziałują leczniczo, a także wspomagają odporność. Mianem ziół można określić zarówno rośliny pochodzące z upraw polowych, jak i te pozyskane ze stanu naturalnego. W Polsce ok. 230 gatunków roślin występujących wstanie dzikim ma właściwości lecznicze, z tego jedynie 60 jest uprawianych. Surowca zielarskiego do przetwórstwa w 80% dostarczają uprawy polowe, pozostałe 20% roślin pochodzi ze stanu naturalnego [Olcha i in. 2015; Zdulski i in. 2019].

Do najczęściej wymienianych substancji wtórnych zawartych w roślinach należą glikozydy (w tym antocyjany, saponiny i kumaryny), flawonoidy, alkaloidy, olejki eteryczne, garbniki, gorycze, śluzy, pektyny sole mineralne i witaminy (Tab. 1). Dla człowieka najcenniejsze są olejki eteryczne. Są to substancje lotne wykazujące działania głownie

przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze. Charakteryzują się głównie specyficznym zapachem. Związki te wykazują działanie rozkurczowe i ułatwiające trawienie, dlatego polecane są w żywieniu zwierząt. Niestety ich zapach może powodować niechęć do spożywania przez osobniki nieprzyzwyczajone do podawania takich dodatków. Większość zwierząt jednak wykazuje chętniejsze pobieranie paszy zawierającej olejki eteryczne. Flawonoidy to, duża grupą związków rozpowszechnioną w świecie roślinnym. Działają przeciwzapalnie i ułatwiają trawienie dzięki wykazywaniu synergistycznych interakcji z innymi związkami [Borys i Jarzynowska 2016; Kołodziej i in. 2018; Senderski 2004].

Stosowane rośliny w leczeniu i profilaktyce zwierząt noszą miano fitobiotyków. Do tej grupy można zaliczyć zioła i przyprawy w formie pojedynczej lub mieszankach (w postaci świeżej lub suszu), wyizolowane olejki eteryczne oraz przetwory zielarskie jak napary, maceraty czy preparaty ziołowe. Fitobiotyki zostały uznane za bezpieczne składniki będące dodatkiem dla diety zwierząt i ludzi [Semieniuk i in. 2008]. Wprowadzenie takich preparatów wspomogła Unia Europejska i wydany w 2006 zakaz stosowania antybiotyków w paszach dla zwierząt [Radkowska 2013].

Tabela 1. Wybrane grupy związków wtórnych i przykładowe źródła mogące stanowić dodatek do paszy [Kołodziej 2018; Olcha i in. 2015; Senderski 2004; Wójtowski i in. 2019]

Grupa związków	Właściwości	Przykładowe źródło pozyskiwania
Glikozydy kardenolidowe	Zwiększają siłę skurczu serca oraz jego wydajność. Silnie trujące, należy unikać ich w paszy	Naparstnica purpurowa, miłek wiosenny, konwalia
Antocyjany	Związki barwne, wpływają pozytywnie na wzrok, przeciwzapalne	Ciemne (fioletowe) części roślin Malwa czarna, czarny bez, chaber bławatek, aronia
Saponiny	Wspomaganie odruchu kaszlu i wytwarzania śluzu, zapobiegają wzdęciu pienistemu żwacza	Kozieradka, lukrecja, mydlnica
Alkaloidy	Złożona grupa związków, działanie głównie na ośrodkowy układ nerwowy w większych dawkach trujące, należy unikać ich w paszy	Podbiał, mak, glistnik, psianka czarna
Olejki eteryczne	Najbardziej rozpowszechnione w świecie roślin, stanowią mieszaninę wielu związków, działanie dezynfekcyjne, przeciwzapalne, pobudzające trawienie	Mięta, melisa, oregano, tymianek, lawenda seler, anyż, czosnek, goździkowiec
Garbniki	Działanie ściągające, przeciwpasożytnicze, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze	Dąb, wierzba, orzech włoski, szałwia, pięciornik
Śluzy	Osłaniająco na drogi oddechowe i przewód pokarmowy, ułatwiające trawienie, zewnętrznie na skórę	Prawoślaz, len

3. Zioła pastwiskowe

Jedną z najtańszych i najłatwiej dostępnych pasz objętościowych jest niewątpliwie zielonka pastwiskowa. Jednym z ważniejszych elementów określających wartość runi jest jej skład chemiczny oraz zróżnicowanie gatunkowe. Wartość biologiczna, szczególnie makro i mikroelementów, uzależniona jest od zasobności gleby, sposobu użytkowania oraz nawożenia. Jak podają Kulik i in. [2014] w swoich badaniach zanotowali zróżnicowaną zawartość podstawowych składników pokarmowych (N,P,K,Ca i Mg) w wybranych gatunkach ziół, co może być wynikiem różnych zdolności pobierania i akumulowania minerałów oraz nierównego nawożenia spowodowanego wypasem i naturalną defekacją w losowych miejscach. Analizowano również fazy rozwojowe roślin i sformułowano wniosek, że rośliny w fazie wzrostu są bogatsze w składniki od okazów w fazie kwitnienia Kulik i in. [2014].

O wydajności pastwiska decyduje skład botaniczny runi oraz stosunek wzajemny stosunek gatunków. Głównymi roślinami powinny być tu trawy (70-80%), rośliny motylkowe (20–30%,) oraz zioła (ok. 5%). Mimo najmniejszego udziału rośliny zielarskie, dzięki zawartości olejków i innych substancji biologicznie czynnych, wywierają duży wpływ na zdrowotność i produkcyjność zwierząt. W Australii i Nowej Zelandii, gdzie na pastwiska wprowadzono wyselekcjonowane pod względem właściwości fitochemicznych oraz biologicznych kultywary cykorii pastewnej (*Cichorium intybus*) oraz babki lancetowatej (*Plantago lanceolata*) wymienione gatunki uzyskały status roślin pastewnych, podobnie jak trawy i motylkowe. Na świecie potwierdzono wpływ babki lancetowatej oraz cykorii podróżnik na wartość odżywczą mieszanek pastwiskowych dla krów [Zdulski i in. 2019]

Obecne użytki zielone charakteryzują się ubogim składem florystycznym, spowodowanym wysiewem gotowych mieszanek przez człowieka. Pasza taka jest bardzo dobra jakościowo i w miarę jednolita, gdyż w skład mieszanki wchodzą trawy i rośliny motylkowe. Wartość pokarmowa uzależniona jest tylko od warunków pogodowych. W celu urozmaicenia i podniesienia walorów smakowych takiej zielonki można skorzystać z mieszanek wielonasiennych zawierających różne zielne rośliny drobnonasienne [Paszkowski i in. 2016].

Ciekawe jest również zachowanie wypasanych zwierząt. Potwierdzono naukowo instynktowne wyszukiwanie roślin leczniczych przez zwierzęta w stanie chorobowym w celu poprawienia kondycji i samopoczucia. Zwierzęta samoistnie rozpoznają, które rośliny są w stanie przynieść im ulgę np. przy problemach trawiennych lub pasożytach. Zjawisko nazwano samolecznictwem ang. *sickness behaviour*. Zwierzęta wybierają celowo rośliny o niskich walorach smakowych lub niskich walorach odżywczych, bogate natomiast w substancje biologicznie czynne [Olcha i in. 2015]. W celu obserwacji takiego zachowania należy prowadzić wypas ekstensywny. To również forma ochrony siedlisk łąkowych, zapobiegająca sukcesji wtórnej siedlisk leśnych. Dzięki wypasowi rośliny są trzymane w swoich niszach ekologicznych i zmniejsza się konkurencja. Wypas również może być prowadzony na terenach chronionych, przy odpowiednim doborze obsady oraz gatunku zwierząt [Siminska i in. 2009]. Zwierzęta instynktownie omijają rośliny szkodliwe gdy są zdrowe, nie mają jednak takiego wyboru gdy zadamy im paszę zawierającą substancje szkodliwe. Do najbardziej zagrażających zdrowiu bydła, jak i najpowszechniejszych związków zalicza się alkaloidy. Powstają one w wyniku przemian metabolicznych,

najczęściej aminokwasów i występują pod postaciami soli kwasów organicznych. Do najbardziej szkodliwych roślin występujących na pastwisku należy skrzyp błotny (*Equisetum palustre*), ciemiężyca biała (*Veratum album*), marek szerokolistny (*Sium latifolium*) czy wilczomlecz sosnka (*Euphorbia cyparissias*).

4. Wpływ ziół na zdrowie i produkcyjność zwierząt

Priorytetem dla rolnika powinno być zapewnienie dobrostanu zwierząt i jak najlepszej ich kondycji. Przekłada się to bowiem na jakość produktów odzwierzęcych oraz wydajność produkcji. Wiele roślin stosowanych przez ludzi potwierdza swoje działanie na zwierzęta w badaniach *in vivo*. Zachowanie tradycyjnych metod żywienia, z dużym udziałem zielonek, dla bydła jest wskazane ze względu na urozmaicenie diety oraz dostarczenie ważnych składników diety wpływających na zdrowie wraz z paszą objętościową. Jak podaje Radkowska [2013] mleko od krów żywionych ekstensywnie zawiera wyższe stężenia kwasów tłuszczowych CLA (sprzężony kwas linolowy) oraz PUFA n-3 (wielonienasycone kwasy tłuszczowe) od zwierząt żywionych dawkami z wysokim udziałem pasz treściwych. Roślinność łąkowa wykazuje niski stosunek kwasów n-6 do n-3 co może powodować, że mleko krów żywionych w ten sposób może wykazywać 2-3-krotnie więcej CLA, co wpływa na zdrowotność mleka. Jak podają Brudny i in. [2012] mieszanki ziołowe mogą przyczyniać się do zwiększenia liczby miotów, liczby prosiąt w miocie oraz poprawy przyrostu tkanki mięśniowej. U przeżuwaczy zaobserwowano pozytywny wpływ na wskaźniki biochemiczne krwi oraz poziom immunoglobulin. Dzięki zastosowaniu w żywieniu mieszanek zielarskich uzyskano również poprawę wydajności mlecznej krów [Kryszak 2007]. Klebaniuk i in. [2014] podając mieszanki z suszu roślinnego zawierającego jeżówkę purpurową (*Echinacea purpurea*), tymianek (*Thymus officinalis*), oregano (*Origanum vulgare*), czosnek (*Allium sativum*), lukrecję (*Glycyrrhiza glabra*), cynamon (*Cinaamomum* sp.) oraz kminek (C*arum carvi*) wykazali zwiększenie ilości immunoglobulin w siarze oraz krwi cieląt. Bydło mięsne (100-650kg) żywione mieszanką jeżówki, czosnku, tymianku, kminku i lukrecji wykazywało średnie dzienne przyrosty na poziomie 1190g. Grupa kontrolna wykazywała o 210g niższe dzienne przyrosty [Klebaniuk i in. 2016]. Nowak i in. w swojej pracy wykazali, że podawanie w pierwszych 30 dniach życia cieląt preparatów z jeżówki purpurowej i borówki brusznicy (*Vaccinium vitis-idaea*) znacząco zwiększa ilość immunoglobulin we krwi. Dodatkowo podawanie 600mg jeżówki poprawiał przyrost masy ciała.Stenzel i in [2000] w swoich badaniach uzyskali pozytywny efekt w przyroście cieląt stosując mieszankę mineralno-ziołową w ilości 2,5-6% w tym 1,0-4,0% ziół. W skład mieszanki wchodziły: pokrzywa (*Urtica doica*), melisa (*Melissa officinalis*), dziurawiec (*Hypercum perforatum*), babka lancetowata (*Plantago lanceolata*), skrzyp (*Equisetum arvense*) i krwawnik (*Achillea milefolium*). W skład mieszanki wchodziły również składniki mineralne : dolomit paszowy, odfluorowany fosforan dwuwapniowy, kreda pastewna oraz sole Cu, Fe, Zn, Se, Co i J. Najwyższe przyrosty zaobserwowano podczas podawana dwukrotnie wyższej dawki ziół (2 i 4%) między 127 a 1490 dniem. Wyniki oszacowano na 844-857g przyrostu dobowego przy użyciu 3,85-3,95 jednostek owsianych i 606-611g białka na 1 kg przyrostu.Zastosowanie mieszanki ziołowej zawierającej rumianek pospolity (*Matricaria chamomilla*), krwawnik pospolity (*Achillea millefolium*), rzepik pospolity (*Agrimonia eupatoria*), pokrzywę zwyczajną (*Urtica doica*), i przywrotnik pasterski(*Alchemilla pastoralis*) zmniejszało ilość

komórek somatycznych w mleku [Mirowski 2019]. Substancje biologicznie czynne zawarte w paszach i dodatkach paszowych przechodząc do mleka mogą zmieniać ich skład. Podawanie mleka od krów żywionych paszą z dodatkiem jeżówki wpłynęło na obniżenie cholesterolu we krwi zwierząt laboratoryjnych oraz zwiększenie ilości czerwonych krwinek [Dymnicka i in. 2012].

Borys i Jarzynowska [2016] badając mleczność owiec podawali zwierzętom 10 i 20g mieszanki ziołowej/dzień/szt. w skład której wchodziły następujące rośliny: koper włoski (*Foeniculum vulgare*), kminek zwyczajny (*Carum carvi*), kolendra siewna (*Coriandrum sativum*), kozieradka pospolita (*Trigonella foeum-graecum*), mięta pieprzowa (*Mentha piperita*), pokrzywa zwyczajna (*Urtica doica*), nagietek lekarski (*Callendula officianlis*), rumianek pospolity (*Marticaria chamomilla*) i ostropest plamisty (*Silybum marianum*). Zadaniem tak skomponowanego dodatku do paszy miało być ułatwienie trawienia, zwiększenie mleczności oraz działanie przeciwbakteryjne i przeciwzapalne. Ponad 55% masy stanowiły rośliny olejkowe, jednak zwierzęta chętnie pobierały paszę. Zaobserwowano wydłużenie okresu doju, poprawę zdrowotności i zwiększenie wydajności produkcji mleka. W tabeli 2 zebrano rośliny o potwierdzonym badaniami lub tradycyjnie stosowane podczas laktacji, głownie ze względu na zdolność przechodzenia do mleka i możliwość działania na organizm matki i potomstwa.

Tabela 2. Rośliny wykorzystywane w mieszankach paszowych podczas laktacji [Jassem-Bobowicz i Domżalska-Popadiuk 2016; Kołodziej i in. 2018; Senderski 2004]

Roślina	Substancja biologicznie czynna	Część rośliny	Działanie
Anyż (*Pimpinella anisum*)	Olejek, olej tłusty, flawonoidy	owoc	Przeciwbólowe, rozluźniające mięsnie gładkie,
Czarnuszka (*Nigella sativa)*	Olejek, olej tłusty, saponiny	nasiono	Przeciwzapalne, przeciwutleniające, rozkurczowe
Kminek zwyczajny (*Carum carvi*),	Olejek, olej tłusty flawonoidy	owoc	Rozluźniająco na mięsnie gładkie, pobudza trawienie, wiatropędny
Koper włoski (*Foeniculum vulgare*)	Olejek eteryczny, olej tłusty flawonoidy	Owoc, ziele	Rozluźniająco na mięsnie gładkie,
Kozieradka (*Trigonella foenum-graecum*)	Śluzy, saponiny steroidowe, flawonoidy	nasiona	Mlekopędne, przeciwzapalne, ułatwiające trawienie
Ostropest lekarski (*Silybum marianum*)	Flawolignany, olejek eteryczny, flawonoidy	nasiona	Wspomagająco w krwawieniach, wzmacniająco na naczynia krwionośne, osłaniająco na wątrobę
Pokrzywa (*Urtica dioica*)	Kartotenoidy, chlorofil, garbniki, kwasy organiczne	liść, korzeń	Ściągająco, rozkurczowo, moczopędnie, poprawia przemianę materii
Rutwica lekarska (*Galega officinalis*)	Guanidyna, flawonoidy, garbniki	ziele	Pobudza laktację, moczopędna

Jak podaje Siminska i in. [2009] zioła mogą istotnie obniżać zawartość tłuszczu w mięsie, podnosząc tym samym jego wartość, przy niskim wzroście żywienia (cena

mieszanki). Rośliny zielarskie takie jak pokrzywa zwyczajna (*Urtica doica*), kminek (*Carum carvi*), sporek polny (*Spergula arvensis*), kozibród łąkowy (*Tragopogon partensis*) oraz brodawnik zwyczajny (*Leontodon hispidus*) mogą znacząco wpłynąć na poprawę mleczności u owiec.

Kraszewski i in. [2008] wykazali, iż podawanie krowom 2% mieszanki ziołowej składającej się z krwawnika pospolitego (*Achillea millefolium*), pokrzywy zwyczajnej (*Urtica dioica*), babki lancetowatej (*Plantago lanceolata*), dziurawca zwyczajnego (*Hypericum perforatum*), przywrotnika pasterskiego (*Alchemilla monticola*) oraz rumianku pospolitego (*Matricaria chamomilla*) 4-krotnie zmniejszyło ilość komórek somatycznych w mleku (z 437,25 do 151,62 tys./cm3), obniżyło ogólną ilość bakterii (z 405,16 do 151,62 tys./cm3), w tym ciepłoopornych, jak również zmniejszyło ilość drożdży i pleśni. Odnotowano ponadto zmniejszenie częstości występowania *Staphylococcus aureus* (z 57,12 do 3,09%) oraz *Streptococcus agalactiae* (z 14,14 do 2,23%). Zatem efektem wykorzystania ziół w diecie jest poprawa zdrowotności zwierząt i polepszenie jakości produktów pochodzenia zwierzęcego.

5. Zioła w przetworach mlecznych

Mleko jest wydzieliną gruczołu mlekowego ssaków, przeznaczoną do karmienia swoich młodych. Ze względu na wysoką wartość odżywczą człowiek włączył mleko zwierząt do swojej diety. W krajach rozwiniętych w standardowej diecie konsumenta ok 25 % energii pochodzi z mleka oraz jego przetworów. Dostarczają one ok 50% nasyconych kwasów tłuszczowych(NKT), które są niepożądane z dietetycznego punktu widzenia. Według zaleceń WHO udział NKT w diecie nie powinien przekraczać 30% zapotrzebowania energetycznego [Krzyżewski i in. 2011] Jak podaje Radkowska [2013] do najważniejszych składników mleka oprócz minerałów należą immunoglobuliny, hormony, cytokininy, czynniki wzrostu, poliamidy, nukleotydy, peptydy i kwasy tłuszczowe. Ta ostatnia grupa ma dla nas największe znaczenie, gdyż mleko to jedno ze źródeł niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) oraz sprzężonego kwasu linolowego (SKL) posiadającego właściwości redukujące tkankę tłuszczową, co w rezultacie może zapobiegać otyłości. Aro i in. [2000] w swoich badaniach podają, że dieta bogata w SKL może obniżać o 60% ryzyko zachorowania na raka piersi.

Sery należą do cennych produktów pochodzenia zwierzęcego. Człowiek wytwarza je głównie z mleka owczego i krowiego. Proces ten jest wielostopniowy a podczas jego zachodzenia proteoliza białek prowadzi do powstania szeregu peptydów wykazujących działanie antyoksydacyjne. W ostatnich latach produkcja serów i twarogów wzrasta o blisko 200 tys. ton. w Polsce największym zainteresowaniem cieszą się sery produkowane tradycyjnym sposobem jak oscypek, bundz i bryndza podhalańska. [Ochrem i in. 2017]. Sery ziołowe na świecie mają długą tradycję, od ponad 200 lat w Anatolii wytwarza się sery ziołowe zawierające rośliny głównie z rodziny Lamiaceae (jasnotowate) w zmiennych proporcjach (0,1-15%). W Turcji dodatek do serów stanowią m.in. mięta (*Mentha longifolia*, *Mentha spicata*), bazylia (*Ocimum basilicum*), tymianek (*Thymus* sp.) oraz zizifora (*Ziziphoracapitata*, *Ziziphora clinopodioides*) [Tunçtürk i in. 2017]. Na jakość sera wpływa nie tylko zawartość białka czy tłuszczu, ale również aktywność mikrobiologiczna. Dzięki fermentacji mlekowej oraz obróbce, zachodzące procesy biologiczne w serze nadają mu charakterystyczny smak oraz teksturę. Dla konsumenta jest to chyba najważniejsze kryterium

wyboru sera. Ludzie sięgając po produkty mleczne zazwyczaj bardziej kierują się zapachem niż smakiem [Bertuzzi i in. 2018]. Nourbakhsh i in. [2017] w swoich badaniach wykazali, iż dodatek olejku eterycznego pochodzącego z cząbru (*Satureja bachtiarica*) przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa mikrobiologicznego sera topionego. Badacze w przeprowadzonych badaniach zauważyli, że olejek eteryczny z cząbru wykazuje działanie przeciwbakteryjne w bezpośrednim kontakcie z gronkowcem złocistym *Staphylococcus aureus*. Badania Mahmoudi i in. [2013] wskazują, że dodatek olejku miętowego (*Mentha longifolia*) oraz kultur bakterii *Lactobacillus casei* powstrzymał znacząco rozkład cennych składników z serze (typu feta) oraz pozytywnie wpłynął na zdrowotność produktu oraz jego ocenę organoleptyczną. Według Siminskiej i in. [2009] wpływ ziół jako dodatków do paszy na ser jest podobny jak w mięsie. Następuje obniżenie zawartości tłuszczu, poprawa na korzystniejszy profil kwasów tłuszczowych, zwiększenie zawartości SKL oraz witaminy E, obniżony zaś może zostać poziom cholesterolu. Zmiany te w przypadku mleka mogą wystąpić w ciągu kilku godzin, jednak mięso wymaga dłuższego okresu karmienia odpowiednią paszą (kilka tygodni).

6. Podsumowanie

Rośliny zielarskie są bardzo ważnym aspektem w żywieniu ludzi i zwierząt. Wykorzystujemy je od wieków w celach leczniczych oraz kulinarnych. Zioła zwiększają przyswajalność potraw, ich smakowitość oraz zabezpieczają przed zepsuciem wykazując działanie bakteriobójcze. Podobne efekty uzyskuje się w paszach dla zwierząt stosując dodatki ziołowe. Wiele roślin wpływa na zdrowie i kondycję zwierząt poprzez modyfikację i wspieranie odporności np. jeżówka purpurowa. Substancje wtórne zawarte w roślinach wykazują między sobą synergizm, dzięki czemu lepiej działają w organizmie. Mieszanki zawierające kozieradkę i koper włoski są znacząco w stanie podnieść mleczność krów i owiec przyczyniając się do podniesienia wydajności mlecznej gospodarstwa niskim kosztem. Zioła stanowią dobrą alternatywę dla syntetycznych wspomagaczy i niektórych leków. Żywienie ziołami może podwyższać lub obniżać zawartość tłuszczu w mleku oraz zmieniać profil kwasów tłuszczowych co podnosi wartość zdrowotną produktu końcowego. Rośliny zielarskie można również dodawać w trakcie procesu powstawania serów, dzięki czemu uzyskamy nowy produkt żywnościowy o specyficznych właściwościach. Dodatek tymianku nadaje serom nie tylko wyjątkowy smak, ale również nieznacznie wydłuża trwałość produktu ze względu na swoje przeciwbakteryjne działanie. Należy również wspomnieć, że ułatwia on trawienie, więc o serze z ziołami można mówić w kategorii żywności funkcjonalnej.

Bibliografia:

1. Aro, A., Männistö, S., Salminen, I., Ovaskainen, M. L., Kataja, V., & Uusitupa, M. (2000). Inverse association between dietary and serum conjugated linoleic acid and risk of breast cancer in postmenopausal women. Nutrition and cancer, 38(2), 151-157.
2. Bertuzzi, A. S., McSweeney, P. L., Rea, M. C., & Kilcawley, K. N. (2018). Detection of volatile compounds of cheese and their contribution to the flavor profile of surface- ripened cheese. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 17(2), 371-390.

3. Borys, B., & Jarzynowska, A. (2016). Wpływ dodatku mieszanki ziół na użytkowość dojonych owiec w okresie żywienia letniego. Roczniki Naukowe Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego, 12(2), 31-43.
4. Brodziak, A., Król, J., & Nowaczek, A. (2017). Naturalne substancje pochodzenia roślinnego negatywnie oddziałujące na zdrowie krów oraz jakość mleka. Żywność Nauka Technologia Jakość, 24(1), 33 – 47.
5. Budny, A., Kupczyński, R., Sobolewska, S., Korczyński, M., & Zawadzki, W. (2012). Samolecznictwo i ziołolecznictwo w profilaktyce i leczeniu zwierząt gospodarskich. Acta Sci Pol Med Vet, 11(1), 5-24.
6. Dymnicka, M., Wiesik, M., Koziorowski, M., Arkuszewska, E., & Lozicki, A. (2012). Effect of milk from the cows, receiving herbal extracts in their diet on homeostasis of laboratory animals being a model for human. Roczniki Naukowe Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego, 8(2), 41-58.
7. Jassem-Bobowicz, J., & Domożalska-Popadiuk, I. (2016). Zioła i leki stosowane w okresie laktacji. Annales Academiae Medicae Gedanensis (Vol. 46), 87-94.
8. Klebaniuk, R., Bakowski, M., Kowalczuk-Vasilev, E., Olcha, M., Widz, J., & Zajac, M. (2016). Effect of herbal mixture in beef cattle diets on fattening performance and nutrient digestibility. Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Animal Science, 55, 187-195.
9. Klebaniuk, R., Grela, E. R., Kowalczuk-Vasilev, E., Olcha, M., & Góźdź, J. (2014). Efektywność stosowania mieszanek ziołowych w ekologicznym chowie bydła. Wiadomości Zootechniczne, 3(52). 56-63
10. Kołodziej, B., [red.]. (2018). Uprawa ziół: poradnik dla plantatora. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne.
11. Kraszewski, J., Wawrzynski, M., & Radecki, P. (2008). Wpływ dodawania ziół do paszy dla krów na zdrowotność wymion i obraz cytologiczno-mikrobiologiczny mleka. Wiadomości Zootechniczne, 46(3), 3-8.
12. Kryszak, A. (2007). Zioła na lakach i pastwiskach. Bydło, (08-09), 36-40.
13. Krzyżewski, J., Strzałkowska, N., Jóźwik, A., Bagnicka, E., & Horbańczuk, J. O. (2011). Wpływ rodzaju skarmianych pasz objętościowych na profil kwasów tłuszczowych w mleku krów. Życie Wet, 86, 522-525.
14. Kulik, M., Baryła, R., & Sawicki, J. (2014). Zawartość składników pokarmowych w wybranych gatunkach ziół i chwastów oraz ich wpływ na wartość runi pastwiskowej. Łąkarstwo w Polsce, 17, 85-96.
15. Mahmoudi, R., Tajik, H., Ehsani, A. L. I., Farshid, A. A., Zare, P., & Hadian, M. (2013). Effects of Mentha longifolia L. essential oil on viability and cellular ultrastructure of Lactobacillus casei during ripening of probiotic Feta cheese. International Journal of Dairy Technology, 66(1), 77-82.
16. Mirowski, A. (2019). Użyteczność ziół w żywieniu bydła. Życie Weterynaryjne, 94(02), 131-133.
17. Nourbakhsh, S. A., Khaledi, M., Shakerian, A., & Abbasi, S. (2017). The effects of essential oils, extracts and powder of Satureja bachtiarica bung on the bacterial growth of Staphylococcus aureus in cream cheese. Advanced Herbal Medicine, 3(2), 7-15.

18. Ochrem, A., Zapletal, P., Czerniejewska-Surma, B., Kułaj, D., & Pokorska, J. (2017). Skład chemiczny i jakość serów z regionu Podhala. BROMAT. CHEM. TOKSYKOL. – L, 2, str. 133 – 139.
19. Olcha, M., Merska, M., & Bąkowski, M. W. (2015). Efektywność stosowania w dawkach pokarmowych ziół w różnych postaciach u bydła. Nauka w służbie przyrodzie–wybrane zagadnienia, 15-23.
20. Paszkowski, A., Golińska, B., & Goliński, P. (2016). Zioła łąkowe jako składnik mieszanek na użytki zielone w świetle badawczym i aplikacyjnym. Łąkarstwo w Polsce, 19, 219-228.
21. Radkowska, I. (2013). Wykorzystanie ziół i fitogenicznych dodatków paszowych w żywieniu zwierząt gospodarskich. Wiadomości Zootechniczne, 51(4), 117-124.
22. Saluk-Juszczak, J. (2010). Antocyjany jako składnik żywności funkcjonalnej stosowanej w profilaktyce chorób układu krążenia Anthocyanins as components of functional food for cardiovascular risk prevention. Postepy Hig Med Dosw (online), 64, 451-458.
23. Semeniuk, W., & Klebaniuk, R. (2008). Dodatki paszowe w żywieniu zwierząt. Lucerna w żywieniu ludzi i zwierząt. 3rd International Conference „Feed and Food Additives", 139-164.
24. Senderski E., (2004). Prawie wszystko o ziołach. Podkowa Leśna.
25. Siminska, E., Bernacka, H., & Grabowicz, M. (2009). Zioła w żywieniu zwierząt, z uwzględnieniem owiec. Zeszyty Naukowe. Zootechnika. Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, 37.
26. Stenzel, R., Saba, L., Widenski, K., & Chabuz, W. (2000). Zastosowanie wyciągu z ziół w żywieniu cieląt do trzech miesięcy życia. Roczniki Naukowe Zootechniki, 3(27), 123-131.
27. Tunçtürk, M., Eryiğit, T., & Kaya, A. R. (2017). Nutritional properties, minerals, and selected heavy metal contents in herby cheese plants of Lamiaceae. Applied Biological Chemistry, 60(1), 41-47.
28. Wójtowski, J., Danków, R., Foksowicz-Flaczyk, J., & Grajek, K. (2019). Dodatki ziołowe w żywieniu krów, owiec i kóz mlecznych. Życie Weterynaryjne, 94(08), 556-560.
29. Zdulski, J., Chabuz, W., Sawicka-Zugaj, W., & Stobiecka, M. (2019). Rośliny zielarskie jako ważne dodatki paszowe dla przeżuwaczy. Journal of Animal Science, Biology and Bioeconomy, 37(3), 23-33.

32. NEGATYWNE SKUTKI PRODUKCJI ROLNICZEJ I MOŻLIWOŚCI ICH OGRANICZANIA

Sebastian Krasuski
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
Wydział Agrobioinżynierii i Nauki o Zwierzętach
ul. Bolesława Prusa 14, 08-110 Siedlce
Email: seba1994k@o2.pl

1. Wstęp

W ostatnich latach toczy się dyskusja wokół problemów działalności rolniczej w kontekście ochrony środowiska. Problem ochrony środowiska w rozwoju społecznym nie budzi wątpliwości. Rozwój cywilizacyjny powoduje, że procesy zachodzące w gospodarce stwarzają coraz większe zagrożenie dla otoczenia przyrodniczego. Konieczność odpowiedniego gospodarowania zasobami środowiska naturalnego, tak aby mogły korzystać z niego przyszłe pokolenia, jest niezaprzeczalna. Ochrona środowiska musi więc stawać się jednym z wymiarów rozwoju społecznego. Badania w tym zakresie wskazują, że wyższy stopień rozwoju społeczno-gospodarczego jest związany z intensywniejszym wykorzystywaniem środowiska przyrodniczego [Bertoni i Alessandro 2008]. Produkty oferowane przez rolnictwo są podstawą egzystencji człowieka, co wskazuje na strategiczny charakter tego sektora. Istotną kwestią są również produkty niemające charakteru rynkowego, które rolnictwo generuje lub na które swoim oddziaływaniem znacząco wpływa. Rolnicy będący właścicielami lub użytkownikami gruntów w bezpośredni sposób oddziałują na środowisko naturalne (m.in. gleba, krajobraz, powietrze, wody gruntowe i powierzchniowe) przez nawożenie, chemiczną ochronę roślin i inne zabiegi agrotechniczne. Intensyfikacja tych działań może prowadzić do degradacji środowiska i niszczenia wielu środowiskowych dóbr publicznych, których „otrzymywaniem" jest zainteresowane społeczeństwo [Woś, Zegar. 2002]. Powstają więc pytania: czy rolnicy, którzy wykorzystują w swojej działalności zasoby środowiska naturalnego (jako czynnika produkcji) powinni być zobowiązani do dbania o zachowanie jego jakości, jeśli gospodarują na gruntach prywatnych; jak uwzględnić w tym kontekście prawa własności; kto w takim razie i w jakim zakresie powinien odpowiadać za stan środowiska naturalnego; kto powinien odpowiadać (i finansować) za utrzymanie pożądanej jakości środowiska. Celem opracowania jest prezentacja istniejących metod ograniczania niekorzystnego wpływu działalności rolniczej na środowisko oraz próba oceny zasadności stosowanych rozwiązań.

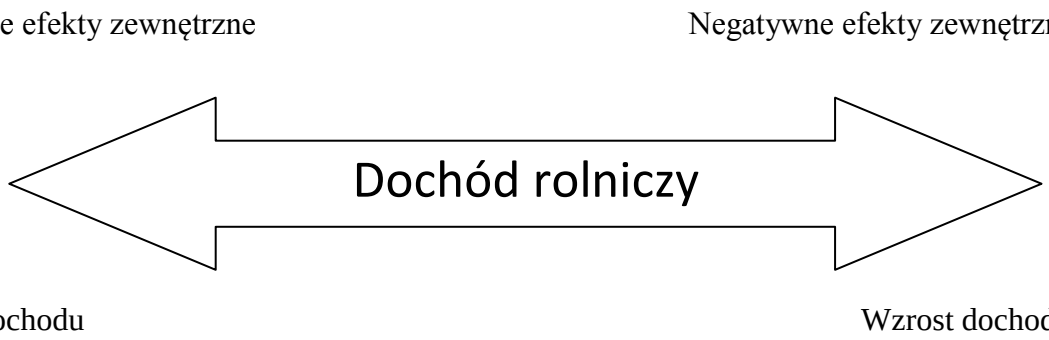
2. Negatywne skutki produkcji rolniczej

W najbardziej odległych czasach, gdy ludzkość stanowiła nieliczną zbiorowość, człowiek zaspokajał swoje potrzeby bytowe zdobywając pożywienie dostarczane przez przyrodę (zbieractwo). Nie znano wtedy możliwości produkcji żywności, nie było doświadczenia w jej wytwarzaniu, a człowiek często był bezbronny wobec sił przyrody. W momencie, gdy głównym zajęciem człowieka stało się rolnictwo, zapoczątkował on proces przekształcania przyrody. Jednak jak wskazuje Bolesław Strużek, chociaż wtedy przeważał

bierny stosunek człowieka do przyrody, to w miarę rozwoju sięgano po pierwsze, najbardziej prymitywne narzędzia. Ważnym było zdobycie umiejętności posługiwania się ogniem, co było jedną z największych rewolucji technicznych w dziejach człowieka [Strużek 1966]. Aby uzyskać obszary pod uprawę karczowano lasy. Józef Dudziak stwierdza, że: „już w początkach czasów historycznych następowało wyniszczenie pokrywy leśnej na znacznych przestrzeniach a żyzne ziemie zostały zamienione, wskutek nieracjonalnej gospodarki, w pustynie (np. w Afryce Północnej)" [Dudziak 2018, s. 3]. Działalność człowieka jest nierozerwanie związana z wykorzystywaniem środowiska naturalnego. Jak zauważa Henryk Manteuffel-Szoege, każda działalność gospodarcza, a w szczególności produkcja, zanieczyszcza środowisko. Wyróżnia on dwa powody powstawania tego typu zjawisk. Po pierwsze, każdy produkt materialny staje się po zakończeniu okresu użytkowania odpadem. Poza tym, prawie zawsze występują odpady produkcyjne i towarzyszące cyklowi życia produktu emisje zanieczyszczeń, tzn. uboczne, niepożądane produkty materialne, których powstawanie jest nieuniknione przy produkcji i dystrybucji danego dobra [Manteufell-Szoege 2011]. Z zanieczyszczaniem środowiska mamy również do czynienia w sektorze rolnictwa, którego działalność związana jest głównie z wykorzystywaniem zasobów naturalnych, a w szczególności gleby. Rolnictwo nie jest sektorem, który ogranicza się do wytwarzania jedynie produktów mających charakter żywnościowy, chociaż procesy specjalizacji w produkcji rolniczej doprowadziły do drastycznego ograniczenia funkcji rolnika do tych podstawowych (wytwarzanie żywności, surowców do produkcji żywności, surowców przemysłowych). Obecnie zwraca się uwagę, że rolnictwo pełni wiele funkcji pozaprodukcyjnych, które są niejako „dodatkowymi" funkcjami. Są one na ogół powiązane z funkcjami produkcyjnymi, a powstają jako „produkt uboczny" działalności rolniczej [Gołębiewska 2012]. Nie wszystkie efekty działalności rolniczej mają cenę i mogą być przeznaczane do obrotu rynkowego. Można stwierdzić, że znaczna ich część cechuje się nierynkowym charakterem i występuje w postaci pozytywnych lub negatywnych efektów zewnętrznych. Pojęcie efektu zewnętrznego po raz pierwszy zostało zdefiniowane w 1890 roku w pracy Alfreda Marshalla pt. Principles of Economics [1890]. Rozróżnił on dwie grupy zjawisk mających wpływ na działanie przedsiębiorstwa. Pierwszymi były te zachodzące wewnątrz (internal economies), drugie obejmowały zewnętrzne bodźce czy zdarzenia mające wpływ na działanie organizacji (external economies). Zdarzenia zachodzące wewnątrz przedsiębiorstwa nie stanowiły większego problemu dla ich klasyfikacji, wyceny i zmierzenia wpływu i istotności na jego działanie, ponieważ jako czynniki egzogeniczne były sukcesywnie ewidencjonowane. Natomiast czynniki zewnętrzne (external), pomimo ich widocznego i często oczywistego wpływu na kondycję przedsiębiorstwa, pozostawały trudne do oszacowania, ponieważ nie przyjmowały formy, którą można by zaliczyć zarówno do aktywów, jak i pasywów przedsiębiorstwa. O takich trudnych do oszacowania czynnikach zarówno pozytywnych, jak i negatywnych mających wpływ na działalność jednego podmiotu wynikających z działalności innego pisał Mark Blaug. Opisał on efekty zewnętrzne w następujący sposób: „Korzyści, tj. dodatnie efekty zewnętrzne, albo straty, tj. ujemne efekty zewnętrzne, występują zawsze wtedy, kiedy do funkcji produkcji danego przedsiębiorstwa wchodzą zmienne nie będące nakładami czynnika w sensie fizycznym, ale raczej będące skutkiem działalności innych przedsiębiorstw" [Blaug 2015, s. 336]. Należy zauważyć, że zwiększa się rola produktów nierynkowych oferowanych przez rolnictwo,

szczególnie tych, które nazywane są w teorii ekonomii dobrami publicznymi. Alina Daniłowska podkreślała, że dostarczanie dóbr publicznych nie jest domeną państwa, lecz różnych podmiotów twierdząc, że „(…) dobra publiczne nie powinny być kojarzone z dobrami dostarczanymi przez państwo czy pewną wspólnotę. Mogą być dostarczane przez podmioty o różnym charakterze, również całkowicie prywatne, byle był spełniony warunek braku rywalizacji w konsumpcji" [Daniłowska 2014, s. 244]. W tę definicję wpisuje się niewątpliwie rolnictwo mające wpływ na powstawanie szeregu dóbr publicznych (tu rozumianych jako pozytywne efekty zewnętrzne), takich jak wygląd krajobrazu, jakość gleb i wód śródlądowych, bogactwo naturalnej flory i fauny, poziom hałasu i zanieczyszczenia powietrza na terenach wiejskich oraz wiele innych. Podstawowe negatywne skutki stanowiące zagrożenie dla środowiska (negatywne efekty zewnętrzne) w rolnictwie to [CDR 2010]: – zanieczyszczenie wód powierzchniowych i środowiska gruntowo-wodnego w wyniku niewłaściwego stosowania nawozów mineralnych, – zanieczyszczenie gleb i wód pozostałościami chemicznych środków ochrony roślin, – nieprawidłowa gospodarka ściekowa w obrębie gospodarstw, – intensyfikacja różnych form erozji gleb i zmniejszenie ich żyzności, – emisja do powietrza substancji gazowych lub pyłowych pochodzących z intensywnego chowu lub hodowli zwierząt, – zmiany w krajobrazie i wyginięcie niektórych gatunków fauny i flory. Możliwości ograniczania negatywnego wpływu rolnictwa na środowisko Sposoby rozwiązania problemu efektów zewnętrznych według Josepha Stiglitza [2014] mogą być prywatne lub publiczne. Najprostszym prywatnym rozwiązaniem problemu efektów zewnętrznych jest ich internalizacja, czyli zamknięcie kosztów czy korzyści w obrębie jednostki, np. przez tworzenie odpowiednio dużych jednostek gospodarczych. Można również w prywatnym rozwiązaniu problemu wykorzystać system prawny. Osoby pokrzywdzone mogłyby zwrócić się do sądów o odszkodowania. W wielu przypadkach problem efektów zewnętrznych można rozwiązać przez odpowiednie przypisanie praw własności. Zainteresowane strony mogą się porozumieć i wypracować pakiet ustaleń zapewniających korzyści wszystkim (rekompensaty). Prawa własności umożliwiają danej osobie czerpanie zysku z wykorzystania określonych zasobów będących ich własnością [Stiglitz 2004]. Powstaje jednak pytanie, czy każdy problem efektów zewnętrznych można rozwiązać na drodze prywatnej. Nie zawsze rozwiązania prywatne są możliwe. Jednym z problemów są dobra publiczne, kiedy jest wielu korzystających (np. czyste powietrze, czysta woda). Specyficzny charakter dóbr publicznych w kontekście zjawiska efektów zewnętrznych przedstawił Mariusz Maciejczak twierdząc, że wywołują one – zgodnie z klasyczną definicją efektu zewnętrznego, rozbieżność między kosztami i korzyściami generowanymi przez osoby prywatne i społeczeństwo. W przypadku efektów zewnętrznych można je likwidować lub wzmacniać przez właściwe wyznaczanie podatków i subsydiów [Maciejczak 2009]. Jednak, jak wskazuje Józef Zegar [2012], poza rolnictwem zasada ta (zanieczyszczający płaci) może być powszechnie stosowana. W rolnictwie natomiast nie była stosowana na szeroką skalę, ze względu na to, że pociąga za sobą wzrost kosztów, które musieliby ponosić rolnicy. Dyskusyjne więc jest obciążanie jedynie rolników takimi kosztami, ze względu na to, że korzyści są „konsumowane" przez całe społeczeństwo. Problem jest złożony, gdyż istnieje trudność w wycenie efektów zewnętrznych, ale także nie ma możliwości precyzyjnego ustalenia granicy, od której rolnik powinien ponosić konsekwencje swojej „negatywnej" działalności. Kolejnym aspektem jest specyfika produkcji rolniczej ze względu na

wytwarzane produkty. Z jednej strony, chce się chronić środowisko, co wiąże się z ograniczaniem intensywności produkcji, jednak problem wyżywienia w krajach gospodarczo zacofanych powoduje, że są to decyzje trudne i muszą być podejmowane w skali globalnej.



Rysunek 1. Zależności między pozytywnymi i negatywnymi środowiskowymi efektami zewnętrznymi a dochodem rolniczym
Źródło: opracowanie własne.

Ograniczanie negatywnych środowiskowych skutków produkcji rolniczej ma niewątpliwie wpływ na zmniejszenie dochodów rolników. Można również wskazać, że wzrost negatywnych efektów powoduje spadek pozytywnych i na odwrót (rys. 1), a negatywne środowiskowe efekty zewnętrzne są związane z osiąganiem przez rolników wyższych dochodów. Konrad Prandecki wskazuje, że wśród metod internalizacji efektów zewnętrznych bardziej skuteczne i częściej stosowane wydaje się być asymetryczne podejście do problemu, czyli wykorzystanie państwa jako podmiotu regulującego rynek [Prandecki 2015]. Obecnie środowiskowe efekty zewnętrzne, przejawiające się w postaci dóbr publicznych oferowanych przez rolnictwo pozostają objęte interwencjonizmem państwowym. Przyjmuje on formę różnego rodzaju programów mających na celu zachęcenie rolników do proekologicznych działań gospodarstwach, co ma przełożyć się na zwiększenie „podaży" pożądanych dóbr publicznych i niwelowanie negatywnych efektów zewnętrznych. Są to głównie działania prowadzone w ramach wspólnej polityki rolnej (WPR). Podstawowym rodzajem działania w ramach II filaru WPR są programy rolnośrodowiskowe. Płatności rolnośrodowiskowe mają stanowić rekompensatę utraconego dochodu, dodatkowych poniesionych kosztów oraz ponoszonych kosztów transakcyjnych. Są one przyznawane rolnikom, którzy dobrowolnie przyjmują na siebie zobowiązania rolnośrodowiskowe. Płatność ta jest pomocą wieloletnią, wypłacaną corocznie, po wykonaniu określonego zestawu zadań w ramach konkretnego wariantu. Skutki podejmowanych przez państwo działań i programów w ramach WPR były tematem poruszanym w wielu pracach badawczych. Jak wskazują badania m.in. Grażyny Niewęgłowskiej [2003], Władysławy Łuczki-Bakuły [2006], Danilo Bertoni i Alessandro Olper [2008], dobrze ukierunkowana polityka środowiskowa powinna mieć wpływ na zaspokojenie oczekiwań społecznych w zakresie ochrony środowiska, ale także stworzyć odpowiednie warunki ekonomiczne dla rolników dbających o zasoby naturalne. Katarzyna Brodzińska [2013] w badaniach prowadzonych w województwie warmińsko-mazurskim, stwierdziła, że praktyki gospodarowania stosowane przez korzystających z dopłat w ramach programu rolnośrodowiskowego służyły osiąganiu korzyści finansowych, a nie osiąganiu

efektów ekologicznych. Na osiąganie korzyści ekonomicznych z dopłat wskazuje także Grażyna Nachtman badając gospodarstwa ekologiczne w latach 2008-2010. Autorka twierdzi, że dopłaty stanowiły ważny składnik wyniku ekonomicznego gospodarstw, sięgający w dużych gospodarstwach nawet 100% wartości produkcji [Nachtman 2013]. Można więc stwierdzić, że utracone korzyści ekonomiczne były rolnikom w pewnym zakresie rekompensowane. Według badań Grażyny Nachtman, w 2010 roku dochód w gospodarstwach ekologicznych bez dopłat był ponad 6-krotnie niższy niż w konwencjonalnych. Czyli gospodarstwa ekologiczne utrzymywały się bazując na dopłatach. Potwierdzają to także badania autorki z 2012 roku, w których stwierdziła, że dodatkowo występuje znaczne zróżnicowanie gospodarstw ze względu na kierunek produkcji [Nachtman 2014]. Natomiast nie do końca można stwierdzić, jakie były efekty ograniczeń stosowanych przez rolników. Słuszne może byłoby uzależnienie poziomu dopłat w ramach programów rolno środowiskowych od jakości wytworzonych produktów i dostarczonych dóbr publicznych.

3. Podsumowanie

Problem efektów zewnętrznych, jak wynika z powyższych rozważań, jest zagadnieniem w rolnictwie trudnych i złożonym. Obecnie głównym sposobem ograniczania negatywnych skutków produkcji rolniczej jest zachęcanie rolników do działań, które pozwalają ograniczać niekorzystny wpływ na środowisko. Są to przede wszystkim programy wspierające i nakłaniające rolników do określonych działań. Nie stosuje się obciążeń podatkowych i zasady – zanieczyszczający płaci. Biorąc pod uwagę charakter produktów rolniczych i ich znaczenie w zakresie zapewnienia bezpieczeństwa żywnościowego rozwiązanie takie wydaje się zasadne. Potwierdzają to także wyniki porównań dochodów gospodarstw ograniczających negatywne skutki prowadzenia intensywnej produkcji rolniczej (ekologicznych) i konwencjonalnych. Brak rekompensat dla rolników za działania pro środowiskowe mógłby doprowadzić do drastycznego pogorszenia sytuacji dochodowej gospodarstw.

Bibliografia:

1. Bertoni D, Alessandro O. (2008). The Political Economy of Agri-Environmental Measures: an Empirical Assessment at the EU Regional Level. 12th Congress of the European Association of Agricultural Economists. EAAE, http://ageconsearch.umn.edu/.../pdf, dostęp 1.05.2016.
2. Blaug M. 2015: Economic theory in retrospect. Cambridge: University Press.
3. Brodzińska Katarzyna H. (2013). Determinanty środowiskowe i gospodarcze wdrażania programu rolnośrodowiskowego. [W] Rozprawy i monografie 187. Olsztyn: Uniwersytet Warmińsko-Mazurski.
4. CDR. 2010. Ochrona środowiska w gospodarstwie rolnym. Poradnik dla rolnika. Poznań: Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie. http://www.cdr.gov.pl/pol/wydawnictwa /ochrona_srod.pdf, dostęp 10.04.2014.
5. Chen Q, Timo S, John S. (2014). Assessment of Agri-Environmental Externalities at Regional Levels in Finland". Sustainability 6: 3171-319. doi: 10.3390/su606317.

6. Daniłowska A. (2014). „Koncepcja dóbr publicznych a rolnictwo". Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. Agrobiznes 360: 244-252. doi: 10.15611/pn.2014.360.26.
7. Dudziak J. (2018). Ochrona przyrody a rolnictwo. Ochrona Zasobów Przyrody 6: 3-11.
8. Gołębiewska Barbara. (2012). Evolution of functions of agriculture and its economic and ecological effects. Green economy and competitiveness? 13th International Scientific Days. Gyöngyös: Károly Róbert Föiskola.
9. Łuczka-Bakuła W. (2006). W kierunku rolnictwa zrównoważonego- od programów rolnośrodowiskowych do cross-compliance, Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Rolnictwo 540: s.291-296.
10. Maciejczak M. (2009). Rolnictwo i obszary wiejskie źródłem dóbr publicznych – przegląd literatury. Zeszyty Naukowe SGGW. Ekonomika i Organizacja Gospodarki Żywnościowej 75: s. 124-125.
11. Mangmeechai A. (2013). Environmental externalities in relation to agricultural sector in Thailand with trade-linked analysis. Environment, Development and Sustainability 16 (5) s.1031-1040.
12. Manteufell-Szoege H. (2011). Optymalny poziom zanieczyszczania środowiska w zależności od trwałości zanieczyszczenia. Ekonomia i Środowisko 1 (39) s. 34-44.
13. Marshall A. (2011). Principles of Economics. London: Macmillan, http://eet.pixelonline.org/files/etranslation/original/Marshall,%20Principles%20of%20Economics.pdf, dostęp 1.03.2016.
14. Nachtman G. (2013). Dochodowość gospodarstw ekologicznych a wielkość użytków rolnych. Roczniki Ekonomii Rolnictwa i Rozwoju Obszarów Wiejskich 100 (1) s. 182-196.
15. Nachtman G. (2014). Konkurencyjność ekologicznych gospodarstw roślinnych na tle gospodarstw prowadzących produkcję z udziałem zwierząt. Zagadnienia Ekonomiki Rolnej 341 (4) s.131-143.
16. Niewęgłowska G. (2003). Polski program rolnośrodowiskowy na tle programów Unii Europejskiej. Komunikaty, Raporty, Ekspertyzy IERiGŻ 490 s. 1-38.
17. Prandecki K. (red.). (2015). Z badań nad rolnictwem społecznie zrównoważonym. Efekty zewnętrzne i dobra wspólne w rolnictwie – identyfikacja problemu. Rolnictwo polskie i UE 2020+, wyzwania, szanse, zagrożenia, propozycje. Warszawa: IERiGŻ-PIB, s. 154-160.
18. Pretty Jules N., Brett C., David Gee at. al. (2000). An Assessment of the Total External Costs of UK Agriculture. Agricultural Systems 65 (2): s.113-136.
19. Stiglitz J. (2014). Ekonomia sektora publicznego. Warszawa: PWN, s. 90-110.
20. Strużek B. (2006). Historia rolnictwa na ziemiach polskich na tle rozwoju rolnictwa w świecie. Część I, okres do 1014 roku. Warszawa: SGGW, s.76-79.
21. Tegtmeier Erin M., Michael D. Duffy. (2004). External Costs of Agricultural Production in the United States. International Journal of Agricultural Sustainability 2 (1) s. 1-20.
22. Woś A, Józef Z. (2002). Rolnictwo społecznie zrównoważone. Warszawa: IERiGŻ-PIB, s. 121.
23. Wrzaszcz W. (2012). Czynniki kształtujące zrównoważenie gospodarstw rolnych. Journal of Agribusiness and Rural Development 2 (24): s. 285-296.

24. Zegar J. (2012). Współczesne wyzwania rolnictwa. Warszawa: PWN. s. 56-87.

33. OPŁACALNOŚĆ PRODUKCJI RZEPAKU W GOSPODARSTWIE INDYWIDUALNYM

Sebastian Krasuski
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
Wydział Agrobioinżynierii i Nauki o Zwierzętach
ul. Bolesława Prusa 14
08-110 Siedlce
Email: seba1994k@o2.pl

1. Wstęp

W Polsce i na świecie areał uprawy rzepaku ozimego systematycznie rośnie, co jest spowodowane wzrostem zapotrzebowania przemysłu spożywczego, paszowego i energetycznego [Barłóg i Grzebisz, 2004]. Uprawa rzepaku ozimego jest produkcją intensywną wymagającą wysokich nakładów. Jego uprawa wiąże się z ryzykiem opłacalności, co wynika z niepewności ceny skupu i wzrostu kosztów produkcji. Ryzyko wynika również z dużej zmienności plonowania spowodowanej przezimowaniem plantacji. Czynniki wpływające na opłacalność produkcji podzielił na dwie grupy [Grzebisz, Podleśna, Wielebski, 2005]. Do pierwszej należą czynniki agroklimatyczne, niezależne od człowieka, a do drugiej czynniki, które rolnik może kontrolować, tj.: powierzchnia uprawy, intensywność i technika uprawy oraz wysokość kosztów na hektar uprawy [Schnug, Haneklaus, 2008]. W strukturze kosztów produkcji największy udział mają w kolejności: koszty nasion, nawozów i środków ochrony roślin, koszty eksploatacji maszyn i narzędzi, koszty paliwa oraz koszty pracy ludzkiej [Rosiak, 2006].

Podejmowanie decyzji odnoszących się do przyszłości zwykle odbywa się w warunkach dużej niepewności. Prognozowanie rozwoju różnych zdarzeń znacznie ogranicza tę niepewność, gdyż jego celem jest uzyskanie informacji na temat najbardziej prawdopodobnego obrazu przyszłości [Orlovius, 2000]. Proces prognozowania jest jednak obarczony dużym ryzykiem związanym z popełnieniem błędu i z tzw. niesprawdzalnością prognozy. Ryzyko w rolnictwie zależy od czynników, które ogólnie można podzielić na zewnętrzne i wewnętrzne [Ratke, Behrens, Diepenbrock, 2006]. Do czynników zewnętrznych należą warunki klimatyczno-środowiskowe, opady atmosferyczne, temperatura, wilgotność, nasłonecznienie, stopień nasilenia chorób i szkodników roślin. Ta grupa czynników charakteryzuje się tym, że w większości przypadków rolnik ma ograniczone możliwości ich kontroli [Damon, Osborne, Rengel, 2007]. Natomiast czynniki wewnętrzne to położenie gospodarstwa i jakość gleb, wyposażenie w maszyny i narzędzia rolnicze oraz stan i rodzaj posiadanego mienia, czynniki agrotechniczne (np. termin siewu, nawożenie, zabiegi ochronne), a także specjalizacja i kierunek produkcji w gospodarstwie [Olejarki, 2015]. Ryzyko w produkcji rolniczej ma szczególny charakter z uwagi na dużą liczbę zagrożeń i większą niż w produkcji przemysłowej nieprzewidywalność zmienności pewnych zjawisk [White, Broadley, 2003]. Prognozy spełniają ważną rolę informacyjną i ostrzegawczą. Pierwsza polega na informowaniu społeczeństwa o nadchodzących zmianach, a celem drugiej jest ostrzeżenie przed nadejściem niepożądanych wydarzeń oraz przed konsekwencjami

pewnych posunięć [Mrówczyński i Pruszyński 2008]. Podobnie wskazał Mieczysław Sobczyk, nawet gdy prognozy nie są trafne, to uświadamiają, jakie trendy mogą kształtować prognozowane zjawisko w najbliższych latach. Dzięki temu istnieje możliwość podjęcia działań zmierzających do eliminacji zdarzeń negatywnych [Milewski, 2010]. Prognozy i projekcje1 dzięki uzyskiwanym za ich pomocą informacjom są elementem skutecznego i sprawnego zarządzania gospodarstwem rolnym. Wiedza na temat kształtowania się zjawisk gospodarczych pozwala bowiem unikać zagrożeń lub też wykorzystać nadarzające się okazje [Ratke, Christen, Diepenbrock, 2005]. Aby spełniać swoje funkcje, prognoza musi charakteryzować się odpowiednim stopniem dokładności. Wpływ na trafność prognozy ma jej horyzont, głębokość oraz wybrana metoda prognostyczna [Stępień, Mercik, Szara, 2005]. Zastosowana metoda powinna być odpowiednia do opisywania rzeczywistości charakteryzującej badane zjawisko. Na wybór metody prognostycznej wpływać mogą również względy praktyczne, takie jak jakość i rodzaj dostępnych danych, możliwość zastosowania w praktyce oraz łatwość interpretacji wyników. Według Józefa Tysa, metody prognostyczne można podzielić na dwie grupy: niematematyczne i matematyczno-statystyczne [Tys, 2011]. W prognozowaniu gospodarczym zastosowanie mają przede wszystkim metody matematyczno-statystyczne (ilościowe) oparte na modelach ekonometrycznych, do których zalicza się m.in. klasyczne modele trendu [Mrówczyński, 2003]. Prognozowanie na ich podstawie odbywa się przede wszystkim przez ekstrapolację w przyszłość prawidłowości zaobserwowanych w przeszłości. Zakłada się przy tym stabilność w czasie relacji strukturalnych opisywanych przez model oraz dopuszcza się ekstrapolację poza próbę statystyczną [Grzebisz, Gaj, 2000]. Dzięki temu dopuszczalne jest ustalenie przyszłego poziomu badanego zjawiska na podstawie modelu, który opisuje prawidłowości w zakresie kształtowania się tego zjawiska w czasie [Szukalski, Sikora, Szukalska-Gołąb, 1985]. W przeprowadzonych badaniach do przewidywania przyszłych zdarzeń i budowy modelu projekcji wykorzystano metody ilościowe oparte na klasycznych modelach trendu. Metoda ta została zaadaptowana do wykonania projekcji opłacalności produkcji wybranych gatunków zbóż i rzepaku [Sawicki, 2013]. Odpowiednio wczesna informacja, np. o spodziewanej wielkości produkcji rolnej, może być pomocna przy planowaniu rozmiaru produkcji w gospodarstwie, natomiast w skali kraju daje podstawy do podjęcia odpowiednich decyzji w zakresie polityki rolnej czy też regulacji poszczególnych rynków rolnych [Dembiński, 1983]. Należy jednak podkreślić, że w rolnictwie bezbłędna prognoza nie istnieje. Warunki przyrodnicze mogą znacznie odbiegać od przeciętnych, co ma wpływ na uzyskiwane efekty [Barłóg, Grzebisz , Diatta 2005]. Ponadto nie sposób przewidzieć warunków makrootoczenia, które oddziałują na gospodarstwa rolne. Nawet naukowe przewidywanie przyszłości, jakim jest proces prognozowania, nie pozwala na opracowanie pewnej prognozy zjawisk gospodarczych. Można jednak przewidywać granice zmienności uzyskanych efektów. Celem pracy była analiza ekonomiczna opłacalności uprawy rzepaku ozimego w wybranym gospodarstwie indywidualnym, specjalizującym się w produkcji roślinnej [Gaj, 2008].

2. Opłacalność produkcji

Ekonomiczną efektywność produkcji w każdym gospodarstwie rolnym ocenia się za pomocą zestawienia wartości uzyskanej produkcji z wartością poniesionych nakładów na jej

wytworzenie. Efektywność ekonomiczna określana jest a pomocą takiego pojęcia jak opłacalność. [Grzebisz, 2008].

Opłacalność produkcji jest to pojęcie potoczne jak również i ekonomiczne. Pojęcie opłacalności stosujemy w odniesieniu do poszczególnych gałęzi produkcji lub w odniesieniu do produkcji poszczególnych artykułów np. opłacalności produkcji rzepaku lub opłacalności chowu bydła [Marschner, Kirkby, Cakmak, 1996]. Opłacalność jest to stosunek wartości uzyskanej produkcji do poniesionych kosztów. Do poszczególnej produkcji odnosi się określone koszty.

$$\text{Wskaźnik Opłacalności} = \frac{\text{przychody z produkcji}}{\text{koszty produkcji}} \text{X } 100\%$$

Wskaźnik opłacalności jest to stosunek przychodów jaki rolnik uzyskał z określonej produkcji podzielony przez koszty poniesione podczas produkcji określonego dobra, wyrażony w procentach. [Bilsborrow, Evans, Zhao, 1993].

Badane gospodarstwo rolne znajduję się w miejscowości Mokobody. Jest to miejscowość usytuowana w województwie Mazowieckim, w powiecie Siedleckim. Gospodarstwo jest gospodarstwem indywidualnym zajmującym się wyłącznie produkcją roślinną. Głównymi uprawami są zboża takie jak: pszenica, rzepak, jęczmień i pszenżyto. Gospodarstwo jest prowadzone już od trzech pokoleń. W przeciągu ostatnich lat badane gospodarstwo korzystało z dofinansowań Unijnych takich jak PROW 2014-2020 czy też Młody rolnik.

3. Materiał i metody badań

Badania zostały przeprowadzone w gospodarstwie indywidualnym w roku 2018. Gospodarstwo to specjalizuje się wyłącznie w produkcji roślinnej. Czynnikiem analizowanym była opłacalność produkcji rzepaku ozimego, składa się na nią koszty związane z nawożeniem, zakupem nasion, uprawą roli, ochroną przed szkodnikami, chorobami, chwastami, podatkiem rolnym ubezpieczeniem uprawy, czy też kosztami maszynowymi [Wolny, Tys, 2008]. Kalkulacja opłacalność produkcji została dokonana na podstawie podstawowego schematu. Wartość produkcji została określona na podstawie uzyskanego plonu z powierzchni 1ha. Ceny środków produkcji oraz poziom nakładów materiałowych jakie były poniesione w danym w roku 2018. Cena rzepaku odpowiada średniej cenie rynkowej w roku 2018 było to 1560zł/t.

Koszty produkcji rzepaku zostały podzielone na dwie grupy. Pierwszą z nich są koszty bezpośrednie do których zaliczono:

- koszt zakupu środków ochrony roślin,
- zakup materiału siewnego,
- koszty zakupu nawozów,
- praca maszyn(paliwo, bez amortyzacji).

Druga grupą są koszty pośrednie do których zaliczono:

- ubezpieczenie uprawy,
- podatek rolny.

W kalkulacji po stronie przychodów i kosztów przyjęto cenny brutto.

Do uzyskanej dochodu zaliczono dopłaty zgodnie ze standardem nadwyżki bezpośredniej. W analizowanym gospodarstwie była to uzupełniająca i jednolita płatność obszarowa. Uzupełniająca płatność obszarowa była na poziomie 178,01zł/ha, natomiast jednolita płatność obszarowa w 2018 roku wyniosła 459,19zł/ha. Do kosztów pośrednich zaliczono: koszty ubezpieczenia, robocizny, podatku rolnego. W ostatniej części pracy została obliczona nadwyżka bezpośrednia za pomocą zestawienia badanych czynników. Nadwyżka bezpośrednia umożliwia porównywać ekonomikę produkcji w różnych lat produkcji [Włodarz 2007].

4. Analiza opłacalności

Tabela 8. Struktura kosztów poniesionych w danym gospodarstwie rolnym

Wyszczególnione		Jednostka	Ilość (1 ha)	Cena (zł)	Wartość (zł)
Wartość produkcji					
	Plon nasion rzepaku	$t \cdot ha^{-1}$	4,1	1560,00	6396,00
	Jednolita płatność obszarowa	$zł \cdot ha^{-1}$	ha	-	459,19
	Uzupełniająca płatność obszarowa	$zł \cdot ha^{-1}$	ha	-	178,01
A	Wartość produkcji ogółem				7033,20
Koszty bezpośrednie					
1	Nawozy				
	Polifoska krzem 6-12-34	$kg \cdot ha^{-1}$	400	1800,00	720,00
	Saletrosan 26	$kg \cdot ha^{-1}$	300	1100,00	330,00
	Zaksan	$kg \cdot ha^{-1}$	300	1200,00	360,00
	Kizeryt	$kg \cdot ha^{-1}$	100	1300,00	130,00
2	Koszt nasion	j.s	1/3	990,00	330,00
3	Razem koszty nawozów				1870,00
4	Środki ochrony roślin				
	Mospilan 20 SP	1	0,4	580,00	232,00
	Brasifun 250 EC	1	0,4	127,00	50,80
	Butisan Star Max 500 SE	1	2,5	49,00	122,50
	Pilot 10 EC	1	0,5	110,00	55,00
5	Razem koszty środków ochrony roślin				460,30
6	Zmienne koszty maszynowe				
	Uprawa przedsiewna	$h \cdot ha^{-1}$	0,4	120,00	48,00
	Orka	$h \cdot ha^{-1}$	1,2	160,00	192,00
	Wysiew nawozów	$h \cdot ha^{-1}$	1,6	60,00	96,00
	Siew	$h \cdot ha^{-1}$	0,5	200,00	100,00
	Opryski	$h \cdot ha^{-1}$	1,4	50,00	70,00
	Zbiór rzepaku	$h \cdot ha^{-1}$	1,1	350,00	385,00
	Transport	$h \cdot ha^{-1}$	0,3	100,00	30,00
7	Razem koszty maszynowe				921,00
B	Razem koszty bezpośrednie	ha	1		3581,30
C	Nadwyżka bezpośrednia (A-B)	ha	1		2814,70

	Koszty pośrednie				
8	Podatek rolny	ha	1	131,23	131,23
9	Ubezpieczenie uprawy	ha	1	150,00	150,00
10	Inne koszty	ha	1	180,00	180,00
D	Razem koszty pośrednie	ha	1	-	461,23
E	Koszty ogółem (B+D)	ha	1	-	4042,53
F	Dochód z uprawy (z dopłatami)	ha	1	-	2990,67
G	Dochód uprawy (bez dopłat)	ha	1	-	2353,47

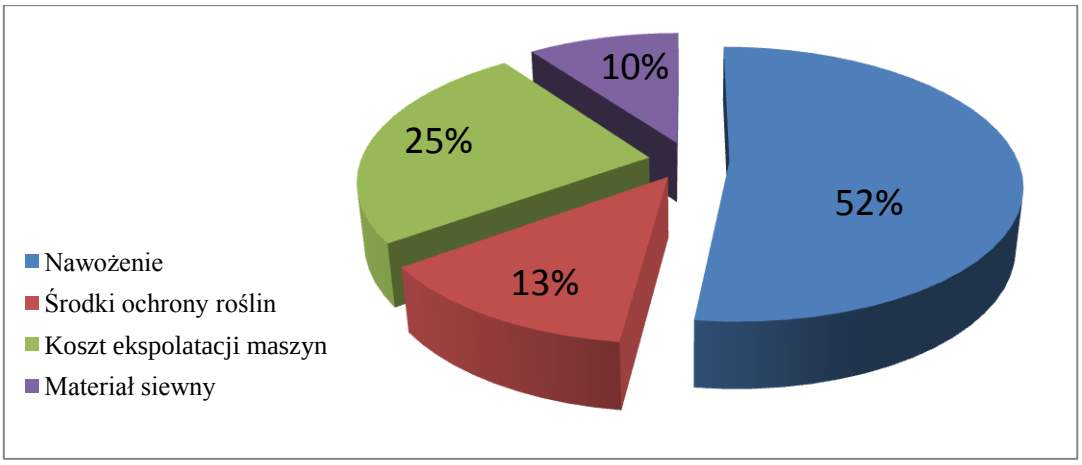
Źródło: opracowanie własne.

Kalkulacje opłacalności uprawy rzepaku w gospodarstwie indywidualnym położonym we wsi Mokobody zostały przeprowadzone w 2018r. Powierzchnia na której była uprawiana roślina wynosiła 10 ha. Średni plon jaki uzyskał rolnik wyniósł 4,1t/h. Cenę jaką otrzymał plantator w pobliskim skupie zbóż wyniosła 1560,00 zł/t. Razem z dopłatami jakie rolnikowi przysługują dochód z uprawy rzepaku wyniósł 7033,2 zł/ha. Jednolita płatność obszarowa która przysługiwała rolnikowi w 2018 roku wyniosła 459,19 zł/ha zaś uzupełniająca płatność obszarowa równała się kwocie 178,01 zł/ha.

Koszty bezpośrednie poniesione przez rolnika na uprawę 1 ha rzepaku ozimego wyniosły 3581,30 zł. W ich skład wchodził między innymi zakup nawozów 1870,00 zł/ha. Kupno środków ochrony roślin do zwalczania chorób i patogenów występujących na plantacji rzepaku 460,30 zł/ha. Zmienne koszty maszynowe takie jak orka, wysiew nawozów, transport, siew rzepaku, zbiór rzepaku, wyniosły 921,00 zł/ha. Koszt zakupu materiału siewnego wyniósł 330,00 zł/ha.

Koszty pośrednie związane z uprawa rzepaku ozimego w analizowanym gospodarstwie wyniosły 461,23 zł/ha. W skład kosztów pośrednich wchodziły między innymi opłata podatku rolnego wysokości131,23zł/ha, ubezpieczenie plantacji150,00zł/ha oraz inne koszty 180,00zł/ha. Łączna suma wszystkich kosztów poniesionych na uprawę rzepaku wyniosła 4042,53zł/ha. Dochód jaki rolnikowi udało się uzyskać uprawy 1 ha rzepaku ozimego bez dopłat wyniósł 2353,47zł, natomiast z dopłatami dochód był wyższy o 637,20 zł.

Z powyższej analizy ekonomicznej wynika że uprawa rzepaku jest opłacalna w analizowanym gospodarstwie rolnym pomimo wysokich kosztów związanych z uprawa tej rośliny.



Wykres 1. Struktura kosztów bezpośrednich w gospodarstwie
Źródło: opracowanie własne.

Łączna suma kosztów bezpośrednich poniesionych na produkcje rzepaku kształtowała się na poziomie 3581,3 zł/ha. Największą cześć w strukturze kosztów stanowiły nawozy ponad 50% wszystkich kosztów bezpośrednich. Koszty związane z eksploatacja maszyn stanowiły aż 25%, trzecie miejsce stanowiły koszty związane z zakupem środków ochrony roślin 13%. Najmniejsze nakłady pieniężne zostały poniesione na zakup materiału siewnego, stanowiły one 10% wszystkich kosztów bezpośrednich.

5. Podsumowanie

Rzepak z roku na rok zwiększa swoje znaczenie w strukturze zasiewów. Pomimo wysokich wymagań wodnych, glebowych czy tez termicznych staje się rośliną chętnie uprawiana przez polskich rolników. Jest to spowodowane rosnąca popularnością olei roślinnych oraz ich zastosowaniu w produkcji biopaliw w naszym kraju. Natomiast śruta poekstrakcyjna stanowi bogate źródło białka które jest wykorzystywane podczas produkcji pasz dla zwierząt. W powyższej pracy została przedstawiona analiza ekonomiczna opłacalności produkcji rzepaku ozimego w gospodarstwie indywidualnym w miejscowości Stare Łepki. Przy pomocy odpowiednik wskaźników ekonomicznych szczegółowo przedstawiono opłacalność produkcji rzepaku ozimego. Na opłacalność produkcji rzepaku w sezonie 2018 r. miały wpływ koszty pośrednie których wartość w analizowanym gospodarstwie wyniosła 461,23zł. Składały się na nie koszty związane z opłata ubezpieczenia uprawy 150zł oraz podatek rolny 131,23zł i inne koszty wysokości 180zł. Natomiast wysokość kosztów bezpośrednich jakie musiał ponieść rolnik wyniosły 3581,3zł.

Plon rzepaku w badanym gospodarstwie wyniósł 4,1 t/ha, przy osiągniętej cenie 1560 zł/t stanowi wartość 6396zł/ha. Do otrzymanej ceny sprzedaży rzepaku należy dodać jednolita płatność obszarową która w roku 2018 wyniosła 459,19zł a uzupełniająca płatność obszarowa 178,01zł co w sumie daje wartość produkcji na poziomie 7033,27 zł/ha. Sumując ze sobą koszty pośrednie i bezpośrednie poniesione na produkcję rzepaku ozimego wynoszą one 4042,53 zł/ha oraz odejmując od dochodu z uprawy razem z dopłatami zysk wyniósł 2990,67zł/ha.

Z powyższej analizy wynika że gospodarstwo otrzymało zysk w wysokości

2990,67zł/ha, pomimo poniesionych wysokich kosztów związanych z uprawą rzepaku ozimego. Co świadczy o opłacalności produkcji rzepaku w gospodarstwie.

Bibliografia:

1. Barłóg P., Grzebisz W. (2004). Effect of timing and nitrogen fertilizers application on yielding of winter oilseed rape (Brassica napus L.). II. Nitrogen Uptake Dynamics and Fertilizer Efficiency. J. Agr. Crop Sci., 190,s. 314-323.
2. Barłóg P., Grzebisz W., Diatta J.B. (2005). Effect of timing and nitrogen fertilizers on nutrients content and uptake by winter oilseed rape. I. Dry matter production and nutrients content. Development in production and use of new agrochemicals. Chemistry for Agriculture, 6,s. 102-112.
3. Barłóg P., Grzebisz W., Diatta J.B. (2005). Effect of timing and nitrogen fertilizers on nutrients content and uptake by winter oilseed rape. II. Dynamics of nutrients uptake. Development in production and use of new agrochemicals. Chemistry for Agriculture, 6 ,s. 113-123.
4. Bilsborrow P.E., Evans E.J., Zhao F.J. (1993). The influence of spring nitrogen on yield, yield components and glucosinolate content of autumn-sown oilseed rape. J. Agric. Sci. Cambridge, 120, s.219-224.
5. Damon P.M., Osborne L.D., Rengel Z. (2007). Canola genotypes differ in potassium efficiency during vegetative growth. Euphytica, 156, s.387-397.
6. Dembiński F. (1983). Jak uprawiać rzepak i rzepik. PWRiL Warszawa, s.35-36.
7. Gaj R. (2008). Zrównoważona gospodarka fosforem w glebie i roślinie w warunkach intensywnej produkcji roślinnej. Nawozy i Nawożenie, Fertilizers and Fertilization, s.33.
8. Grzebisz W. (2008). Nawożenie roślin uprawnych. PWRiL Poznań, s.1-428.
9. Grzebisz W., Gaj R. (2000). Zbilansowane nawożenie rzepaku ozimego. W: Zbilansowane nawożenie rzepaku, red. W. Grzebisz, s.83-98.
10. Grzebisz W. (2004). Potas w roślinie. Pierwiastki w środowisku, Potas. J. Element., 9, 4 s.7-17.
11. Grzebisz W., Podleśna A. Wielebski F. (2005). Technologia produkcji rzepaku. Potrzeby pokarmowe i nawożenie. Wyd. Wieś Jutra Warszawa, s.75
12. Marschner H., Kirkby E.A., Cakmak J. (1996). Effect of mineral nutritional status on shoot-root patitioning of photo-assimilates and cycling of mineral nutrients. J. Exp. Botany, 47, s.1255-1263.
13. Milewski G. (2010). Rzepak nowe perspektywy. Wydawnictwo Biznes-Press Warszawa, s. 82-87.
14. Mrówczyński M., Pruszyński S. (2008). Integrowana produkcja rzepaku ozimego i jarego. Instytut Ochrony Roślin, Wydanie 1 Poznań, s. 8-9.
15. Mrówczyński M. (2003). Studium nad doskonaleniem ochrony rzepaku ozimego przed szkodnikami. Wydawnictwo Instytut Ochrony Roślin, Poznań, s.42-45.
16. Olejarki P. (2015). Bezpieczne magazynowanie nasion rzepaku. Wydawnictwo PSPO Warszawa, s.13.
17. Orlovius K. (2000). Wyniki badań nad wpływem nawożenia potasem, magnezem i siarką na rośliny oleiste w Niemczech. W: Zbilansowane nawożenie rzepaku, red. W. Grzebisz, s.229-240.

18. Ratke G.W., Christen O., Diepenbrock W. (2005). Effects of nitrogen source and rate on productivity and quality of winter oilseed rape (Brassica napus L.) grown in different crop rotation. Field Crops Res., 94 (2-3), s.103-113.
19. Ratke G.W., Behrens T., Diepenbrock W. (2006). Integrated nitrogen management strategies to improve seed yield, oil content and nitrogen efficiency of winter oilseed rape (Brassica napus L.): A review. Agr. Ecosyst. Environ., 117, s. 80-108.
20. Reinstin J., Skarżyńska A., Sadowska J. (1995). Nakłady koszty jednostkowe i opłacalność produkcji roślinnej w gospodarstwach indywidualnych. Wydawnictwo Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej Warszawa, s.23-25.
21. Rose T.J. , Rengel Z., Ma Q., Bowden J.W. (2008). Post-flowering supply of P, but not K, is required for maximum canola seed yields. Europ. J. Agronomy, 28, s.371-379
22. Rosiak E. (2006). Rynek rzepaku stan i perspektywy. Rośliny Oleiste, Tom XXVIII Warszawa s.155-158.
23. Sawicki J. (2013). Agrotechnika uprawy rzepaku ozimego. Państwowy Instytut Badawczy w Golinach
24. Schnug E., Haneklaus S. (2008). Evaluation of the significance of sulfur and other essential mineral elements in oilseed rape, ceralas and sugar beets by plant analysis. In: Jez. J(ed.): Sulfur a missing link between soils, crops and nutrition. Agronomy Monograph, 50 s. 219-234.
25. Stępień W., Mercik S., Szara E. (2005). Działanie wieloletniego nawożenia potasem, magnezem i wapnowania na plony i skład chemiczny roślin. Frag. Agron., XXII (85) s. 283-289.
26. Szukalski H., Sikora H., Szukalska-Gołąb W. (1985). Potrzeby uszlachetnionych odmian rzepaku w stosunku do składników mineralnych. Cz. I. Rośliny Oleiste (Wyniki badań nad rzepakiem ozimym. ZP. IHAR Radzików), s.181-187.
27. Tys J. (2011) Suszenie i przechowywanie rzepaku. Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Warszawa s.67-69.
28. Urban M. (1981). Ekonomika i organizacja gospodarstw rolnych. Wydawnictwo Państwowe Wydawnictwo Naukowe, s. 321-330.
29. Weichmann W. (1998). World fertilizer use manual. IFA, Paryż.s .51
30. White P. J., Broadley M.R. (2003). Calcium in plants. Annals of Botany, 95, s.1-25.
31. Wolny S.,Tys J. (2008). Kodeks dobre praktyki rzepaku. Wydawnictwo PSPO Warszawa, s. 87-92.

34. UWARUNKOWANIA EKONOMICZNE UPRAWY OWOCÓW BORÓWKI WYSOIEJ

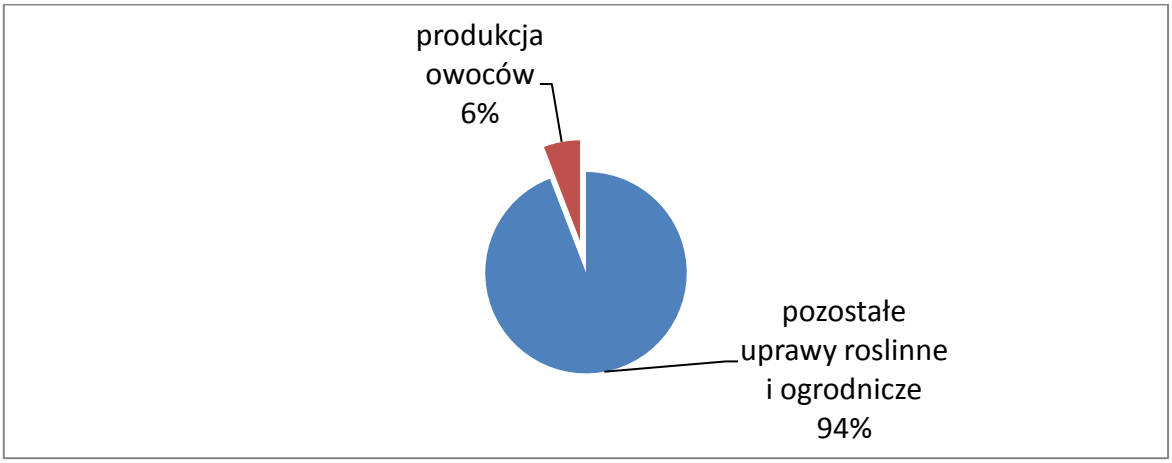
Sebastian Krasuski
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
Wydział Agrobioinżynierii i Nauki o Zwierzętach
ul. Bolesława Prusa 14, 08-110 Siedlce
Email: seba1994k@o2.pl

1. Wstęp

Borówka amerykańska (Vaccinium myrtillus) zwana też borówką wysoką należy do rodziny wrzosowatych (Eriaceae), rodzaju Vaccinium. Jest rośliną o bardzo specyficznych wymaganiach siedliskowych znacznie różniących się od wymagań innych roślin sadowniczych. W Polsce dla uprawy tego gatunku są sprzyjające warunki klimatyczno-glebowe. Gleb, jakich potrzebuje borówka, mamy wiele i można znaleźć je na terenie całego kraju. Borówka wymaga gleb łatwo przepuszczalnych (gleby piaszczyste i piaszczysto-gliniaste), próchnicznych i umiarkowanie wilgotnych oraz silnie kwaśnych (pH 3,5-4,5). Zbyt wysokie pH ogranicza wzrost krzewów. Na glebach o pH powyżej 5,5 plony są niskie, a gleby o pH powyżej 6,8 całkowicie nie nadają się pod uprawę borówki - krzewy przestają rosnąć i zamierają. Również zbyt duża kwasowość gleb - poniżej 3,5 - powoduje objawy chorobowe krzewów w postaci chloroz i odbarwień. Zawartość próchnicy w glebie powinna wynosić co najmniej 3,5%, a optimum to powyżej 7%. Borówka ma bardzo delikatny system korzeniowy i zupełnie nie udaje się na glebach ciężkich i zwięzłych (gleby zlewne, gliniaste i ilaste) oraz suchych. Gleby ciężkie i zwięzłe mimo dużej żyzności trudniej się nagrzewają, a borówka lubi gleby ciepłe. Również na glebie ciężkiej korzenie słabo się rozwijają, które u borówki, jak u większości roślin wrzosowatych, pozbawione są strefy włośnikowej i nie mogłyby przebić się przez zwięzłą glebę. Borówka jest rośliną korzeniącą się płytko, stąd poziom wody gruntowej powinien znajdować się, w zależności od rodzaju gleby, 35-60 cm poniżej powierzchni gruntu [Demchak, Harper, Kime, 2014]. W okresie wegetacji borówka jest bardzo wrażliwa na brak wody, ale nie lubi nawet krótkotrwałego zalewania gleby – krzewy chorują i zamierają. Konieczne jest zapewnienie wystarczającej ilości wody przez podlewanie w okresach suszy. Nasz umiarkowany klimat sprzyja uprawie borówki. Ilość opadów atmosferycznych na poziomie 600-700 mm rocznie jest dla borówki wystarczająca (w Polsce średnio 600 mm). Wymagany okres wegetacyjny borówki powinien trwać co najmniej 160 dni, dlatego może ona być uprawiana na terenie całego kraju [Smolarz, 2008]. Borówka wysoka jest mało podatna na przemarzanie. Krzewy bardzo dobrze znoszą nasze kapryśne zimy, wytrzymują mrozy do minus 25°C [Wang i Chen, 2010]. Jedynie przy ekstremalnych spadkach temperatury (do -33°C) obserwowano przemarznięcia krzewów powyżej śniegu po zimie 1986/87. Zniszczone przez mróz części rośliny są szybko odbudowywane. Uszkodzenia kwiatów przez przymrozki wiosenne, co często jest uwarunkowane nieodpowiednim wyborem stanowiska (zastoiska mrozowe), następują dopiero przy obniżeniu temperatury do -7°C.

2. Uprawa borówki w Polsce

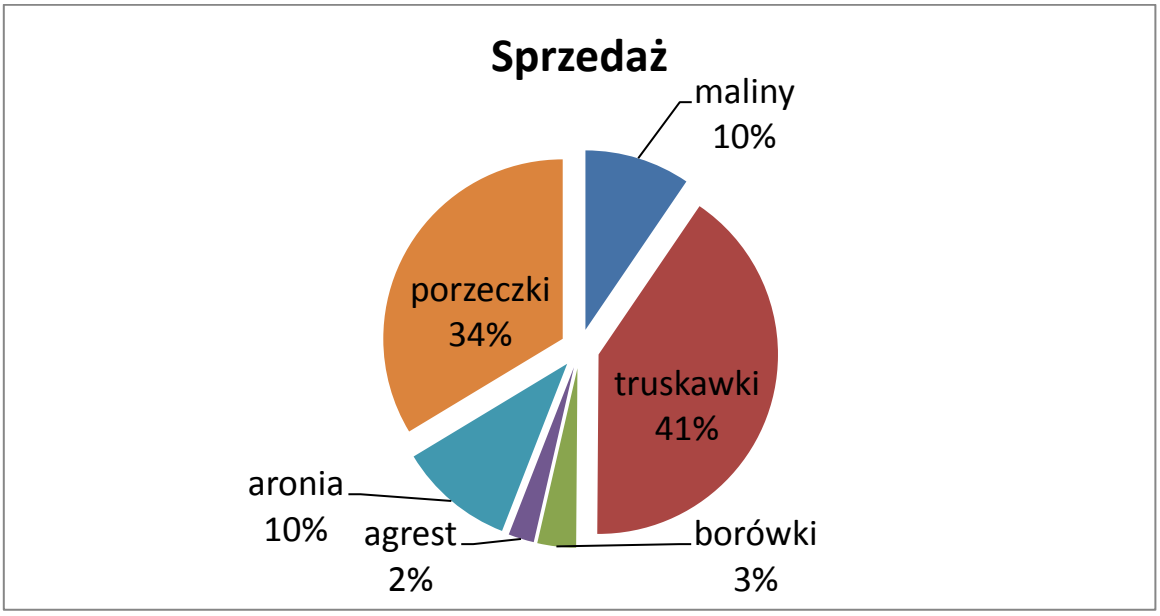
Owoce borówki wysokiej pojawiły się w Polsce w handlu na większą skalę dopiero kilkanaście lat temu. Od tego czasu obserwuje się szybkie tempo wzrostu sprzedaży jagód. Potwierdzeniem trwałej i zauważalnej obecności na rynku owoców borówki wysokiej jest ujmowanie wielkości i cen, po jakich są sprzedawane w różnych zestawieniach, publikowanych przez odpowiednie instytucje [Pliszka, 2010]. Polska jest ważnym producentem owoców – jesteśmy w czołówce Unii Europejskiej, jeśli chodzi o zbiór jabłek, malin, wiśni, porzeczek i borówki wysokiej. Produkuje się także znaczne ilości truskawek, agrestu oraz aronii. W 2013 r. udział owoców w wartości towarowej produkcji roślinnej wyniósł ponad 15%. Przyczyniło się do tego umiejętne wykorzystanie środków finansowych z Unii Europejskiej. Zostały one przeznaczone na rozwój przetwórstwa oraz przechowalnictwa. Polskie owoce i przetwory z nich stały się bardziej konkurencyjne na rynku europejskim [Łączyński, 2017]. Na rysunku 1 przestawiono procentowy udział produkcji owoców w produkcji podstawowych upraw rolnych i ogrodniczych w Polsce.



Rysunek 1. Udział owoców w produkcji podstawowych upraw rolnych i ogrodniczych w 2016

Od czasu wstąpienia Polski do Unii Europejskiej do roku 2013 zbiory owoców w kraju stanowiły 5-13% owoców wyprodukowanych w UE [Rynek… 2014]. W 2013 r. osiągnęły rekordowy poziom 4128,3 tys. ton, czyli był on o 29% wyższy niż w latach 2004-2012. Według danych GUS, produkcja owoców w Polsce w 2016 r. wyniosła 4643,7 tys. ton, a w 2017 r. szacowano zbiory na poziomie 3315 tys. ton [Nosecka i in. 2016; 2017]. Na wzrost produkcji w sektorze owocowym ma wpływ przedsiębiorczość oraz innowacyjność coraz lepiej wykształconych producentów, a także odpowiedni zasób ziemi oraz korzystne warunki pogodowe. Czynnikiem powodującym wzrost krajowej produkcji owoców jest eksport, który od wejścia Polski do Unii Europejskiej (2014-2015) zwiększył się 3,5 razy [Rynek… 2014]. Ocenia się, że w sezonie 2016/2017 eksport owoców świeżych wyniósł 1,27 mln ton wobec 1,23 mln ton w sezonie poprzednim [Nosecka i in. 2017]. Od lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia owoce z krzewów owocowych i plantacji jagodowych prowadzonych w sadach, w tym truskawki, maliny, porzeczki, agrest, aronia i borówka wysoka, odgrywają dużą rolę w produkcji ogrodniczej w Polsce. Uprawiane są one głównie w

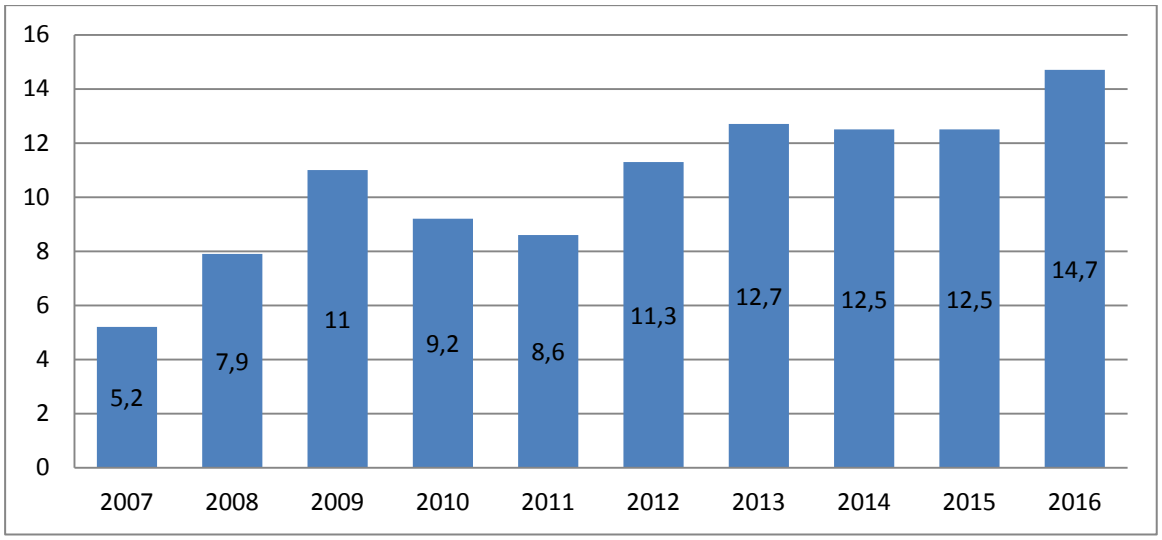
małych gospodarstwach, których liczba wynosi około 200 tys. Po wejściu do Unii Europejskiej powierzchnia upraw owoców jagodowych (115 tysięcy hektarów) rosła i w 2016 r. wyniosła 147,7 tys. hektarów, a według Noseckiej i wsp. [2017] 139,3 tys. ha. W 2016 r. powierzchnia przeznaczona na uprawy aronii, borówki wysokiej, leszczyny, winorośli, jagody kamczackiej i innych wyniosła 21,2 tys. hektarów (wzrost w stosunku do 2015 roku o 36,8%). Produkcja tych owoców w 2016 r. ukształtowała się na poziomie 579 tys. ton, czyli o ponad 71,5 tys. ton więcej niż w roku 2015 (wzrost o 14,1%) [Łączyński (red.) 2017]. Nosecka i wsp. [2017] podają, że zbiory owoców jagodowych w 2016 r. wyniosły 573,5 tys. ton. Różnica wynika z faktu, że autorzy ci nie włączają do tej wielkości zbiorów orzechów laskowych w ilości 5,5 tys. ton. Duże znaczenie w wielkości produkcji owoców z plantacji jagodowych i krzewów owocowych w sadach ma odpowiednia baza przetwórcza. Na rysunku 2 przedstawiono, jak procentowo kształtowała się uprawa owoców jagodowych w Polsce w 2016 r.



Rysunek 2. Struktura zbiorów owoców z plantacji jagodowych oraz z krzewów owocowych w sadach w 2016 r.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Rynek… 2014]

Na rysunku 3 przedstawiono, jak kształtowały się zbiory owoców borówki wysokiej od 2006 do 2016 r. Począwszy od roku 2014, obserwuje się wzrost produkcji borówki wysokiej, która w 2016 r. osiągnęła wielkość 14,7 tys. ton. Według IERiGŻ-PIB zbiory borówki wysokiej w 2017 r. spadły w porównaniu z sezonem poprzednim z 14,7 do 11 tys. ton, czyli o 25,17% [Nosecka i in. 2017].



Rysunek 3. Zbiór owoców borówki wysokiej w ciągu lat 2006-2016 (w tys. ton)
Źródło opracowanie własne na podstawie [Łączyński (red.) 2017].

Jeśli chodzi o produkcję borówki wysokiej, Polska ma największy udział wśród krajów Unii Europejskiej. Udział naszego kraju to 23% w europejskiej produkcji, z kolei w światowej produkcji zajmujemy trzecie miejsce – po USA i Kanadzie. Przed wstąpieniem do Wspólnoty spożycie owoców i ich przetworów kształtowało się na poziomie 55,1 kg/mieszkańca rocznie, w ciągu kilkunastu lat spadło do 46,5 kg, aby w 2016 r. osiągnąć poziom 54 kg. Według badań budżetów gospodarstw domowych (prowadzonych przez GUS) łączne spożycie owoców świeżych, chłodzonych i mrożonych oraz przetworów owocowych wyniosło według bilansu GUS w 2016 r. 44,04 kg na osobę i od roku 2012 wykazuje tendencje wzrostową. Z kolei spożycie owoców jagodowych w 2016 r. wyniosło 5,16 kg na osobę i nieznacznie zmalało o 0,48 kg na osobę (obniżenie o 8,5%) [Strojewska 2017]. Ważnym kierunkiem produkcji rolniczej jest handel zagraniczny. Wejście Polski do Unii Europejskiej przyczyniło się do systematycznego wzrostu tej gałęzi handlu. W ostatnich latach w polskim rolnictwie zaszły duże zmiany polegające na lepszym wyposażeniu gospodarstw i wprowadzeniu nowych technologii. Poprawiły się także warunki, w jakich przechowywana jest żywność, dzięki czemu nie traci wartości. Szansą dla rozwoju produkcji owoców w Polsce jest zaangażowanie producentów oraz działania promocyjne i poszukiwanie nowych rynków zbytu [Sikorski, 2014].

3. Walory żywieniowo-zdrowotne owoców borówki wysokiej

Jagody borówki wysokiej, oprócz tego, że są smaczne, charakteryzują się także dużą wartością odżywczą.

Tabela 1. Zawartość składników mineralnych w 100 g świeżej masy jagód

Składniki	Borówka wysoka
Woda (%)	82,3
Wartość energetyczna (kcal)	62
Białko (g)	0,7
Tłuszcze (g)	0,5
Węglowodany(g)	15,3
Błonnik pokarmowy (g)	1,5
Wapń (mg)	15,0
Magnez (mg)	5,0
Fosfor (mg)	13,0
Żelazo (mg)	1,0
Potas (mg)	81,0
Sód (mg)	1,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Kunachowicz i in. 2018; Pliszka (red.) 2010].

Wartość energetyczna owoców borówki wysokiej jest niewielka i wynosi 62 kcal/100g [Pliszka (red.) 2010]. W 100 gramach świeżej masy jagód ilość białka i tłuszczu jest niska i wynosi odpowiednio 0,7 i 0,5 g. Kolejne związki występujące w borówce wysokiej to węglowodany (15,3 g). Ich zawartość w różnych owocach świeżych waha się w granicach od 7 do 24 g (średnia 15,5 g) w 100 g części jadalnych [Kunachowicz i in. 2018]. Zalecane dzienne spożycie dla osoby dorosłej wynosi 130 g węglowodanów [Jarosz (red.) 2012]. Zatem 100 g jagód borówki pokrywa 11,8% dziennego zalecanego spożycia. Węglowodany dostarczają przede wszystkim energii dla organizmu człowieka, która jest łatwo przyswajalna. Stanowią też ochronę dla białka, biorą udział w regulacji metabolizmu, a także mają udział w tworzeniu smaku, konsystencji, barwy i struktury produktów spożywczych. Ponadto są źródłem włókna pokarmowego, którego zawartość w borówkach wynosi 1,5 g w 100 g jagód. Borówka wysoka zawiera 15,0 mg wapnia w 100 g jagód. Wapń jest ważnym mikroelementem, ponieważ wchodzi w skład materiału budulcowego, bierze udział w kurczliwości mięśni, krzepliwości krwi, przewodnictwie bodźców nerwowych, a także w utrzymaniu równowagi kwasowo-zasadowej. Jest także kofaktorem wielu enzymów [Gawęcki (red.) 2017]. W borówce wysokiej znajduje się także niewielka ilość fosforu – 13,0 mg, sodu – 1,0 mg oraz potasu – 81,0 mg [Pliszka (red.) 2010]. Borówka w swoim składzie zawiera 100 jednostek miary witaminy A, co odpowiada 30 µg retinolu, oraz niewielkie ilości innych witamin: C 14 mg, PP (niacyny) 0,5 mg, B1 (tiaminy) 0,03 mg i B2 (ryboflawiny) 0,06 mg [Pliszka (red.) 2010]. Podsumowując, można stwierdzić, że owoce borówki wysokiej są dobrym źródłem witaminy C oraz witaminy A i pokrywają normy zalecanego dziennego spożycia dla mężczyzn i kobiet w stopniu 18,7% i 15,6% oraz 14,20% i 11,11% (dane niezamieszczone, obliczone na podstawie [Jarosz (red.) 2012]). Natomiast inne składniki odżywcze pokrywają w niewielkim stopniu normy zalecanego spożycia. Oprócz witamin i składników mineralnych borówka zawiera także wiele innych związków wpływających na zdrowie człowieka. Jednym z nich są antyoksydanty, substancje chroniące organizm przed szkodliwym działaniem wolnych rodników, aktywnych form tlenu, które niszczą błony komórkowe oraz DNA w organizmie człowieka. Proces ten, znany jako stres oksydacyjny komórek, odpowiedzialny jest za choroby związane z procesem starzenia, a także za

nowotwory. Produkcja antyoksydantów w organizmie człowieka zmniejsza się podczas procesów starzenia, a owoce borówki są ich bogatym źródłem [Troszyńska, Honke, Kozłowska, 2000].

4. Przetwórstwo owoców borówki wysokiej

W Polsce borówka uznawana jest za owoc deserowy, jednak ze względu na powiększający się rynek może stać się dobrym surowcem przemysłowym. Jednym z wielu możliwych kierunków jej wykorzystania jest produkcja dżemów, które charakteryzują się wysoką aktywnością przeciwutleniającą, mimo iż w trakcie procesu technologicznego aktywność ta zmniejsza się o około 10% [Ścibisz, Mitek 2005]. Jest to wartość porównywalna do strat zawartości polifenoli. W dużo większym stopniu (o ok. 50%) zachodzi degradacja antocyjanów. Autorki zaobserwowały także, że wraz z upływem czasu przechowywania zmniejsza się aktywność przeciwutleniająca, a zmiany uzależnione były od rodzaju dżemu (niskosłodzony/wysokosłodzony o ekstrakcie 38% oraz 65%) oraz od temperatury, w jakiej były przechowywane. Ze względu na stabilizujące działanie sacharozy w dżemach o zawartości ekstraktu 65% spadek aktywności antocyjanów był najmniejszy. W innej pracy [Ścibisz i in. 2011] potwierdzono powyższe obserwacje, wskazując ponadto, że dżemy z owoców jagodowych (borówki wysokiej i czarnej porzeczki) przechowywane przez 8 miesięcy w temperaturze 6°C zawierają od 4- do 7-krotnie więcej barwników (antocyjanów) w porównaniu z produktami przechowywanymi w temperaturze 22°C. Jagody borówki wysokiej nadają się również do produkcji soków i nektarów [Gasik, Mitek 2012]. Soki owocowe to produkty, które mają zdolność do fermentacji, ale nie są sfermentowane. Otrzymywane są z jednego lub wielu gatunków owoców. Muszą one być dojrzałe oraz zdrowe, świeże lub mrożone, ich barwa, zapach oraz smak muszą być charakterystyczne dla danego gatunku [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi 2004]. Produkuje się je z koncentratu, który kupażowany jest wodą, cukrem oraz dodatkami smakowymi [ENVIRON Poland 2004]. Nektar to wyrób posiadający, podobnie jak soki, zdolność do fermentacji, ale nie jest poddawany fermentacji. Otrzymywany jest przez dodanie wody, czasami z dodatkiem cukru lub miodu, do soku owocowego naturalnego lub soku owocowego otrzymanego z koncentratu, zagęszczonego soku, soku wyprodukowanego przy użyciu ekstrakcji wodnej, soku w proszku, przecieru owocowego oraz mieszanin wyżej wymienionych składników [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi 2013]. Ścibisz, Mitek i Serwinowska w swoich badaniach [2004] wykazały, podobnie jak w przypadku produkcji dżemów, że chociaż owoce z dwóch odmian borówki wysokiej (Bluecrop i Earlyblue) cechują się dużą aktywnością przeciwutleniającą, wynoszącą odpowiednio 30,9 i 41,2 mM Troloxu/g owoców, to w wyniku wstępnej obróbki miazgi (rozdrabnianie, maceracja oraz tłoczenie) tracą 55% ogólnej pojemności przeciwutleniającej soku surowego w stosunku do owoców [Sokół-Łętowska, 2013].

5. Analiza opłacalności ekonomicznej uprawy owoców borówki wysokiej w gospodarstwie indywidualnym

Zainteresowanie owocami borówki wysokiej wzrasta po stronie zarówno konsumentów, jak i producentów rolnych. W Polsce są dogodne warunki do jej uprawy, jej walory żywieniowo-zdrowotne są nie do przecenienia. Ponadto jagody borówki przy większej

skali produkcji można wykorzystać w przetwórstwie. Można zatem przypuszczać, że coraz więcej plantatorów mogłoby zainwestować swoje środki w uprawę borówki wysokiej [Mystkowska i in. 2017]. Dlatego cenne wydaje się przeprowadzenie analizy opłacalności ekonomicznej uprawy i przetwórstwa jagód, aby potencjalnych producentów rolnych zachęcić do takich działań [Sierpińska i Jachna, 2018].

Tabela 2. Koszt założenie 1 ha plantacji borówki (zł)

Pozycje kosztów	Koszty w zł
Przygotowywanie gleby	500
Torf	500
Nawozy	350
Rośliny	21000
Sadzenie roślin	1680
Trociny	9500
Nawadnianie	14000
Praca maszyn	2500
Ogrodzenie	7000
Ochrona przed ptakami	3600
Koszty założenia 1 ha uprawy	60630

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych z gospodarstwa indywidualnego.

Analiza opłacalności produkcji borówki wysokiej, została przeprowadzona na podstawie danych pobranych z gospodarstwa indywidualnego położonego w powiecie siedleckim zajmującym się produkcja sadownicza w tym również borówki wysokiej.

Tabela 3. Koszt prowadzenia plantacji w okresie inwestycyjnym od pierwszego do piątego roku po posadzeniu borówki (zł)

Pozycje kosztów	Koszty w zł
Środki ochrony roślin	19 000
Nawozy	15 800
Nawadnianie	56 800
Cięcie	1480
Praca maszyn	6100
Ochrona przed ptakami	8000
Suma kosztów bezpośrednich	107180
Suma kosztów okresu 5-letniego	107180
Średni roczny koszt prowadzenia plantacji w ciągu pierwszych 5 lat	21436

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych z gospodarstwa indywidualnego.

Kolejny parametr to zbiorów borówki wysokiej. W rachunku efektywności następująco przedstawiały się zbiory jagód borówki wysokiej w kolejnych latach:

Tabela 4. Ceny borówki wysokiej w poszczególnych latach uprawy

Rok uprawy	Plon	Cena zł/kg
2015	10	9
2016	10	9
2017	10	8
2018	12	10
2019	12	10

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych z gospodarstwa indywidualnego.

Z powyższej tabeli wynika ze największe plony udało się uzyskać dopiero w czwartym i piątym roku produkcji borówki wysokiej to jest 10 tys. kg/ha. w gospodarstwie indywidualnym. Potwierdza to założenia że na znaczące przychody rolnik musi poczekać do kilku lat od założenia plantacji.

Tabela 5. Rachunek zysków i strat dla działalności operacyjnej w latach 2015-2019

Rok	2015	2016	2017	2018	2019
Przychody Koszty	90 000 21436+60630	90 000 21436	80. 000 21436	120 000 21436	120 000 21436
Wynik brutto	17934	78564	78564	98564	98564
Podatek dochodowy 19%	3407,46	14927,16	14927,16	18727,16	18727,16
Wynik netto	4526,54	53636,84	43636,84	79836,84	79836,84

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych z gospodarstwa indywidualnego.

Z tabeli 5 wynika, że największy plon borówka osiągnęła dopiero w czwartym i piątym roku uprawy, co sprawiło że na pierwsze wysokie dochody plantatorzy mogli liczyć dopiero po okresie trzech lat. Badania potwierdziły, że uprawa borówki, mimo tego że jest bardzo pracochłonna, wymaga również znacznych ilości wolnych środków pieniężnych, które trzeba zainwestować w początkowej fazie w związku z założeniem plantacji (tabela 2), jak również w czasie prowadzenia plantacji (tabela 3). W trzecim roku Wynik netto z jednego hektara uprawy porzeczki ekologicznej wyniósł ponad 43 tysięcy złotych, natomiast koszty założenia plantacji w pierwszym roku wyniosły ponad 60 tysięcy złotych.

6. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, ze plantator podejmujący produkcję borówki wysokiej może spodziewać się pierwszych znaczących dochodów w trzecim i kolejnych latach uprawy. Z analiz opłacalności uprawy borówki wysokiej wynika, że jest ona opłacalna, lecz uprawa jej wiąże się z dużymi nakładem pracy ręcznej oraz z koniecznością dokładniejszej lustracji plantacji celem zabezpieczenia przed chorobami i szkodnikami. Możliwość uzyskania wyższej ceny, jaką plantatorzy mogą osiągnąć za owoce borówki porzeczki może przyczynić się do zwiększenia liczby rolników zainteresowanych tego typu produkcją wieloletnią

Bibliografia:

1. Demchak K., Harper J.K., Kime L.F. (2014), Highbush Blueberry Production, Agricultural Alternatives, The Pennsylvania State University. s.111.
2. Gasik A., Mitek M. (2017). 2017, Żywienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, s.66-61.
3. Kunachowicz H., Przygoda B., Nadolna I., Iwanow K. (2018). Tabele składu i wartości odżywczej żywności, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa. s.91-93.
4. Łączyński A. (2017). Wyniki produkcji roślinnej w 2016 r., Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, s.87.
5. Mystkowska I., Grużewska A., Gugała M., Baranowska A., Zarzecka K., Bącik M. (2017). Opłacalność produkcji borówki wysokiej, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego 68 Adrianna Reszka, Tomasz Lesiów, Jerzy Mońka w Siedlcach, Seria: Administracja i Zarządzanie, 40(113), s. 95-105,
6. Nosecka B., Mierwiński J., Świetlik J. (2016). Owoce. Rynek w UE. Rynek w Polsce. Przetwórstwo, Rynek owoców i warzyw: Stan i perspektywy, IERiGŻ-PIB, Warszawa, 48, s. 8-14.
7. Nosecka B., Mierwiński J., Świetlik J., Kraciński P. (2017). Owoce, Rynek owoców i warzyw: Stan i perspektywy, IERiGŻ-PIB, Warszawa, 50, s. 9-13,
8. Pliszka K. (2010). Borówka wysoka, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa. POLSKA NORMA PN-R-75507 1996: Borówka czernica i borówka wysoka.s.176-180.
9. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej soków i nektarów owocowych z dnia 12 lipca 2004 r., Dz.U. nr 177, 14.10.2003, poz. 1735. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 8 lutego 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej soków i nektarów owocowych, Dz.U. 2013, poz. 327.
10. Rynek owoców w Polsce, Agencja Rynku Rolnego, Warszawa 2014, http://docplayer.pl/64192-Rynek- -owocow-w-polsce.html
11. Sikorski Z. (2014). Chemia żywności t. 3. Odżywcze i zdrowotne właściwości składników odżywczych, Wydawnictwo WNT, Warszawa. s.32-35.
12. Sierpińska M., Jachna T. (2018). Ocena przedsiębiorstwa według standardów światowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. s.49-51.
13. Smolarz K. (2008). Borówka wysoka, Wydawnictwo: Działkowiec, Warszawa. s. 56-67.
14. Sokół-Łętowska A. (2013). Związki fenolowe w nalewkach, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław. s. 123.
15. Strojewska I. (2017). Owoce. Ceny detaliczne i spożycie, Rynek owoców i warzyw. Stan i perspektywy, 50, 26-29. http://docplayer.pl/20651012-Rynek-owocow-i-warzyw.html, dostęp 10.02.2018.
16. Ścibisz I., Gasik A., Mitek M., Cendrowski A. (2011). Wpływ warunków przechowywania na barwę dżemów z owoców kolorowych, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1(74), s. 99-111.
17. Ścibisz I., Mitek M. (2005). Aktywność przeciwutleniająca i zawartość związków fenolowych w dżemach otrzymanych z owoców borówki wysokiej (Vaccinium

Corymbosum L.) oraz ich zmiany podczas przechowywania, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2(43), s. 56-66.
18. Ścibisz I., Mitek M., Serwinowska K. (2004). Aktywność przeciwutleniająca soków i półkoncentratów otrzymanych z owoców borówki wysokiej (Vaccinium corymbosum L), Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 11, 3 (40) Supl., s. 196-203.
19. Troszyńska A., Honke J., Kozłowska H. (2000). Naturalne substancje nieodżywcze (NSN) pochodzenia roślinnego jako składniki żywności funkcjonalnej, Postępy Fitoterapii, 2, s. 17-22.
20. Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia, Dz.U. 2001 nr 63, poz. 634.
21. Wang S.Y., Chen C.T. (2010). Effect of allyl isothiocyanate on antioxidant enzyme activities, flavonoids and post-harvest fruit quality of blueberries (Vaccinium corymbosum L., cv. Duke), Food Chemistry, 122(4), s. 1153-1158.

35. NAWOŻENIE MINERALNE RZEPAKU OZIMEGO

Sebastian Krasuski
Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach
Wydział Agrobioinżynierii i Nauki o Zwierzętach
ul. Bolesława Prusa 14, 08-110 Siedlce
Email: seba1994k@o2.pl

1. Wstęp

Rzepak ozimy jest najważniejszą rośliną przemysłową w Polsce i jednocześnie jedną z najbardziej wymagających roślin uprawnych. Plonowanie rzepaku, jak również jakość wytworzonych nasion zależy od wielu czynników. Należą do nich: warunki pogodowe, kompleks glebowy, stanowisko w zmianowaniu, uprawa roli, gatunek i odmiana rzepaku, ochrona roślin oraz nawożenie [Gębska i Filipiak, 2006]. To powoduje, że w praktyce rolnicy zbierają około 50% plonu wyznaczonego potencjałem odmian uprawianych w kraju, co stanowi zaledwie 25% w stosunku do plonu biologicznie potencjalnego. Jednakże oczekiwanie wysokich plonów jest uzasadnione tylko w sytuacji, kiedy wszystkie czynniki występują w optimum, co w praktyce zdarza się niezwykle rzadko. Ponieważ na czynniki pogody nie mamy wpływu, więc priorytetem w działaniach rolnika powinna być optymalizacja czynników agrotechnicznych. Bardzo ważnym elementem tych działań jest zbilansowane nawożenie rzepaku [Milewski, 2010].

Rzepak ozimy jest gatunkiem uprawnym o dużym zapotrzebowaniu na składniki pokarmowe. Spośród wszystkich składników w największych ilościach pobierany jest potas. Średnie wartości pobrania tego pierwiastka kształtują się dla wysoko plonujących plantacji na poziomie 250–330 kg K·ha-1 [Boczar .2014]. W polskich warunkach glebowo-klimatycznych Szukalski i in. (1985) wykazali, że w plonie 3 t·ha-1 nasion wraz z 9 t słomy (łodygi, liście i łuszczyny) i 2 t korzeni, rzepak bezerukowy zgromadził łącznie 239 kg potasu, co odpowiada 287 kg tlenku tego pierwiastka. W racjonalnym systemie nawożenia określenie ilościowego zapotrzebowania na składniki pokarmowe przeprowadzone tylko w oparciu o pobranie końcowe nie jest wystarczające [Wolny i Tys, 2008]. Niezbędne jest wyznaczenie krytycznych faz zapotrzebowania rośliny na określony składnik, które jest możliwe tylko wówczas, gdy znana jest dynamika pobierania danego pierwiastka na tle faz rozwojowych. Dynamika pobierania i akumulacji potasu przez rzepak jest znacząco większa niż innych składników pokarmowych w okresie od wiosennego ruszenia wegetacji aż do kwitnienia. Od fazy kwitnienia następuje systematyczny spadek ilości potasu zakumulowanego w roślinach, co sprawia, że tzw. pobranie końcowe składnika jest ilościowo mniejsze niż pobranie maksymalne [Grzebisz i Gaj 2000]. Analiza stanu odżywienia rzepaku przeprowadzona w krytycznym okresie wzrostu pozwala na wstępną ocenę potencjału plonotwórczego łanu. [Dembiński, 1983]. Najwięcej potasu rzepak ozimy potrzebuje zwykle w początku kwitnienia. Analiza chemiczna roślin w fazie wzrostu elongacyjnego z jednej strony daje odpowiedź na pytanie, czy zawartość składników pokarmowych mieści się w przedziale wartości krytycznych [Mrówczyński i Pruszyński, 2008], a z drugiej strony wskazuje na konieczność wykonania tzw. korekcyjnych zabiegów nawozowych. W praktyce jakakolwiek korekta nawozowa dotyczy przede wszystkim azotu, magnezu i siarki, a także

mikroelementów, tj. składników, które stosunkowo łatwo przemieszczają się w glebie lub tych, których wysoką efektywność uzyskuje się dokarmiając rośliny dolistnie [Brzóska, 2010]. Ocena odżywienia potasem ma tylko znaczenie prognostyczne.

2. Fazy rozwojowe a etapy działania w systemie nawożenia rzepaku ozimego

Rozwój rzepaku w warunkach Polski trwa 11–12 miesięcy, w czasie których rozróżnia się fazę wegetatywną i generatywną (8): Pierwszoplanowym celem stawianym jesiennej fazie wegetatywnej jest wytworzenie rozety liściowej złożonej z 6–10 liści, szyjki korzeniowej o średnicy większej niż 8 mm i dużego korzenia palowego. Rozwój liści umożliwia sprawny proces fotosyntezy i jest gwarancją akumulacji związków zapasowych, które koncentrują się głównie w szyjce korzeniowej i korzeniach [Budzyński i Ojczuk, 1996]. Wzrost liści zostaje przerwany przy temperaturze około 5°C, a wzrost korzeni – przy temperaturze gleby około 2°C. Jesień jest uznawana za plonotwórczo ważny okres wegetacji. Wysoko plonujące odmiany rzepaku ozimego muszą jesienią wyprodukować na powierzchni hektara 2–3 t suchej masy, aby zapewnić sobie prawidłowy wzrost w okresie wiosennym. W tym plonie rośliny akumulują: 50–60 kg azotu, 15–20 kg fosforu (P2 O5), 50–60 kg potasu (K2 O), 30–40 kg wapnia oraz 10–15 kg magnezu i siarki. Etap pierwszy – jesienny dotyczy prac związanych z regulacją odczynu gleby (najlepiej pod przedplon) i uzupełnieniem ewentualnego niedoboru magnezu, stosowaniem nawozów naturalnych, stosowaniem nawozów fosforowo-potasowych oraz podaniem I dawki azotu [Kotecki i Barcel, 2013]. Etap drugi rozpoczyna się wczesną wiosną i trwa do fazy pąkowania roślin rzepaku. Wiosenne ruszenie wegetacji ma miejsce, gdy średnie temperatury dobowe regularnie przekraczają 5°C, a temperatura gleby osiągnie 2°C [Urban, 1981]. Wówczas na korzeniach pojawiają się włośniki oraz następuje pozimowa regeneracja systemu korzeniowego i aparatu fotosyntetycznego rzepaku (liści). To powoduje, że rośliny zaczynają ponownie pobierać z gleby wodę i składniki pokarmowe, przez co jest to odpowiedni okres do wykonania nawożenia regeneracyjnego. Ważnymi zabiegami w tym czasie są: stosowanie nawozów azotowych, nawozów siarkowych i (ewentualnie) dolistne dokarmianie roślin składnikami, których niedobory będą obserwowane w trakcie wegetacji (makroskładniki oraz bor, mangan, cynk i in.)[Rosiak, 2006].

3. Rola jaką pełni azot w uprawie rzepaku

Rzepak jest rośliną o dużych wymaganiach pokarmowych. Forma ozima rzepaku pobiera średnio 25 kg P_2O_5, 60 kg N, 8 kg MgO, 80 kg K_2O 15 kg SO_3 i 25 kg CaO na tonę nasion. Azot jest składnikiem pokarmowym odpowiedzialnym za plon nasion oraz prawidłowe przygotowanie rzepaku do zimowania [Kotecki 2014]. Przy wzroście poziomu azotu w roślinach zwiększa się w nich również zawartość białka, która odpowiada za wzrost łodyg i liści, co stymuluje ich dalszy wzrost. Azot jest niezbędnym pierwiastkiem, do asymilacji związków niebiałkowych, czyli hormonów wzrostu i chlorofilu. Niedobór azotu objawia się słabo rozwiniętymi liśćmi i powolnym wzrostem rzepaku. Deficyt azotu spowodować może zamieranie liści, wcześniejsze zakwitanie i zawiązywanie drobnych łuszczyn i nasion. Podczas zaburzeń funkcjonalnych chloroplastów starsze liście objawiają się chlorozą. (liście przybierają kolor żółty, żółto-karminowy, żółto-czerwony lub jasnozielony). Rozwój oraz wzrost rozety rzepaku jest wypadkową interakcji gęstości i terminu siewu oraz

dostępności azotu, nie wliczając czynników przyrodniczych, czyli temperatury i wody. [Adamiak, Bartkowiak, Broniarz, Budzyński, Jajor, Kietrzak, Kołodziejczyk, Kobas, Łozowiecka, Mrówczyński, Paradowski. 2013]. Trudna dostępność bądź brak azotu jesienią powoduje wykształcenie drobnych rozet. Skutkuje to łatwiejszym przemarzaniem, słabym hartowaniem, gorszym wiązaniem łuszczyn oraz słabszym wigorem wiosennym roślin [Olejarki, 2015]. Nadmiar azotu stymuluje roślinę do wzrostu liczby i powierzchni liści. Jednocześnie ogranicza on rozrost systemu korzeniowego. Spowodowane jest to silnymi zmianami układu hormonalnego rzepaku. Gleby zbyt intensywnie nawożone azotem powodują gorszą zimotrwałość morfologiczną, co powoduje obniżenie zbiorów [Czuba i Górecki 1991]. Dawkę jesienną azotu zastosować można doglebowo w formie stałej – mocznik, saletra amonowa, roztwór saletrzano-mocznikowy (rsm),siarczan amonu. Rzepak żółknący i słabo rozwijający się zasilić można rsm w fazie 4-5 liści w formie oprysku grubokroplistego. Interwencyjnie aplikować można również wodny roztwór mocznika(od 6 do 10%) w stadium 3-5 liści. Nawożenie dolistne, jak wskazuje tabela 4, powodować może zwiększenie ryzyka wymarzania podczas mroźnych zim.

Tabela 4.Wpływ nawożenia N jesienią na wybrane cechy rzepaku (Budzyński 2009)

Pomiar	A	B	C	D	E
	40 kg $N \cdot ha^{-1}$	40 kg $N \cdot ha^{-1}$	40 kg $N \cdot ha^{-1}$	10 kg $N \cdot ha^{-1}$	-
	Mocznik	Saletra amonowa	Roztwór saletrzano-mocznikowy	dolistnie	kontrola
Liczba liści w rozecie	9,2	9,2	9,0	8,2	8,0
Wysokość epikotylu (cm)	3,5	3,7	3,6	3,2	3,2
Przezimowanie (% roślin)	80	79	74	65	73

A-C – przedsiewnie; D – wodny roztwór mocznika, stadium BBCH 15.

Podczas nawożenia rzepaku azotem pamiętać należy o obowiązujących regulacjach prawnych, tj. Rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 5 czerwca 2018r. w sprawie przyjęcia „Programu działań mających na celu zmniejszenie zanieczyszczenia wód azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu (DzU z 12 lipca 2018r., poz. 1339). Zgodnie z tym, podczas przygotowywaniach planu nawożenia, przyjąć należy, że do wyprodukowania tony nasion z odpowiednią ilością ubocznego plonu, rzepak potrzebuje 50 kg N. Sposób obliczania dawki nawozów azotowych mineralnych - uproszczony bilans azotów. Dawka N min = plon osiągalny w gospodarstwie rolnym [t/ha] x pobranie jednostkowe azotu [kg N/t] (według tabeli numer 10, zawartej w DzU z 12 lipca 2018r., poz. 1339) – ∑ N z innych źródeł x równoważnik nawozowy – korekta dla roślin uprawianych po przedplonach lub międzyplonach bobowatych (wg tabeli 13)/0,7 (współczynnik wykorzystania N z nawozów azotowych mineralnych). (DzU z 12 lipca 2018r., poz. 1339)

4. Siarka w rzepaku

Rolą siarki w strategii nawożenia rzepaku jest kontrola głównego składnika plonotwórczego, czyli azotu. Poprawia ona efektywność nawozów azotowych. Przyjmowana jest tutaj zasada, że niedobór 1kg siarki uniemożliwia wykorzystanie prawie 10kg azotu. Rezultatem działania siarki jest obniżanie się zawartości form labilnych azotu, na korzyść związków białkowych [Malarz, 2008]. Zwiększa się w ten sposób odporność rzepaku na niską temperaturę. Niedobór siarki powoduje chlorozę międzynerwową, która przechodzić może na całą blaszkę liściową młodszych liści w fazie wydłużania pędu i formowania rozety przez rośliny rzepaku. Zbyt mała ilość siarki w glebie powoduje także tak zwaną łyżeczkowatość, czyli deformację blaszek liściowych. Najbardziej widoczna jest ona na młodych liściach w fazie pąkowania oraz kwitnienia. Warunkuje także wytwarzanie się krótkich, niekształtnych łuszczyn i drobnych, bladoróżowych kwiatów [Adamiak 2013].

Największe zapotrzebowanie na siarkę przypada na wiosenne fazy, a biorąc pod uwagę jej łatwe wymywanie z gleby należy ją stosować po zimie. W niektórych przypadkach, producenci rzepaku uzasadniają doglebowe, jesienne stosowanie tego składnika korzystnym wpływem na zimotrwałość roślin [Mrówczyński, 2003].

5. Rola fosforu

Fosfor jest pobierany przez rzepak głownie w okresie wegetacji jesiennej, czyli wówczas, gdy jego niedobór jest najwyższy. W przeciwieństwie do potasu i azotu, jest to pierwiastek bezpieczny, ponieważ rośliny zazwyczaj nie gromadzą go w niebezpiecznych dla siebie ilościach [Kalinowski, 2014]. Fosfor jest pierwiastkiem ruchliwym, pomimo szybkiego wbudowywania w związki organiczne roślin. Może przemieszczać się w miejsca, gdzie jest najbardziej potrzebny. Występuje w roślinie również w mineralnej formie, głownie jako ortofosforan – związek powszechnie stosowany w nawożeniu mineralnym [Doruchowski, 2008]. Optymalne zaopatrzenie roślin w pierwiastek dobrze wpływa na ich rozwój i wzrost, uodparnia je na niektóre choroby, wyleganie i przemarzanie, zapobiega też negatywnym skutkom nadmiernego nawożenia azotem. Fosfor pozytywnie wpływa na jakość i wysokość plonu i jego proporcję do słomy [Kałuża, 2005]. Gromadzony jest głównie w nasionach, a jego zawartość w organach wegetatywnych jest prawie pięciokrotnie niższa. Niedostatek fosforu hamuje wzrost roślin, jego objawy pojawiać się mogą na liściach starszych, jako antocyjanowe, czerwone przebarwienia [Czubiński i Walerowska, 2015]. Ich występowanie jest okresowe, związane z ograniczeniem poboru pierwiastków potrzebnych do wzrostu w niskich temperaturach. Następnymi symptomami niedoboru fosforu w roślinach są ograniczenia w zawiązywaniu nasion i łuszczyn oraz zaburzenia w rozwoju kwiatów, łuszczyn. Podczas wyboru nawozów fosforowych kierować się należy zawartością pierwiastków uzupełniających, czyli borem i siarką, oraz przeliczeniową ceną jednostkową [Grzebisz 2000].

6. Potas w rzepaku

Potas jest jednym z najbardziej pobieranych przez rzepak składnikiem pokarmowym. Pomimo tego że największe zapotrzebowanie na ten pierwiastek przypada wiosną. Dlatego nie można go pominąć w nawożeniu przedsiewnym. Dawka tego składnika powinna co najmniej pokryć potrzeby roślin w okresie jesiennej wegetacji. Największe zapotrzebowanie

rzepaku w potas przypada na okres strzelania w pęd czyli największego przyrostu masy wegetatywnej, trwa ona do końca kwitnienia [Fereniec, 1999]. Z tego powodu rzepak ozimy potrzebuje stanowisk zasobnych w potas, w całej strefie ukorzenienia się roślin. Jednostkowa wielkość pobierania potasu dla rzepaku wynosi K_2O 70-90 kg/tonę. Jest pobierany głównie drogą dyfuzji. Jest on zaliczany do pierwiastków ruchliwych. Przy odpowiednim uwilgotnieniu gleby przemieszcza się do korzeni. Lepiej się przemieszcza i uwalnia w glebach lepiej ogrzanych i lżejszych. Ze względu na rozmieszczenie potasu w profilu glebowym i jego sorpcje przy średnich zawartościach, możliwa do pobrania ilość osiągnąć może 10% przyswajalnych form. Im więcej jest go w roztworze glebowym tym roślina go więcej pobiera [Konieczka, 2012]. Przed siewem rzepaku na glebach lżejszych zasobność w ten przyswajalny potas powinna być wysoka natomiast dla gleb średnich powinna sięgać górnych wartości poziomu średniego. Jesienią zalecanie jest stosowanie przedsiewnej formy azotu (amonowej lub też amidowej) [Gaj, 2012].

Kolejnym kluczowym składnikiem który należy uwzględnić w technologii nawożenia rzepaku jesienią jest magnez. Jednostkowe pobranie składnika dla rzepaku wynosi 12-18 kg MgO /t. Odpowiednia dawka magnezu zapewnia prawidłowe tempo wzrostu rzepaku jesienią. Niedobór tego składnika ogranicza pobieranie fosforu przez rośliny, co wpływa na zakłócenie tempa wzrostu blaszek liściowych jak też pojawienia się nowych liści [Jankowski, 2007]. Silnie odczuwają niedobory magnezu korzenie, których wzrost ulega zahamowaniu. Wyniku tego następuje ograniczone pobieranie azotu z głębszych warstw gleby. Na glebach lekkich objawy niedoboru magnezu są zauważalne najwcześniej. Im staja się one widoczne wcześniej tym kondycja żywieniowa rzepaku w dalszej wegetacji będzie gorsza. Zastosowanie magnezu pod orkę wskazane jest w dawce 100 kg na ha kizerytu (przy optymalnym poziomie zasobności gleby). W przeciwieństwie do innych składników największy pobór przypada na okres po kwitnieniu i tworzeniu nasion i łuszczyn [Fularowa 1982].

Rzepak coraz częściej uprawiany jest w gospodarstwach, gdzie nie ma produkcji zwierzęcej, dlatego też nawożenie go mikroelementami w okresach jesiennych jest coraz bardziej powszechne i uzasadniane. Prócz tego, pod jego uprawę coraz częściej przeznaczane są stanowiska bardzo ubogie we wszelkie mikroelementy, w szczególności w bor. Następnym, bardzo ważnym uzasadnieniem takiego nawożenia jest odczyn gleby na której został zasilany rzepak [Sawicki 2013]. Powinien się on kształtować powyżej 6.5 pH. W warunkach takich wiele mikroskładników jest bardzo słabo dostępna Jesienne nawożenie tymi składnikami jest niezbędne po osiągnięciu przez rośliny fazy 5 liści. Stymuluje ono wtedy wzrost korzenia i reguluje wiele ogólnych procesów zachodzących w roślinie. Stosowanie składników mikro w tym okresie powinno posiadać charakter profilaktycznych, czyli uprzedzający potencjalne skutki niedoboru w późniejszych terminach [Grzebisz 2013]. Spośród wszystkich mikroelementów, rzepak wykazuje największe zapotrzebowanie na mangan i bor. Niedobór boru wywołuje chorobę, której skutkiem jest znaczna redukcja plonu. Objawiać się może ona deformacją liści najmłodszych, zahamowanym lub ograniczonym kwitnienie, zawiązywaniem łuszczyn i nasion oraz nadmierna ilością pędów bocznych na roślinie. Niedobory boru występują jedynie na najmłodszych częściach rzepaku, ponieważ jest to pierwiastek mało ruchliwy [Kapusta 2015]. W Najczęstszych przypadkach niedobory boru pojawiają się w fazie pakowania i kwitnienia. Mogą występować także wcześniej pod postacią pęknięcia w części dolnej łodygi.

Tabela 5. Fazy największego zapotrzebowania na mikroskładniki (Kościelniak 2012)

Składniki	Faza krytyczna	Funkcja
Cynk	Od ruszenia wiosennej wegetacji do fazy kwitnienia	-
Bor	Od pąkowania do końca dojrzewania	Kontrola procesu zawiązywania nasion zmniejszenie pękania łodyg
Żelazo	Systematycznie do zielonej łuszczyny	Zmniejsza opadanie łuszczyn
Mangan	Od wiosennej wegetacji do kwitnienia	Silnie kształtuje plon
Miedź	Od pąkowania do zielonej łuszczyny	Zwiększa odporność na choroby grzybowe, wpływa na poprawę gospodarki azotowej rośliny.

Mikroelementowe nawozy stosować można dolistnie, doglebowo oraz wraz z materiałem siewnym [Dobek, 2003]. Dwa pierwsze rozwiązania przeważają w okresie jesiennym. Niedobór mikroskładników spowodowany jest ich ograniczona ruchliwością w uprawianej glebie. Ich mobilność jest kontrolowana przez:

- związki glinu i żelaza;
- odczyn gleby (pH poniżej 5,0 przyczynia się do spadku manganu oraz cynku);
- węglany;
- zawartość materii organicznej.

Stosowanie mikroelementów doglebowo nie daje stuprocentowej gwarancji zaspokojenia zapotrzebowania na nie roślin [Goraj i Mańko, 2009]. Wykorzystanie przez rzepak składników, które dostarczone zostały w taki sposób jest niewystarczający, ponieważ kształtuje się w przedziale od 1% do 20%. Ten sposób nawożenia stosuje się "przy okazji", czyli wraz z nawożenie podstawowym. Mikroelementy stanowią wtedy dodatek.

Najnowszymi sposobami nawożenia mikroelementowego rzepaku są:

- nawożenie z zaprawą nasienną (pokrywa zapotrzebowanie roślin jedynie w początkowej fazie wzrostu);
- nawożenie dolistnie (zabieg interwencyjny, przeprowadzany wiosną; popularny że względu na łatwość stosowania).

Bibliografia:

1. Adamiak E., Bartkowiak I., Broniarz J., Budzyński W., Jajor E., Kietrzak R., Kołodziejczyk R., Kobas M., Łozowiecka B., Mrówczyński M., Paradowski A. (2013). Integrowana ochrona i bezpieczeństwo rzepaku tom IV. Wydawnictwo PSPO Warszawa: 74-76.
2. Boczar P.(2014). Możliwości produkcji rzepaku w Polsce i zmiany kierunku jego wykorzystania. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu: 40-63.
3. Brzóska F. 2010: Pasze rzepakowe w żywieniu zwierząt. Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Warszawa: 88-92.

4. Budzyński W., Ojczuk T.(1996). Rzepak produkcja surowca olejarskiego. Wyd. ART, Olsztyn: 57-80.
5. Budzyński W., Bartkowiak I., Heimann J., Kobras M., Mrówczyński M., Adamiak E.(2009). Technologia produkcji surowca tom III. Wydawnictwo PSPO, Warszawa: 7,35-47, 60-63.
6. Czuba R., Górecki K. (1991). Zespolone metody dolistengo dokarmiania i ochrony rzepaku ozimego. IUNG Puławy: 48-55.
7. Czubiński T., Walerowska M. (2015). Fazy rozwojowe rzepaku. Poradnik Top Agrar Polska, Wydanie 2, Poznań: 11-32.
8. Dobek T. (2003). Energetyczna i ekonomiczna ocena technologii produkcji rzepaku ozimego.Wydawnictwo AR, Szczecin: 132-133.
9. Doruchowski G. (2008). Postęp i nowe koncepcje w rolnictwie precyzyjnym. Inżynieria Rolnicza Nr.9 Kraków: 14-21.
10. Fereniec J. (1999). Ekonomika i organizacja rolnictwa,. Wyd. Key Text w Warszawie: 78-97.
11. Gaj R. (2012). Ciężkie warunki rzepaku ozimego. Nowoczesna uprawa. Wydanie 12:13-17
12. Gaj R. (2007). Rzepak ma bardzo duże potrzeby pokarmowe. Top Agrar Polska. Wydanie 1, Warszawa: 67-69.
13. Gębska M., Filipiak T. (2006). Podstawy ekonomiki i organizacji gospodarstw rolniczych. Wydawnictwo SGGW, Warszawa: 93-102, 134-136.
14. Goraj L., Mańko S. (2009). Rachunkowość i analiza ekonomiczna w indywidualnym gospodarstwie rolnym. Wydawnictwo Difin, Warszawa: 73-78.
15. Grzebisz W. (2013). Mikroelementy mała dawka a duże znaczenie. Rzepak w mistrzowskiej uprawie. Top agrar Polska Wydanie.1, Poznan: 93-98.
16. Grzebisz W. (2000). Zbilansowanie nawożenie rzepaku. Wydawnictwo AR, Poznań: 43-45.
17. Jankowski K. (2007). Siedliskowe i agrotechniczno-ekonomiczne uwarunkowania produkcji nasion rzepaku ozimego na cele spożywcze i energetyczne. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn: 17-22.
18. Kalinowski M. (2014). Przestrzenne nawożenie rzepaku. Tygodnik Poradnik Rolniczy Nr.6 Warszawa: 18-22.
19. Kałuża H. (2005). Analiza ekonomiczna gospodarstwa rolniczego w ćwiczeniach i zadaniach. Wyd. Akademia Podlaska w Siedlcach: 54-55, 66-67.
20. Kapusta R. (2015). Ewolucja miejsca i roli nawożenia rzepaku w rolnictwie oraz gospodarki Polski. Zeszyty Naukowe Nr. 2 Warszawa: 89-92.
21. Konieczka D. (2012). Precyzyjnyy siew rzepaku Top agrar Polska Nr. 7 Poznań: 139-131.
22. Kościelniak W., Deczka M., Panek J., Heimann S. (2012). Nowoczesna uprawa rzepaku. Wydawnictwo Apra Poznań, 34-40, 42-53, 54-61
23. Kotecki A. (2014). Rośliny wysoko białkowe. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego Wrocław, 91-101.
24. Kotecki A., Barcel G. (2013). Znaczenie roślin strączkowych w agrotechnice rzepaku ozimego. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego Wrocław, 33-36.

25. Malarz W. (2008). Wpływ wybranych czynników agrotechnicznych na rozwój i cechy jakościowe plonu odmian rzepaku jarego. Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 77-79.
26. Milewski G. (2010). Rzepak nowe perspektywy.Wydawnictwo Biznes-Press Warszawa, 82-87.
27. Mrówczyński M., Pruszyński S. (2008). Integrowana produkcja rzepaku ozimego i jarego. Instytut Ochrony Roślin, Wydanie 1 Poznań: 8-9.
28. Mrówczyński M. (2003). Studium nad doskonaleniem ochrony rzepaku ozimego przed szkodnikami. Wydawnictwo Instytut Ochrony Roślin, Poznań: 42-45.
29. Olejarki P. (2015). Bezpieczne magazynowanie nasion rzepaku. Wydawnictwo PSPO Warszawa, 13.
30. Reinstin J., Skarżyńska A., Sadowska J. (1995). Nakłady koszty jednostkowe i opłacalność produkcji roślinnej w gospodarstwach indywidualnych. Wydawnictwo Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej Warszawa, 23-25.
31. Rosiak E. (2006). Rynek rzepaku stan i perspektywy. Rośliny Oleiste, Tom XXVIII Warszawa: 155-158.
32. Sawicki J. (2013). Agrotechnika uprawy rzepaku ozimego. Państwowy Instytut Badawczy w Golinach.
33. Tys J. (2011). Suszenie i przechowywanie rzepaku. Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Warszawa: 67-69.
34. Urban M. (1981). Ekonomika i organizacja gospodarstw rolnych. Wydawnictwo Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 321-330.
35. Wolny S.,Tys J. (2008). Kodeks dobre praktyki rzepaku. Wydawnictwo PSPO Warszawa, 87-92.

II NAUKI MEDYCZNE ORAZ WETERYNARYJNE

1. WYBRANE ZAGADNIENIA DOTYCZĄCE WPŁYWU WITAMINY C NA LUDZKI ORGANIZM

Katarzyna Kliniec, Marcin Dereziński, Krzysztof Przeorski, Mateusz Mendowski
Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Wydział lekarski
Ul. Wybrzeże Ludwika Pasteura 1
50-345 Wrocław
Email: katarzyna.kliniec@gmail.com

1. Wstęp

Kwas askorbinowy, zwany również witaminą C jest jedną z najczęściej kupowanych substancji leczniczych dostępnych bez recepty. Narosło wokół niego wiele mitów, półprawd oraz niejasności związanych z jego działaniem. Znakomitym tego przykładem są poglądy Linusa Paulinga.W 1970 roku, ten laureat pokojowej nagrody Nobla oraz Nobla w dziedzinie chemii, wydał książki pt. „Witamina C i przeziębienia" oraz „Nowotwór i witamina C". Głosił w nich, iż przyjmowanie wysokich dawek witaminy C zmniejsza długość trwania przeziębienia, zapobiega występowaniu raka i wydłuża życie. Pomimo braku naukowych dowodów na jej skuteczność, stał się popularyzatorem tej substancji, która do dziś dzień jest zażywana w celu wyleczenia rozmaitych chorób [Świat lekarza, 2014].

Witamina C jest kluczowym mikroskładnikiem dla utrzymania prawidłowego stanu zdrowia człowieka [Carr i Maggini, 2017], który nie jest przez niego syntezowany i musi być regularnie dostarczany wraz z pożywieniem [Padayatty i Levine, 2016]. Spowodowane jest to mutacją w genie odpowiedzialnym za wytwarzanie oksydazy L-gulono-γ-laktonowej [Linster i Van Schaftingen, 2007].

2. Cele i metody

W artykule wykorzystane zostały materiały dostępne w serwisach PubMed i Google Scholar (wyniki wyszukiwania słów takich jak: „witamina C", „kolagen", "przeziębienie", „skóra naczynkowa", „przewlekła niewydolność żylna", „szkorbut", „starzenie skóry", „historia witaminy C", „układ immunologiczny" w języku polskim i angielskim). Dokonano także przeglądu dostępnej literatury profesjonalnej.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie roli witaminy C w funkcjonowaniu ludzkiego organizmu oraz weryfikacja powszechnych przekonań dotyczących jej działania.

3. Dyskusja

Witamina C a układ immunologiczny

W Stanach Zjednoczonych witamina C jest często wspominana w wyszukiwaniach internetowych w kontekście "wzmocnienia odporności i profilaktyki przeziębienia" [Bailey, Gahche, Miller, Thomas,Dwyer, 2013]. Wzmocnienie odporności było również główną

przyczyną używania suplementów diety jej zawierających wśród osób, które uzyskały remisję choroby nowotworowej [Pouchieu i in., 2015]. Omawiana witamina jest faktycznie ważnym czynnikiem układu odpornościowego i wykazuje wielokierunkowe działanie zarówno na komponentę nieswoistą jak i swoistą [Carr i Maggini, 2017].

Popularny, a jednocześnie kontrowersyjny jest pogląd, jakoby wysokie dawki witaminy C chroniły przed zachorowaniem na przeziębienie oraz skracały czas jego trwania (które trwa zazwyczaj od 7-10 dni). Niemniej jednak badania nie potwierdzają jednoznacznie tego poglądu - dawki witaminy C $\geq$ 0.2 g/dzień nie zmniejszały ryzyka zachorowania na przeziębienie oraz nie wpływały jednoznacznie na skrócenie czasu trwania choroby w populacji. Zmniejszały one natomiast ryzyko zachorowania na przeziębienie, u osób narażonych na duży stres fizyczny pod postacią długotrwałego wysiłku, o nawet 50% [Bucher i White, 2016].

W świecie naukowym toczy się dyskusja na temat roli witaminy C w prewencji oraz leczeniu zapalenia płuc. Małe próby badawcze prowadzonych analiz nie pozwalają jednoznacznie określić roli kwasu askorbinowego w zapaleniu płuc, są jednak prowadzone dalsze badania na ten temat [Padhani i in., 2020].

W badaniach klinicznych wykazano, że wysokie dawki witaminy C mogą być pomocne w leczeniu chorób związanych z obniżoną aktywnością neutrofili takich jak czyraczność [Levy, Shriker, Porath, Riesenberg,Schlaeffer, 1996]. Badania in vitro wskazują na fakt, iż kwas askorbinowy wpływa pośrednio na limfocyty B poprzez działanie na inne składniki swoistego układu odpornościowego takie jak komórki dendrytyczne [Woo. i in., 2010].

Należy podkreślić, że reklamowanie suplementów diety nie podlega tym samym zasadom medycyny opartej na faktach potrzebnej do reklamowania produktu produktu tak długo, dopóki nie jest wspomniana konkretna jednostka chorobowa. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności dopuścił zwrot, że witamina C „przyczynia się do utrzymania prawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego" [Rozporządzenie Komisji UE, 2012].

Funkcjonowanie witaminy C na poziomie komórkowym w układzie odpornościowym jest złożone i nie do końca poznane. Wykazano, że ekspozycja neutrofili na czynniki utleniające może uniemożliwić komórkom ruch, przez utlenianie lipidów błonowych. Dodatek kwasu askorbinowego chronił zarówno limfocyty jak i neutrofile przed tymi skutkami. Wskazuje to na udział witaminy C w ochronnej funkcji układu odpornościowego poprzez modulowanie reakcji redukcji i utleniania. [Anderson, 1981].

Pozakomórkowy kwas askorbinowy jest transportowany i akumulowany w neutrofilach, natomiast jego funkcja nie jest do końca zrozumiana. Naukowcy, którzy dokonali tego odkrycia spekulują, że dzięki jego właściwościom redukcyjnym, może on brać udział w zachowaniu integralności neutrofilów i chronić tkanki gospodarza poprzez unieczynnianie wolnych rodników i utleniaczy. Komórki te mogą zabijać drobnoustroje chorobotwórcze poprzez wybuchy tlenowe, które jednak doprowadzają do uszkodzenia tkanek gospodarza w miejscach toczącego się procesu zapalnego. Ponadto, niektóre z wytwarzanych przez fagolizosomy wolnych rodników tlenowych są przepuszczalne przez błony, co mogłoby mieć negatywne skutki dla neutrofila. Autorzy sugerują, że odkryta przez nich wewnątrzkomórkowa witamina C w milimolarnych stężeniach znajduje się w cytozolu

i spełnia rolę jako przeciwutleniacz, chroniąc przez rodnikami uwalniającymi się z fagolizosomów do cytozolu. Jest również możliwe, że ten sam kwas askorbinowy jest wydzielany do środowiska pozakomórkowego w podobnym celu [Washko, Rotrosen, Levine, 1989].

Świnki morskie, podobnie jak ludzie, małpy człekokształtne, ryby i skorupiaki, nie mają zdolności do syntezy witaminy C. Toteż przy niedostatecznej podaży dochodzi u nich do hipowitaminozy i wystąpienia objawów z nią związanych. [Warchulska, Sobczak-Filipiak, Godlewska , Bielecki , Lukasz, 2014]. Badania in vitro wykazały, że makrofagi pochodzące ze świnek morskich z niedoborami witaminy C charakteryzowały się upośledzoną chemotaksją, częściowo odwróconą po jej suplementacji [Ganguly, Durieux, Waldman,1976]. Leukocyty pochodzące ze świnek morskich z zaawansowanym niedoborem witaminy C zabijały tylko 12% sfagocytowanych promieniowców, miały zaburzoną morfologię jądra i brak odpowiedzi chemotaktycznej in vitro [Goldschmidt, 1991].

W obszernej pracy autorzy badali wpływ witaminy C na rozwój i funkcjonowanie limfocytów, które są najwolniej odnawiającą się grupą komórek po chemioterapii, co powoduje, że pacjenci są podatni na potencjalnie śmiertelne choroby. Opisują, że in vitro witamina C jest nie tylko niezbędna do rozwoju limfocytów T, ale też zwiększa ich proliferację i wpływa na ich funkcję. Z drugiej strony, kwas askorbinowy zwiększa proliferację komórek NK (ang. *naturalkiller*), ale jego efekt na ich funkcję nie jest poznany. Komórki NK są grupą cytotoksycznych limfocytów, które po chemioterapii mieloablacyjnej i przeszczepieniu komórek krwiotwórczych odnawiają się szybciej niż limfocyty T - z tego względu mogą zapewnić tymczasową ochronę przed infekcjami. Ponadto komórki NK są zdolne do wykrywania i niszczenia komórek nowotworowych [van Gorkom i in., 2018].

Witamina C a synteza kolagenu

Pierwsze badania dotyczące wpływu witaminy C na syntezę kolagenu w organizmie ludzkim sięgają połowy XVIII wieku. Wtedy to szkocki lekarz James Lind wysnuł wniosek, że szkorbut można leczyć oraz zapobiegać jego wystąpieniu poprzez zwiększenie spożycia owoców cytrusowych [Encyklopedia Britannica]. Dopiero jednak w pierwszej połowie XIX wieku dwóch Noblistów – Walter Norman Haworth oraz Albert Szent-Györgyi wyizolowało kwas askorbinowy i ostatecznie dowiedli jego skuteczności w terapii szkorbutu [U.S. National Library of Medicine]. Witamina C jest kofaktorem hydroksylaz prolinowej i lizylowej, które odpowiadają za reakcję hydroksylacji proliny i lizyny w kolagenie [Granner, Murray, Rodwell, 2016]. Przyłączane do tych aminokwasów grupy hydroksylowe umożliwiają tworzenie wiązań wodorowych, stabilizując cząsteczkę kolagenu. Jeśli natomiast na skutek niedoboru witaminy C zabraknie hydroksylowanych aminokwasów to struktura tego białka ulegnie osłabieniu i nie będzie ono spełniało swoich funkcji. W wielu pracach podkreśla się jednak, że kwas askorbinowy nie pełni wyłącznie roli kofaktora w procesach hydroksylacji, ale odpowiada on również za zwiększenie proliferacji fibroblastów oraz stabilizację mRNA prokolagenu [Musiał i in., 2019; Solway, McBride, Haq, Abdul, Miller, 2020]. Ponadto bierze on udział w procesie peroksydacji lipidów, którego produkt – malondialdehyd stymuluje ekspresję genu kodującego kolagen [Musiał i in., 2019].

Wpływ witaminy C na syntezę kolagenu jest niewątpliwy. Synteza kolagenu oraz utrzymywanie równowagi między stężeniem kolagenu i elastyny w skórze poprzez fibroblasty

skóry całkowicie zależy od witaminy C [Pullar, Carr, Vissers, 2017]. Nasuwa się pytanie czy jej suplementacja może zwiększyć jej zawartość w skórze i mieć pozytywny wpływ na te procesy. W jednym z badań oceniono wpływ przyjmowania 3 gram witaminy C na dobę na jej stężenie w keratynocytach policzkowych. Po 6 tygodniach stężenie to wzrosło dwukrotnie, jednak przyjmowana dawka znacznie przekraczała zalecane dzienne spożycie witaminy C [Levine i in., 1996]. W innym doświadczeniu, w którym badani suplementowali m.in. witaminę C wykazano jej wpływ na wzrost włókien kolagenowych i elastycznych w badaniu histologicznym, a także dowiedzione badaniem ultrasonograficznym zwiększenie gęstości skóry właściwej [Costa i in., 2015]. Istnieje również praca, w której opisano wpływ poprawy stężenia witaminy C w osoczu na ochronę przed powstawaniem zmarszczek poprzez poprawę syntezy kolagenu. Porównano poziom tej witaminy u osób palących i niepalących. W pierwszej grupie było on niższy. Stwierdzono, że poprawę można uzyskać poprzez zaprzestanie palenia z następczą poprawą syntezy kolagenu [Sørensen i in., 2010].

Obok suplementacji na uwagę zasługuje zewnętrzne stosowanie witaminy C na skórę. Wykazano, że stosowanie preparatu zawierającego 3% witaminy C każdego dnia już po czterech miesiącach doprowadziło do znacznego zwiększenie gęstości brodawek skórnych [Al-Niaimi i Chiang, 2017]. W tej samej pracy podkreślono jednak, że by kosmetyk taki musi posiadać określone cechy, żeby był skuteczny [Al-Niaimi i Chiang, 2017]. W innym badaniu sprawdzono wpływ stosowania 5% koncentratu witaminy C raz dziennie przez 6 tygodni. Wykazano spłycenie zmarszczek skóry [Jaros i in., 2019].

Żeby podkreślić rolę witaminy C w produkcji kolagenu warto wspomnieć o dobrze znanym klinicznym skutku zaburzeń jego syntezy jakim jest szkorbut. Choroba ta związana jest z niedoborem tej witaminy, a leczenie obejmuje jej suplementację oraz zmianę stylu życia poprzez zaprzestanie palenia tytoniu czy spożywania alkoholu, które mogą być przyczyną obniżenia stężenia witaminy C w organizmie [Maxfield i Crane, 2020].

Witamina C a naczynia krwionośne

Witamina C wspólnie z pirydoksyną (Wit. B_6), kobalaminą (Wit. B_{12}) oraz tokoferolem (Wit. E) należy do grupy witamin o silnych właściwościach przeciwutleniających – antyoksydantów [Gieroba, 2014]. Całą tę grupę charakteryzuje zdolność do zapobiegania procesom peroksydacji lipidów, działając ochronnie na serce i naczynia krwionośne [Janda, Kasprzak, Wolska, 2015; Maćkowiak i Torliński, 2007]. Kwas askorbinowy dzięki swoim przeciwutleniającym zdolnościom chroni również komórki organizmu przed stresem oksydacyjnym - jednym z czynników sprzyjających rozwojowi zaburzeń czynności śródbłonka [Janda, Kasprzak, Wolska, 2015; Maćkowiak i Torliński, 2007]. Warto również zwrócić uwagę na opisaną wyżej szczególną rolę witaminy C w syntezie kolagenu, którego prawidłowa synteza jest niezbędna dla utrzymania mechanicznej odporności ścian naczyń krwionośnych [Pawlaczyk, Korzeniowska, Rokowska-Waluch, 2012].

Jedyną metodą spowalniającą rozwój przewlekłej niewydolności żylnej jest leczenie uciskowe. [Gajewski i Szczeklik, 2019] Mimo to dostępne na rynku preparaty zawierające między innymi witaminę C uznane są za skuteczne w objawowym leczeniu tego schorzenia. Mowa tu o kombinacji kwasu askorbionowego z *Ruscusaculeatus i* metylochalkonem hesperydyny. Połączenie tych substancji ma właściwości przeciwzapalne, poprawia powrót

żylny, drenaż limfatyczny oraz wzmacnia opór naczyniowy. Przekłada się to na redukcję objawów dotyczących kończyn dolnych, między innymi obrzęków, bólu, uczucia ciężkości czy parestezji [Kakkos, Bouskela, Jawien, Nicolaides, 2018].

W pracy z 2019 roku czytamy ponadto, że wspomniana kombinacja, zgodnie z wytycznymi Europejskiego Forum Żylnego (EuropeanVenous Forum, EVF) z 2018 roku, posiada silne zalecenie dla terapii opisanych wyżej objawów i stanowi jedną z metod przedkładanych jako skuteczna w łagodzeniu objawów przewlekłej niewydolności żylnej [SenraBarros, Kakkos, De Maeseneer, Nicolaides, 2019].

Witamina C wpływa również korzystnie na skórę naczynkową. Wykazano, że 5% koncentrat witaminy C stosowany zewnętrznie, raz dziennie przez 6 tygodni zmniejsza takie objawy jak rumień i teleangiektazje [Jaros i in., 2019].

4. Podsumowanie

Witamina C jest bez wątpienia ważnym elementem ludzkiej diety. Jest ona niezbędna nie tylko dla prawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego, ale również skóry, naczyń krwionośnych, a także wielu innych tkanek i narządów. Nie należy jednak przeceniać działania kwasu askorbinowego i przypisywać mu cech panaceum, które jest zdolne uśmierzyć wszelkie dolegliwości. Należy więc dbać o pokrycie dziennego zapotrzebowania na tę witaminę (75mg dla kobiet i 90mg dla mężczyzn), pamiętając przy tym, jak faktycznie działa na nasz organizm [Jarosz i in., 2017].

Bibliografia:

1. Al-Niaimi, F., &Chiang, N. (2017). TopicalVitamin C and the Skin: Mechanisms of Action and Clinical Applications. *The Journal of clinical and aestheticdermatology*, *10*(7), 14–17.
2. Anderson R. (1981). Ascorbate-mediatedstimulation of neutrophilmotility and lymphocytetransformation by inhibition of the peroxidase/H2O2/halide system in vitro and in vivo. The American journal of clinicalnutrition, 34(9), 1906–1911. https://doi.org/10.1093/ajcn/34.9.1906
3. Bailey, R. L., Gahche, J. J., Miller, P. E., Thomas, P. R., &Dwyer, J. T. (2013). Why US adultsusedietarysupplements. *JAMA internalmedicine*, *173*(5), 355–361. https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2013.2299
4. Bucher, A., & White, N. (2016). Vitamin C in the Prevention and Treatment of the CommonCold. *American journal of lifestylemedicine*, *10*(3), 181–183. https://doi.org/10.1177/1559827616629092
5. Carr, A. C., & Maggini, S. (2017). Vitamin C and ImmuneFunction. *Nutrients*, *9*(11), 1211. https://doi.org/10.3390/nu9111211
6. Costa, A., Pegas Pereira, E. S., Assumpção, E. C., Calixto Dos Santos, F. B., Ota, F. S., de Oliveira Pereira, M., Fidelis, M. C., Fávaro, R., BarrosLangen, S. S., Favaro de Arruda, L. H., &Abildgaard, E. N. (2015). Assessment of clinicaleffects and safety of anoralsupplementbased on marine protein, vitamin C, grapeseedextract, zinc, and tomatoextract in the improvement of visiblesigns of skin aging in men. *Clinical, cosmetic and investigationaldermatology*, *8*, 319–328. https://doi.org/10.2147/CCID.S79447
7. Gajewski, P., & Szczeklik, A. (2019). Interna Szczeklika—mały podrecznik 2019/2020.

8. Ganguly, R., Durieux, M. F., &Waldman, R. H. (1976). Macrophagefunction in vitamin C-deficientguineapigs. *The American journal of clinicalnutrition*, *29*(7), 762–765. https://doi.org/10.1093/ajcn/29.7.762
9. Gieroba, B. (2016). Miażdżyca–czynniki ryzyka i patogeneza. Choroby cywilizacyjne i społeczne XXI w.–przegląd i badania, 35.
10. Goldschmidt M. C. (1991). Reducedbactericidalactivity in neutrophils from scorbuticanimals and the effect of ascorbicacid on these target bacteria in vivo and in vitro. *The American journal of clinicalnutrition*, *54*(6 Suppl), 1214S–1220S. https://doi.org/10.1093/ajcn/54.6.1214s
11. Goldschmidt M. C. (1991). Reducedbactericidalactivity in neutrophils from scorbuticanimals and the effect of ascorbicacid on these target bacteria in vivo and in vitro. *The American journal of clinicalnutrition*, *54*(6 Suppl), 1214S–1220S. https://doi.org/10.1093/ajcn/54.6.1214s
12. Granner, D. K., Murray, R. K., &Rodwell, V. W. (2016). Biochemia Harpera: ilustrowana. Wydawnictwo Lekarskie PZWL.
13. Janda[1], K., Kasprzak, M., & Wolska[1], J. (2015). Witamina C–budowa, właściwości, funkcje i występowanie.
14. Jaros, A., Zasada, M., Budzisz, E., Dębowska, R., Gębczyńska-Rzepka, M., &Rotsztejn, H. (2019). Evaluation of selected skin parametersfollowing the application of 5% vitamin C concentrate. *Journal of cosmeticdermatology*, *18*(1), 236–241. https://doi.org/10.1111/jocd.12562
15. Jarosz, M., Rychlik, E., Stoś, K., Wierzejska, R., Wojtasik, A., Charzewska, J., ... & Chwojnowska, Z. (2017). *Normy żywienia dla populacji Polski*. Instytut Żywności i Żywienia.
16. Kakkos, S. K., Bouskela, E., Jawien, A., &Nicolaides, A. N. (2018). New data on chronicvenousdisease: a new place for Cyclo 3® Fort. *International angiology : a journal of the International Union of Angiology*, *37*(1), 85–92. https://doi.org/10.23736/S0392-9590.17.03935-9
17. Levine, M., Conry-Cantilena, C., Wang, Y., Welch, R. W., Washko, P. W., Dhariwal, K. R., Park, J. B., Lazarev, A., Graumlich, J. F., King, J., &Cantilena, L. R. (1996). Vitamin C pharmacokinetics in healthyvolunteers: evidence for a recommendeddietaryallowance. *Proceedings of the NationalAcademy of Sciences of the United States of America*, *93*(8), 3704–3709. https://doi.org/10.1073/pnas.93.8.3704
18. Levy, R., Shriker, O., Porath, A., Riesenberg, K., &Schlaeffer, F. (1996). Vitamin C for the treatment of recurrentfurunculosis in patients with impariedneutrophilfunctions. *The Journal of infectiousdiseases*, *173*(6), 1502–1505. https://doi.org/10.1093/infdis/173.6.1502
19. Linster, C. L., & Van Schaftingen, E. (2007). Vitamin c. *The FEBS journal*, *274*(1), 1-22.
20. Maćkowiak, K., &Torliński, L. (2007). Współczesne poglądy na rolę witaminy C w fizjologii i patologii człowieka. Nowiny Lekarskie, 76(4), 349-356.
21. Maxfield, L., & Crane, J. S. (2020). Vitamin C Deficiency (Scurvy). In *StatPearls*. StatPearls Publishing.

22. Musiał, C., Sawczuk, W., Gawdzik, B., Kuban-Jankowska, A., Przychodzeń, P., & Górska-Ponikowska, M. (2019). Witamina C w medycynie i kosmetologii. *Wiadomości Chemiczne*.
23. Padayatty, S. J., &Levine, M. (2016). Vitamin C: the known and the unknown and Goldilocks. *Oraldiseases*, *22*(6), 463–493. https://doi.org/10.1111/odi.12446
24. Padhani, Z. A., Moazzam, Z., Ashraf, A., Bilal, H., Salam, R. A., Das, J. K., & Bhutta, Z. A. (2020). Vitamin C supplementation for prevention and treatment of pneumonia. *The Cochranedatabase of systematicreviews*, *4*(4), CD013134. https://doi.org/10.1002/14651858.CD013134.pub2
25. Pawlaczyk, M., Korzeniowska, K., &Rokowska-Waluch, A. (2012). Witamina C i skóra Vitamin C and the skin.
26. Pouchieu, C., Fassier, P., Druesne-Pecollo, N., Zelek, L., Bachmann, P., Touillaud, M., Bairati, I., Hercberg, S., Galan, P., Cohen, P., Latino-Martel, P., &Touvier, M. (2015). Dietarysupplementuseamong cancer survivors of the NutriNet-Santécohortstudy. *The British journal of nutrition*, *113*(8), 1319–1329. https://doi.org/10.1017/S0007114515000239
27. Pullar, J. M., Carr, A. C., &Vissers, M. (2017). The Roles of Vitamin C in Skin Health. *Nutrients*, *9*(8), 866. https://doi.org/10.3390/nu9080866
28. SenraBarros, B., Kakkos, S. K., De Maeseneer, M., &Nicolaides, A. N. (2019). Chronicvenousdisease: from symptoms to microcirculation. *International angiology : a journal of the International Union of Angiology*, *38*(3), 211–218. https://doi.org/10.23736/S0392-9590.19.04116-6
29. Solway, J., McBride, M., Haq, F., Abdul, W., & Miller, R. (2020). Diet and Dermatology: The Role of a Whole-food, Plant-based Diet in Preventing and Reversing Skin Aging-A Review. The Journal of clinical and aestheticdermatology, 13(5), 38–43.
30. Sørensen, L. T., Toft, B. G., Rygaard, J., Ladelund, S., Paddon, M., James, T., Taylor, R., &Gottrup, F. (2010). Effect of smoking, smoking cessation, and nicotinepatch on wounddimension, vitamin C, and systemicmarkers of collagenmetabolism. *Surgery*, *148*(5), 982–990. https://doi.org/10.1016/j.surg.2010.02.005
31. van Gorkom, G., Klein Wolterink, R., Van Elssen, C., Wieten, L., Germeraad, W., &Bos, G. (2018). Influence of Vitamin C on Lymphocytes: AnOverview. *Antioxidants (Basel, Switzerland)*, *7*(3), 41. https://doi.org/10.3390/antiox7030041
32. Warchulska, K., Sobczak-Filipiak, M., Godlewska, A., Bielecki, W., &Lukasz, D. (2014). Niedobór witaminy C u świnek morskich (Caviaaperea f. porcellus)-patogeneza, rozpoznawanie i leczenie. *Życie Weterynaryjne*, *89*(06).
33. Washko, P., Rotrosen, D., &Levine, M. (1989). Ascorbicacid transport and accumulation in humanneutrophils. *The Journal of biologicalchemistry*, *264*(32), 18996–19002.
34. Woo, A., Kim, J. H., Jeong, Y. J., Maeng, H. G., Lee, Y. T., Kang, J. S., Lee, W. J., &Hwang, Y. I. (2010). Vitamin C actsindirectly to modulateisotypeswitching in mouse B cells. *Anatomy&cellbiology*, *43*(1), 25–35. https://doi.org/10.5115/acb.2010.43.1.25

Wykaz stron:

35. Encyklopedia Britannica: https://www.britannica.com/science/scurvy

36. Rozporządzenie Komisji UE: Rozporządzenie Komisji "nr 432/2012 z dnia 16 maja 2012 r. ustanawiające wykaz dopuszczonych oświadczeń żywieniowych i zdrowotnych dotyczących żywności." *Dz. U. L* 136.
37. Świat lekarza, 2014: https://swiatlekarza.pl/linus-pauling-kontrowersyjny-noblista/
38. U.S.NationalLibrary of Medicine https://profiles.nlm.nih.gov/spotlight/wg/feature/szeged

2. OCENA WIEDZY SPOŁECZEŃSTWA NA TEMAT STOSOWANIA LEKÓW DOSTĘPNYCH BEZ RECEPTY ORAZ SUPLEMENTÓW DIETY WŚRÓD OSÓB DOROSŁYCH W POPULACJI POLSKIEJ. ROLA FARMACEUTY W EDUKACJI I SAMOLECZENIU PACJENTA

Laura Kokot, Katarzyna Kobryn, Sandra Kubatta, Magdalena Hurkacz
Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Wydział Farmaceutyczny
Studenckie Koło Naukowe Farmakologii Klinicznej w Katedrze i Zakładzie Farmakologii Klinicznej
ul. Borowska 211, 50-556 Wrocław
Email: kokot.lauraa@gmail.com

Streszczenie

Wprowadzenie: Powszechna dostępność leków bez recepty (ang. *over-the-counter*, OTC) i suplementów diety oraz utarte w społeczeństwie przekonanie o ich bezpieczeństwie spowodowały, że w ciągu ostatnich lat zaobserwowano znaczne zwiększenie ilości spożywanych preparatów. Przyczynami tego wzrastającego trendu są wszechobecne reklamy oraz działania firm i koncernów farmaceutycznych, mające zachęcić potencjalnych klientów do zakupu ich produktów, obiecując w zamian polepszenie stanu zdrowia lub samopoczucia.
Cel pracy: Celem niniejszego badania była ocena wiedzy na temat sposobu stosowania suplementów diety i leków dostępnych bez recepty wśród osób dorosłych w populacji polskiej. Szczególną uwagę poświęcono również roli farmaceuty w edukacji społeczeństwa na temat bezpiecznego i racjonalnego stosowania leków i suplementów diety.
Materiał i metody: Badanie zostało przeprowadzone z wykorzystaniem autorskiego kwestionariusza ankietowego, składającego się z 21 pytań zamkniętych i półotwartych. W badaniu przeprowadzonym w okresie od czerwca do sierpnia 2020 roku wzięło udział 209 osób: 153 kobiety i 56 mężczyzn. Osoby ankietowane były zróżnicowane zarówno pod względem wieku jak i miejsca zamieszkania oraz poziomu wykształcenia.
Wyniki: Ponad 86% respondentów deklarowało znajomość różnic między lekiem OTC a suplementem diety, jednakże tylko 51,7% z ich potrafiło poprawnie wskazać wszystkie określenia, opisujące te różnice. 59,3% ankietowanych twierdziło, że kupuje leki OTCi suplementy w aptece, zaś 22,3% dokonuje ich zakupu przez Internet. 37,3% osób badanych stosuje regularnie suplementy diety, natomiast 20,1% respondentów przyznało się do regularnego zażywania leków dostępnych bez recepty. Zaledwie 1,9% badanych stanowiły osoby, które nigdy nie stosowały leków OTC. Dla 31,7% ankietowanych kluczowa przy wyborze leku OTC lub suplementu diety jest opinia farmaceuty, zaledwie 1,5% respondentów przy tym wyborze kieruje się składem preparatu. 60,3% osób ankietowanych deklarowało, że zawsze czyta ulotkę dołączoną do opakowania leku OTC lub suplementu diety.
Wnioski: Na podstawie przeprowadzonego badania można stwierdzić, że stosowanie leków OTC i suplementów diety wśród osób należących do populacji polskiej jest powszechne. Jednocześnie, osoby zażywające tego rodzaju preparaty są często niedostatecznie poinformowane i nieświadome zagrożeń, jakie mogą wystąpić wskutek interakcji produktów leczniczych z suplementami diety oraz innymi jednocześnie stosowanymi lekami (szczególnie lekami stosowanymi przewlekle z przepisu lekarza), a nawet pożywieniem. Dlatego kluczową rolę mogą odgrywać farmaceuci, którzy posiadają

rzetelną wiedzę i odpowiednie kwalifikacje do edukacji społeczeństwa na temat stosowania leków i suplementów diety.

Słowa kluczowe: suplementy diety, leki OTC, farmaceuta, samoleczenie

1. Wstęp

1.1. Stosowanie leków OTC

Najnowsze badania naukowe wykazują zwiększenie konsumpcji w populacji światowej suplementów diety, a także leków dostępnych bez recepty (OTC, ang. *over the couter*), zwłaszcza przez osoby starsze [Masumoto, Sato, Maeno, Ichinohe, Maeno, 2018]. Ich stosowanie może mieć istotny wpływ na losy w organizmie i działanie jednocześnie stosowanych leków przepisanych przez lekarza oraz wyniki badań laboratoryjnych. Należy zatem zwrócić szczególną uwagę na stosowanie suplementów diety i produktów leczniczych przez starszych pacjentów oraz osoby z chorobami przewlekłymi [Masumoto i in., 2018; Simundic i in., 2018].

Leki OTC umożliwiają pacjentom samoleczenie łagodnych i powszechnie występujących dolegliwości przed lub bez konsultacji z lekarzem. Wszystkie leki dostępne bez recepty muszą uzyskać pozwolenie na dopuszczenie do obrotu w oparciu o naukowe dowody skuteczności i bezpieczeństwa. Jedynie takie produkty lecznicze są rejestrowane w Polsce. Suplementy diety natomiast są to preparaty stosowane w celu uzupełnienia normalnej diety osoby dorosłej. W przeciwieństwie do leków OTC nie stosuje się ich w leczeniu czy profilaktyce chorób. W Polsce preparaty te są zaliczane do środków spożywczych, dlatego ich producenci nie są zobowiązani do przedstawiania badań świadczących o ich skuteczności oraz bezpieczeństwie stosowania, jedynie przed wprowadzeniem do obrotu suplementu diety należy dokonać rejestracji lub zatwierdzenia zakładu produkującego, zgodnie z art. 61, 62, 63 ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. z 2018 r. poz. 1541 ze zm.)**.** Nie istnieją też żadne systemy monitorowania działań niepożądanych i interakcji związanych ze stosowaniem suplementów diety. Zarówno leki OTC jak i suplementy diety są powszechnie dostępne w Polsce, nie tylko w aptekach, ale też w sklepach, kioskach, stacjach benzynowych, a nawet istnieje możliwość ich zakupu przez Internet [Bochenek i in., 2016].

Stosowanie leków OTC różni się w zależności od kraju i obszaru geograficznego, gdyż zależy od systemu opieki zdrowotnej, jakości opieki medycznej, a także różnic kulturowych [Masumoto i in., 2018]. Na rynku farmaceutycznym dostępne jest blisko 100 tysięcy leków OTC i 25 tysięcy suplementów diety [Bochenek i in., 2016; Cybulski, Cybulski, Krajewska-Kulak, Orzechowska, Cwalina, 2018]. Obecnie produkty te są jednymi z najchętniej reklamowanych w telewizji i radiu, a według ostatnich badań - blisko 31% Polaków kupujących leki OTC dokonuje wyboru właśnie w oparciu o reklamę [Bochenek i in., 2016]. Wydatki pacjentów na suplementy diety w Polsce w 2014 roku wyniosły prawie 3 miliardy złotych, zaś na leki OTC - blisko 11,5 miliarda złotych – za tę kwotę zakupiono 680 milionów opakowań [Bochenek i in., 2016]. Dla porównania, według German Federal Health Reporting, samoleczenie za pomocą leków OTC w Niemczech stanowiło rynek przekraczający 5,4 miliarda euro rocznie, podczas gdy roczne wydatki na ten cel w USA

wyniosły prawie 32 miliardy dolarów [Simundic i in., 2018]. Tak duże wyniki sprzedaży świadczą o tym, iż leki OTC oraz suplementy diety są powszechnie postrzegane jako środki potrzebne, bezpieczne i niezagrażające życiu i zdrowiu pacjentów. Według wyników badań Masumoto i innych oraz Simundica i innych osoby stosujące te produkty nie posiadają wystarczającej wiedzy na temat ich wpływu na zdrowie, przemiany w organizmie, interakcje lekowe oraz często nie informują personelu medycznego o ich zażywaniu [Masumoto i in, 2018; Simundic i in., 2018]. Dlatego tak ważne jest zwiększanie świadomości pacjentów przez pracowników służby zdrowia na temat zagrożeń związanych z równoczesnym stosowaniem leków i suplementów diety [Qato, Wilder, Schumm, Gillet, Alexander, 2016].

1.2. Rola farmaceuty w stosowaniu leków dostępnych bez recepty

Pacjenci mają potencjalnie łatwy dostęp do porady farmaceutycznej. Wiele problemów zdrowotnych lub lekowych, z którymi boryka się chory, może zostać rozwiązane z pomocą farmaceuty podczas wizyty w aptece, gdyż fachowcy tam pracujący najczęściej są pierwszymi i jedynymi osobami z kręgu ochrony zdrowia, z którymi może on porozmawiać przy zakupie leku dostępnego bez recepty [Cooper, 2016]. Farmaceuci wykorzystując swoją wiedzę farmaceutyczną, udzielając ustnych i pisemnych informacji o lekach oraz wzbudzając zaufanie wśród pacjentów mogą aktywnie zapobiegać nadużywaniu lub niepoprawnemu stosowaniu leków OTC [Major i Vincze, 2010; Roussin, Bouyssi, Pouché, Lapeyre-Mestre, 2013]. Duża część pacjentów uważa, że wybór produktu jest problematyczny ze względu na rozmaitość preparatów. Częstą techniką marketingową, stosowaną przez producentów farmaceutyków jest tworzenie „marki parasolowej" [Sansgiry i Patel, 2013]. Producenci leków oferują inne produkty, o odmiennym ale pokrewnym składzie pod rozszerzeniem tej samej, ugruntowanej już marki. Rozróżnienie tych produktów i dokonanie odpowiedniego wyboru przez osobę nie posiadającą specjalistycznej wiedzy farmaceutycznej staje się trudne. W takich sytuacjach, o ile pacjent zdecydował się na zakup preparatu w aptece, farmaceuci mogą być pomocni w dokonaniu odpowiedniej decyzji.

Reklamy telewizyjne czy radiowe produktów OTC często wpływają na wybór przez pacjentów zakupu leków czy suplementów diety. Takie zjawisko może prowadzić do bezzasadnego stosowania niektórych preparatów, polipragmazji oraz występowania interakcji z innymi jednocześnie stosowanymi lekami [Covington, 2000]. Z uwagi na fakt, że reklamy koncentrują się na dobroczynnym działaniu leku i zawierają znikome informacje o przeciwwskazaniach czy działaniach niepożądanych, farmaceuci powinni udzielać informacji odnośnie wszystkich aspektów stosowania leku, a także szerzyć wiedzę na temat ich bezpieczeństwa.

W przeszłości opracowano kilka metod stosowanych przez farmaceutów w celu ograniczenia nadużywania leków dostępnych bez recepty [Major i Vincze, 2010]. Trzy najpopularniejsze metody to: brak informacji o powiązanych produktach; kwestionowanie przez farmaceutów zakupu tych produktów oraz odmowa sprzedaży [Hughes, 2003; Hughes, McElnay, Fleming, 2001]. W badaniu Romanelliego i Smitha wykazano, że 62% farmaceutów zgłosiło podjęcie pewnych działań w celu ograniczenia nadużywania leków OTC poprzez nieprezentowanie leków, odmowę sprzedaży lub prowadzenie wywiadu z pacjentem. Wywiad farmaceutyczny powinien opierać się na zadawaniu pacjentom dodatkowych pytań w chwili stwierdzenia chęci zakupu danego preparatu oraz udzielania

porady niezbędnej do uniknięcia przedawkowania, interakcji z innymi stosowanymi lekami i ograniczenia nadużywania leków [Romanelli i Smith, 2009]. Ze względu na zjawisko nadużywania leków, w szczególności pseudoefedryny, Rząd Federalny Stanów Zjednoczonych w celu monitorowania ilości pseudoefedryny, jaką dana osoba może kupić w aptece w USA, uchwalił ustawę Combat Methamphetamine Epidemic Act w 2005 roku (CMEA) [Murty i Sansgiry, 2006]. Celem ustawy było ograniczenie nielegalnego spożycia metamfetaminy, którą można masowo produkować przy użyciu powszechnie dostępnych substancji leczniczych, takich jak: efedryna i pseudoefedryna w produktach przeciwkaszlowych i przeciw przeziębieniowych, dostępnych bez recepty. CMEA ustanowiła 9 g pseudoefedryny, jako maksymalny limit zakupu na okres 30 dni [Murty i Sansgiry, 2006].

2. Materiały i metody

Badanie oceny wiedzy na temat stosowania leków OTC oraz suplementów diety przeprowadzono przy zastosowaniu metody sondażu diagnostycznego, wykorzystując technikę ankietowania, w grupie 209 osób – 153 kobiet i 56 mężczyzn. Grupa respondentów była zróżnicowana pod względem wieku, miejsca zamieszkania, a także wykształcenia. Według otrzymanych informacji 19,6% ankietowanych posiadało wykształcenie związane z medycyną.

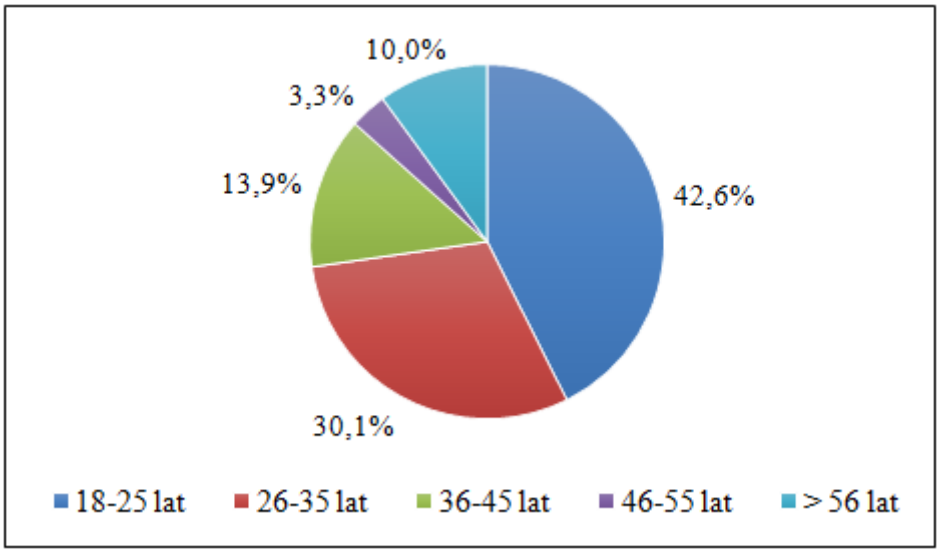
Jako narzędzie badawcze posłużył autorski kwestionariusz ankietowy, złożony z 21 pytań o charakterze zamkniętym i półotwartym. Ankieta została skonstruowana w sposób przystępny dla respondenta. Pytania miały charakter zamknięty jednokrotnego bądź wielokrotnego wyboru. Pierwszych 5 pytań dotyczyło cech społeczno-demograficznych: wieku, płci, miejsca zamieszkania oraz wykształcenia respondenta. Druga część kwestionariusza ankietowego zawierała pytania dotyczące między innymi: częstości i rodzaju stosowanych leków oraz suplementów diety, miejsca ich zakupu, czynników wpływających na wybór konkretnego produktu. Dodatkowo, w ankiecie zamieszczono pytania sprawdzające wiedzę na temat różnic pomiędzy produktem leczniczym a suplementem diety, interakcji suplementów diety z innymi lekami oraz efektu pułapowego. Ponadto, celem badania było uzyskanie informacji na temat jak często osoba ankietowana czyta ulotkę przed zastosowaniem produktu leczniczego oraz czy podczas zakupu leku w aptece oczekuje ze strony farmaceuty fachowej porady. Ankieta była całkowicie anonimowa i z powodu panującej w czasie prowadzenia badania pandemii SARS- CoV-2 została przeprowadzona internetowo w okresie od czerwca do sierpnia 2020 roku.

Wyniki przedstawiono w postaci liczb rzeczywistych oraz w procentach (odsetek udziału w badanej grupie). Obliczeń statystycznych dokonano posługując się programami Microsoft Office Excel oraz Statistica (nr 13.3). Do analizy korelacji statystycznych wykorzystano test niezależności chi kwadrat (χ^2). Za poziom istotności statystycznej przyjęto $p < 0,05$.

3. Wyniki i dyskusja

Badanie ankietowe zostało przeprowadzone wśród 209 osób dorosłych zamieszkałych na terenie Polski. Kobiety stanowiły 73,2%, zaś mężczyźni 26,8% ogółu badanych. Pod względem wieku, najliczniejszą grupę ankietowanych stanowiły osoby w przedziale od 18–25 lat, zaś najmniej liczną grupą były osoby między 46 a 55 rokiem życia. Biorąc pod

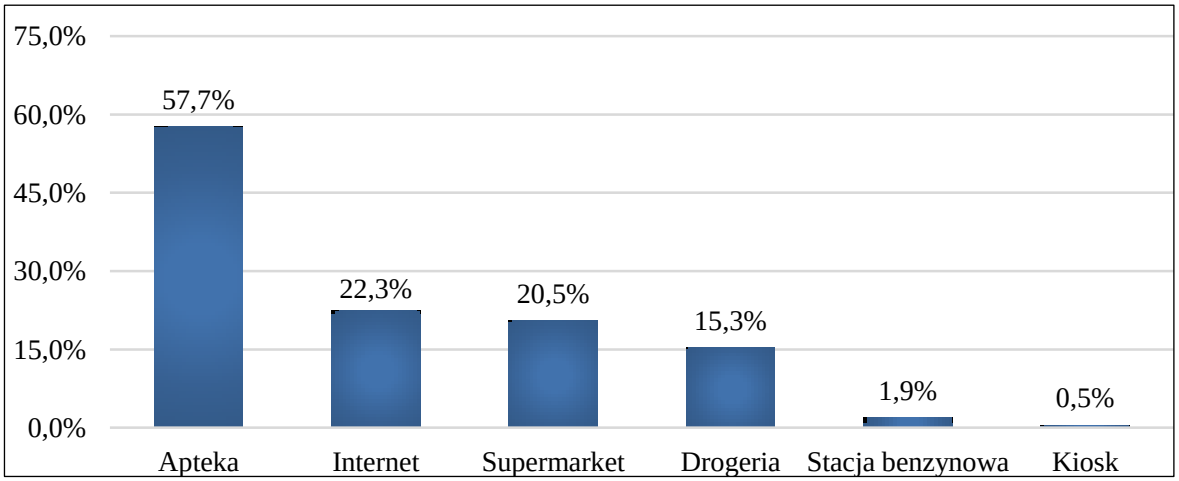
uwagę strukturę wykształcenia wśród badanych, zarówno kobiet jak i mężczyzn, najczęściej deklarowano wykształcenie wyższe, odpowiednio 47,7% i 50,0% ankietowanych.



Rycina 1. Rozkład wieku w grupie badanych osób
Źródło: badanie własne.

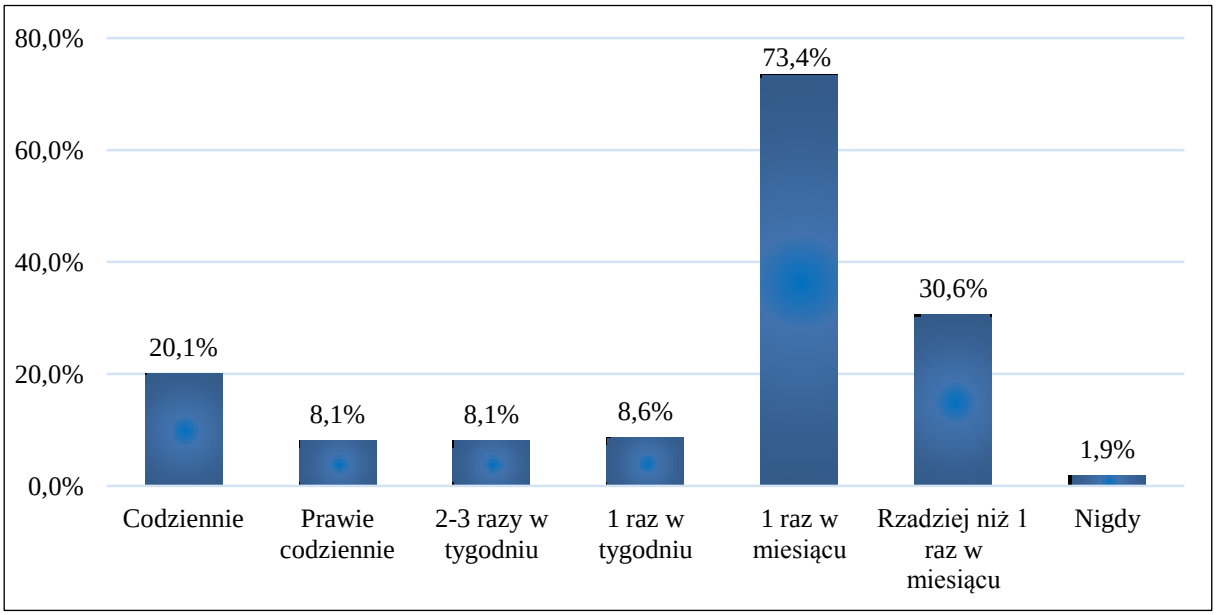
W dalszej części ankiety poproszono badanych o odpowiedź na temat różnicy pomiędzy produktem leczniczym a suplementem diety. Pomimo, że 86,1% (n=180) zadeklarowało znajomość tych różnic, w pytaniu weryfikującym – wielokrotnego wyboru, wszystkie prawidłowe odpowiedzi zaznaczyła niewiele ponad połowa deklarujących, (n=93, 51,7%). Wśród poprawnych odpowiedzi ankietowani najczęściej (n=141, 78,3%) zaznaczali stwierdzenie, iż leki OTC, w przeciwieństwie do suplementów diety, mają potwierdzoną skuteczność oraz działanie lecznicze. Na drugim miejscu znajdowało się stwierdzenie dotyczące braku udowodnionych właściwości leczniczych suplementów diety i zalecania ich stosowania tylko w uzupełnieniu diety osób zdrowych – tę odpowiedź wybrało 137 osób, co stanowiło 76,1% osób deklarujących znajomość różnic. Często wybierano również odpowiedź dotyczącą kontroli i badań leków OTC przed wprowadzeniem do obrotu i brak takich wymogów w odniesieniu do suplementów diety – tę różnicę zaznaczyło 130 osób (72,2%). Najmniej osób ankietowanych (n=32, 17,8%) posiadało wiedzę, iż dawka substancji leczniczej w suplementach diety powinna być na tyle mała aby nie wywołać efektu leczniczego.

Zdecydowana większość osób badanych zadeklarowała, że jedynym miejscem zakupu leków i suplementów diety jest apteka – 59,3% (n=124), zaś drugim okazał się Internet (22,3%).



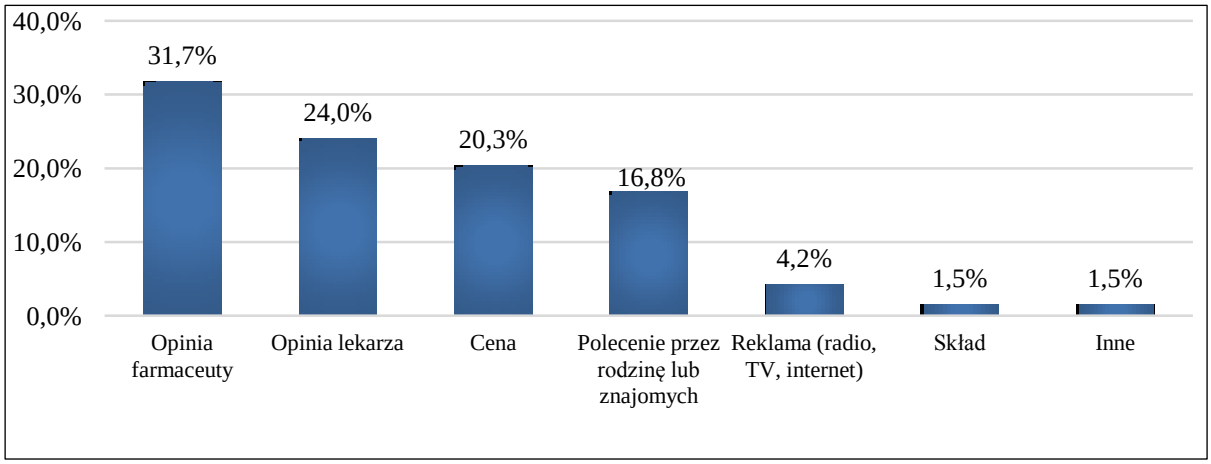
Rycina 2. Miejsca zakupu przez osoby badane leków i suplementów diety
Źródło: badanie własne.

37,3% respondentów zadeklarowało, że suplementy diety stosuje regularnie, zaś leki dostępne bez recepty codzienne zażywa 20,1% ankietowanych. Analiza statystyczna wykazała wpływ stopnia wykształcenia na częstość stosowania zarówno suplementów diety, jak i leków OTC (odpowiednio $\chi2=12,5644$ i $p=0,0136$ oraz $\chi2=148,8143$ i $p<0,0001$). Dodatkowo, zaobserwowano również, że kobiety częściej stosowały wymieniane grupy produktów niż mężczyźni ($\chi2=26,8987$ i $p=0,0128$). Obserwacje te są zgodne z wynikami badań opublikowanych przez Masumoto i wsp. [2018]. Z kolei, badania przeprowadzone w 18 europejskich krajach przez Simundica i wsp. [2018] również potwierdzają, że kobiety częściej niż mężczyźni deklarują regularne stosowanie suplementów diety i leków OTC. Odsetek osób w badaniu własnym, które nigdy nie stosują leków OTC, wyniósł zaledwie 1,9%.



Rycina 3. Częstość stosowania leków dostępnych bez recepty w grupie osób badanych
Źródło: badanie własne.

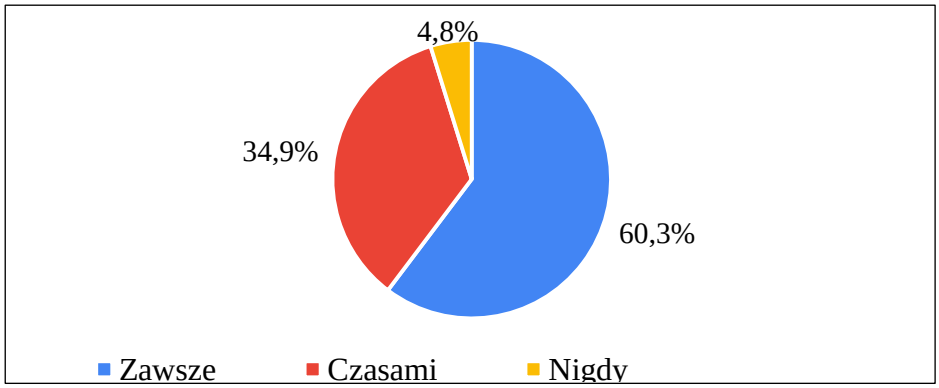
Osoby badane zadeklarowały, że najczęściej na zakup leku OTC lub suplementu diety wpływa opinia farmaceuty – 31,7%, zaś w 24,0% o wyborze decyduje opinia lekarza. Następnymi decydującym czynnikami są: cena preparatu (20,3%) oraz polecenie przez rodzinę lub znajomych (16,8%). Skład preparatu ma wpływ na zakup tylko u 1,5% badanych. Również w badaniach przeprowadzonych przez Cybulskiego i wsp. [2018] zanotowano, że dla 47% badanych opinia farmaceuty była kluczowa przy wyborze leku dostępnego bez recepty. Ponadto w badaniu własnym, zaobserwowano, iż u osób z wykształceniem wyższym częściej o zakupie danego preparatu decydowała opinia farmaceuty lub lekarza (χ^2=260,6669 p=0,0014).



Rycina 4. Czynniki wpływające na zakup leków OTC lub suplementów diety u osób ankietowanych

Źródło: badanie własne.

W przedstawionym badaniu własnym na podstawie niniejszej ankiety ocenie poddana została deklaracja respondentów na temat częstości korzystania z ulotki przylekowej dołączonej do opakowania. Ponad 60% badanych deklarowało, że zawsze czyta załączoną ulotkę przed pierwszym zastosowaniem nowego preparatu leczniczego. Co trzeci ankietowany tylko czasami czerpie informację z treści informacyjnej, a prawie 5% respondentów nigdy nie wykonuje tej czynności. Na podstawie analizy danych statystycznych wykazano zależność pomiędzy płcią, a częstością czytania ulotki – częściej odpowiedź twierdzącą deklarowały kobiety (χ^2=18,3641 i p=0,0001).



Rycina 5. Czytanie treści ulotki dołączonej do opakowania leku OTC przez osoby badane

Źródło: badanie własne.

U respondentów oceniono także wiedzę na temat istnienia „efektu pułapowego" w przypadku stosowania niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Zadano ankietowanym pytanie zamknięte „Czy im większa dawka leku przeciwbólowego tym silniejsze jego działanie i większa skuteczność?". Za prawidłową odpowiedź uznaje się, iż leki przeciwbólowe zwiększają swoje działanie przy zwiększeniu dawki jednak do osiągnięcia pewnego pułapu. Po przekroczeniu określonej dawki nie zwiększa się efekt leczniczy, natomiast wzrasta ryzyko wystąpienia niepożądanych działań. Prawie 70% osób odpowiedziało poprawnie, jednak należy zauważyć, że 13,9% badanych jest przekonanych, iż każdorazowe zwiększenie dawki powoduje zwiększenie efektu leczniczego. Wynik ten wzbudza niepokój, gdyż niedostateczna wiedza w tym zakresie zwiększa ryzyko przedawkowania leku, powodując zwiększenie częstości występowania niepożądanych działań u tych osób. Ponadto, co piąty ankietowany nie wie, iż stosowanie leków dostępnych bez recepty (OTC) lub suplementów diety może osłabić lub wzmocnić działanie innych stosowanych leków.

Sprawdzono również doświadczenia respondentów, związanie z zakupem leków dostępnych bez recepty w aptekach. Zapytano w ankiecie czy pacjent podczas zakupu preparatu został poinformowany przez personel apteki o sposobie stosowania danego preparatu oraz jego dawkowaniu. Według ankietowanych tylko w 14,8% przypadkach pacjent zawsze opuszcza aptekę z tą informacją, przekazaną przez personel fachowy apteki, 58,9% czasami, a 26,4% ankietowanym nigdy nie udzielono takowej porady. Ponad 90% osób z grupy badanej deklarowało chęć otrzymania od farmaceuty każdorazowo informacji o sposobie stosowania, dawkowaniu oraz możliwych niepożądanych działaniach.

4. Podsumowanie

W prezentowanej pracy wykazano, że odsetek osób, które nigdy nie stosowały leków OTC wyniósł zaledwie 1,9%, z kolei – ponad 98% ankietowanych potwierdziło, iż korzystało z leków dostępnych bez recepty. Faktem jest coraz większy wpływ reklamy na decyzje związane z zakupem i przyjmowaniem leków OTC i suplementów diety.

Więcej niż 59% osób badanych zadeklarowało aptekę, jako jedyne miejsce zakupu leków i suplementów diety. Drugim miejscem wskazanym przez respondentów był Internet, co dowodzi, że w dzisiejszych czasach pacjenci coraz mniej odczuwają potrzebę kontaktu

i porady farmaceutów. Analiza statystyczna wykazała zależność pomiędzy wykształceniem wyższym, a częstością stosowania leków dostępnych bez recepty oraz suplementów diety. Podobnie, jak kobiety, które zdecydowanie częściej stosują wyżej wymienione grupy produktów niż mężczyźni. Należy jednak nadmienić, że to właśnie kobiety zdecydowanie częściej czytają ulotki dołączone do opakowaniai czerpią z nich informacje. Niepokój wzbudza fakt, iż 13,9% badanych nie posiada wiedzy na temat możliwości przedawkowania leku i jest przekonana, że każdorazowe zwiększenie dawki powoduje wzmocnienie efektu leczniczego. Ponadto, co piąty ankietowany nie wie, iż stosowanie leków dostępnych bez recepty (OTC) lub suplementów diety może osłabić lub wzmocnić działanie innych stosowanych leków.

Poważnym problemem jest fakt braku informacji przekazywanej lekarzowi przez pacjentów o stosowanych lekach OTC i suplementach diety. Chorzy często równocześnie stosują farmakoterapię z przepisu lekarza oraz samoleczenie. Mniej niż 15% ankietowanych uzyskuje informację o preparatach OTC i suplementach diety w aptece, jednak ponad 90% zadeklarowało chęć otrzymania takiej wiedzy od fachowego personelu apteki podczas wydawania preparatu leczniczego lub suplementu. Brak inicjatywy farmaceutów w zakresie monitorowania farmakoterapii leków dostępnych bez recepty u pacjentów może prowadzić do niebezpiecznych powikłań. Farmaceuci są zwykle przepracowani, a ciągłe i stresujące przetwarzanie recept również ogranicza potencjalne możliwości zachowania nadzoru nad bezpieczeństwem farmakoterapii. Ponadto, wymogi prawne związane z dystrybucją leków nie nadążają za potencjalnymi nadużyciami, a przepisy dotyczące wykonywania zawodu farmaceuty nie zostały zrewidowane lub dostosowane do potrzeb pacjentów oraz farmaceutów [Sansgiry, Bhansali, Bapat, Xu, 2017].

Istnieje konieczność prowadzenia na szeroką skalę edukacji zdrowotnej na temat właściwego stosowania preparatów medycznych wydawanych bez recepty oraz zagrożeń związanych z ich przyjmowaniem. Farmaceuci z uwagi na swoje wykształcenie oraz wiedzę powinni każdorazowo przy wydawaniu leku lub suplementu diety edukować pacjenta oraz weryfikować zasadność stosowania wydawanych leków OTC.

Bibliografia:

1. Bochenek T. i in., (2016). Over-the-counter medicines and dietary supplements consumption among academic youth in Poland. Expert Rev. Pharmacoecon. Outcomes Res., 16(2).
2. Cooper R. (2016).‘I can’t be an addict. I am. ’Over-the-counter medicine abuse: a qualitative study. BMJ Open. 3(6).
3. Covington T. (2000). Self-care and nonprescription pharmacotherapy. Am J Pharm Association. 3–14.
4. Cybulski M., Cybulski L., Krajewska-Kulak E., Orzechowska M., Cwalina U. (2018). Preferences and attitudes of older adults of Bialystok, Poland toward the use of over-the-counter drugs. Clin. Interv. Aging, 13, 623–632.
5. Hughes C.M. (2003). Monitoring self-medication. Expert Opin Drug Saf., 2(1), 1–5.
6. Hughes C.M., McElnay J.C., Fleming G.F. (2001). Benefits and risks of self medication. Drug Saf., 24(14), 1027–1037.

7. Major C., Vincze Z. (2010). Consumer habits and interests regarding nonprescription medications in Hungary. Fam Pract., 27(3), 333–338.
8. Masumoto S., Sato M., Maeno T., Ichinohe Y., Maeno T. (2018). Factors associated with the use of dietary supplements and over-the-counter medications in Japanese elderly patients. BMC Fam. Pract., 19.
9. Murty S., Sansgiry S.S. (2006). Pseudoephedrine laws in the US – are we doing enough? Ann Pharmacother.,40(6), 1213–1214.
10. Romanelli F., Smith K.M. (2009). Dextromethorphan abuse: clinical effects and management. J Am Pharm Assoc (2003), 49(2), 20–25.
11. Roussin A., Bouyssi A., Pouché L., Lapeyre-Mestre M. (2013). Misuse and dependence on non-prescription codeine analgesics or sedative H1 antihistamines by adults: a cross sectional investigation in France. PLoS One. 8(10).
12. Sansgiry S., Bhansali A., Bapat S., Xu Q. (2017). Abuse of over-the-counter medicines: a pharmacist's perspective. Integr Pharm Res Pract., 6, 1-6.
13. Sansgiry S.S., Patel H.K. (2013). Nonprescription Drugs. In: Swarbrick J, editor. Encyclopedia of Pharmaceutical Science and Technology. Fourth Edition. Boca Raton, FL: CRC Press.
14. Simundic A.M. i in., (2018). Patient's knowledge and awareness about the effect of the over-the-counter (OTC) drugs and dietary supplements on laboratory test results: a survey in 18 European countries. Clin. Chem. Lab. Med. CCLM, 57(2), 183–194.
15. Qato D.M., Wilder J., Schumm L.P., Gillet V., Alexander G.C. (2016). Changes in Prescription and Over-the-Counter Medication and Dietary Supplement Use Among Older Adults in the United States, 2005 vs 2011. JAMA Intern. Med., 176(4), 473–482.

3. CUKRZYCA – CO WARTO WIEDZIEĆ ?

Aleksandra Maciejczyk
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Wydział Biologii i Biotechnologii
Instytut Nauk Biologicznych
ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin
Email: olamaciejczyk77@gmail.com

Magda Madoń
Uniwersytet Rzeszowski
Kolegium Nauk Medycznych
al. Kopisto 2A, 35-959 Rzeszów

1. Wstęp

Według definicji Światowej Organizacji Zdrowia cukrzycę określamy jako grupę chorób metabolicznych, cechującymi się podwyższonym poziomem glukozy we krwi (hiperglikemią) spowodowaną defektem produkcji lub działania insuliny wydzielanej przez komórki β trzustki. [Wender-Ożegowska i in., 2011]

Insulina jest hormonem anabolicznym. Jej nieaktywnym prekursorem jest proinsulina, składająca się z dwóch łańcuchów A i B połączonych peptydem C. Magazynowana jest w pęcherzykach aparatu Golgiego komórek β trzustki. Powoduje odkładnie glikogenu w mięśniach szkieletowych i wątrobie. [Usarek i Brył, 2012]

Przewlekła hiperglikemia prowadzi do uszkodzenia i dysfunkcji wielu narządów, w szczególności układu krążenia, nerek, oczu, układu nerwowego. [American Diabetes Association, 2013]

Głównym bodźcem stymulującym produkcję insuliny jest poposiłkowy wzrost glikemii i stężenia aminokwasów. Tkankami docelowymi jej działania są hepatocyty, miocyty i adipocyty. W wątrobie insulina stymuluje glikogenezę oraz hamuje glikogenolizę i glukoneogenezę. Prowadzi do powstawania kwasów tłuszczowych, pobudza lipogenezę i syntezę VLDL. W tkance tłuszczowej nasila lipogenezę i hamuje lipolizę. W mięśniach ułatwia transport glukozy do komórki, stymuluje syntezę glikogenu i białek, pobudza oksydację kwasów tłuszczowych. Insulina jest również czynnikiem mitogennym, aktywuje proliferację oraz hamuje apoptozę komórek. [Dandona, Aljada, Dhindsa, Garg, 2003; Matulewicz i Karczewska-Kupczewska, 2016]

Niedobór insuliny prowadzi do zaburzeń metabolicznych typu katabolicznego obejmujące gospodarkę węglowodanową. Bezpośrednio wpływa na zahamowanie glikolizy, zwiększoną glikogenolizę, glukoneogenezę, zaburzenia syntezy tłuszczów i białek (zwiększoną lipolizę i ketogenezę). [Matulewicz i Karczewska-Kupczewska, 2016]

2. Epidemiologia cukrzycy

Według Światowej Organizacji Zdrowia liczba osób chorych na cukrzycę na świecie, na przełomie kilku dziesięcioleci wzrosła z 108 milionów chorych (w 1980 roku) do 422 milionów (w 2014 roku). [WHO, 2016]

Według danych z NCD Risk Factor Collaboration, w Polsce w latach 1980–2014 liczba osób chorych na cukrzycę stale wzrastała. W 2014 roku zanotowano 2,97 mln dorosłych chorujących na cukrzycę, z czego około 90% z nich cierpi na cukrzycę typu 2. Spośród 44 krajów europejskich Polska zajmuje 13. miejsce pod względem największego odsetka dorosłych osób z cukrzycą wśród mężczyzn oraz na 15. wśród kobiet. [NCD Risk Factor Collaboration and others, 2016]

Zachorowalność stale rośnie i ocenia się, że w 2035 roku liczba zachorowań na cukrzycę na świecie będzie wynosiła 592 miliony. [Zachorska-Markiewicz i in., 2019] Ma to silny związek ze wzrostu liczby osób otyłych, zmniejszenia aktywności fizycznej i ich interakcji ze zmianami zachodzącymi w układzie demograficznym. [OECD and European Union, 2018]

Zachorowalność wzrasta szybciej w krajach o niskich i średnich dochodach, niż w krajach o wysokich dochodach przeliczając na osobę. [Emerging Risk Factors Collaboration and others, 2010]

Z powodu powikłań na cukrzycę w Polsce w ciągu roku umiera 30 tysięcy osób. Choroba ta przyczynia się do poważnych powikłań doprowadzających do niepełnosprawności. W ciągu roku z powodu powikłań stopy cukrzycowej wykonywanych jest około 14 tysięcy amputacji. 75% zgonów spowodowanych jest przez powikłania sercowo-naczyniowe. [Zachorska-Markiewicz i in., 2019; Janczak, 2013]

3. Klasyfikacja cukrzycy

Według Światowej Organizacji Zdrowia i American Diabetes Association cukrzycę możemy podzielić na cztery główne typy: cukrzyca typu 1, zwana także cukrzycą młodzieńczą lub insulinozależną, cukrzyca typu 2 (najczęściej występująca postać choroby, stanowi aż 80% przypadków). Kolejną kategorię stanowią tzw. „inne specyficzne typy cukrzycy" (*other specific types*), są to stany i choroby, które mogą wywołać cukrzycę. Ostatnim typem jest cukrzyca ciężarnych, która pojawia się po raz pierwszy w ciąży i ustępuje po jej zakończeniu. [Skupień i Małecki, 2007]

Cukrzyca typu 1 jest chorobą autoimmunologiczną o wieloczynnikowym podłożu. Występuje u mniej niż 10% chorych. Najczęściej rozpoznawana jest u dzieci i młodzieży. Spowodowana jest bezwzględnym niedoborem insuliny wynikająca ze zniszczenia komórek β wysp Langerhansa trzustki. Insulina jako jedyna wytwarzana jest przez te komórki. [Petersmann i in., 2019]

Do wystąpienia tego typu choroby predysponują haplotypy układu zgodności tkankowej HLA (HLA-DR3, -DR4 i -DP, DQ2b). U osób podatnych genetycznie wykazano wiele czynników wyzwalających rozwój choroby, mogą być to na przykład zakażenia wirusowe- enterowirusy, wirusy Coxackie B6, wirus różyczki, toksyny czy związki azotowe dodawana do żywności. [Fowler, 2010]

Bez względu na mechanizm inicjujący, to autoimmunologiczna destrukcja komórek β trzustki powoduje stopniową utratę zdolności wydzielania insuliny. Nacieki limfocytów,

makrofagów i uwalniane przez nie cytokiny prowadzą do stanu zapalnego powodując niszczenie wysp trzustkowych. W układzie krążenia pojawiają się autoprzeciwciała przeciwko insulinie (IAA), niespecyficzne przeciwciała przeciwwyspowe (ICA), autoprzeciwciała przeciwko dekarboksylazie kwasu glutaminowego (GAD) i autoprzeciwciała przeciwko fosfatazy tyrozynowej IA-2 i IA-2β. Ich obecność stwierdza się u 77% chorych. Kiedy zniszczonych zostanie około 80% komórek β, u pacjentów pojawiają się pierwsze kliniczne objawy. [Zachorska-Markiewicz i in., 2019]

Szczególną formą cukrzycy autoimmunologicznej jest **LADA** (autoimmunologiczna cukrzyca dorosłych o późnym początku, z ang. *latent autoimmune diabetes in adults*). Dotyczy głównie osób w wieku 30-50 lat. Nie jest powiązana z otyłością, często z dodatnim wywiadem w kierunku chorób o podłożu autoimmunologicznym. Często błędnie rozpoznawana jako cukrzyca typu 2, ale w tym typie obecne są przeciwciał przeciwko antygenom wysp trzustkowych, głównie GAD. [Foltyn, 2008]

Występuje również postać cukrzycy typu 1 o nieznanej etiologii, postać idiopatyczna. Charakteryzuje się epizodami kwasicy ketonowej oraz insulinopenią między epizodami. Pojawia się u osób pochodzenia afrykańskiego i azjatyckiego. Nie ma tu dowodów na autoimmunizację i nie jest związana z genami zgodności tkankowej. Zwykle jest dziedziczona. [American Diabetes Association, 2013]

Cukrzyca typu 2, zwana insulinoniezależną, występuje głównie u dorosłych, chociaż w ostatnich latach zauważany jest wzrost zachorowań wśród młodzieży. W chorobie tej dominują dwa główne mechanizmy: insulinooporność (czyli obniżona wrażliwość tkanek obwodowych na działanie insuliny) oraz upośledzenie wydzielania insuliny. Insulinooporność prowadzi do wyczerpania się funkcji wysp trzustki. Początkowo pojawia się względny, a później bezwzględny niedobór insuliny. [Zachorska-Markiewicz i in., 2019]

Może być uwarunkowana przez czynniki genetycznie (dziedzicznie wielogenowe), ale przede wszystkim przez czynniki środowiskowe (otyłość, mała aktywność fizyczna). W 80% związana jest z otyłością, szczególnie brzuszną. Ryzyko wystąpienia choroby rośnie wraz ze wzrostem wskaźnika BMI oraz obwodu talii. Nadwyżka wolnych kwasów tłuszczowych przez tkankę tłuszczową trzewną powoduje wzrost oksydacji tłuszczów w wątrobie i mięśniach, co spowalnia metabolizm glukozy poprzez spadek aktywności heksokinazy. „Lipotoksyczność" ta doprowadza do kompensacyjnego wydzielania insuliny i może doprowadzić do stopniowego wyczerpania się ich zapasów i załamania metabolizmu glukozy. [Szczeklik i Gajewski, 2019]

Cukrzyca MODY (z ang. *maturity onset diabetes of the young*), czyli cukrzyca typu 2 występująca u młodych osób, pojawi się zwykle między 15 a 35 rokiem życia. Charakteryzuje się upośledzonym wydzielaniem insuliny, jest dziedziczona w sposób autosomalny dominujący. Mutacja chromosomalna może lokalizować się na różnych chromosomach. Najczęstsza postać związana jest z mutacjami na chromosomie 12 (jądrowy czynnik hepatocytów HNF-1α), odpowiada za około 70% przypadków. Druga co do częstości jest mutacja na chromosomie 7p w genie glukokinazy (GCK), która pełni funkcję „czujnika glukozy" dla komórek β trzustki. Chorzy z defektem teko genu mają ten czujnik przestawiony na wyższy poziom, co powoduje wzrost produkcji insuliny, w momencie wysokiego poziomu glukozy we krwi. [Szczeklik i Gajewski, 2019; American Diabetes Association, 2013]

Istnieje także klinicznie insulinoniezależna cukrzyca o charakterze monogenowym, ale cechuje się odmiennym sposobem dziedziczenia, tzw. cukrzyca mitochondrialna. Wiąże się z mutacjami DNA mitochondrialnego i dziedziczy się wyłącznie w sposób matczyny. Najczęstszą przyczynę choroby jest mutacja punktowa w pozycji 3243 w obrębie genu dla tRNA leucyny. Charakteryzuje się najczęściej łagodnym początkiem, ujawniającym się w około 40 roku życia. [Skupień i Małecki, 2007]

W kategorii określanej jako **„inne specyficzne typy cukrzycy”** znajdują się takie formy choroby, które nie odpowiadają ani typowi 1, ani typowi 2 cukrzycy. Stanowią poniżej 5% chorych na cukrzycę. Może być spowodowana w wyniku uszkodzenia miąższu trzustki: urazy, zapalenia, nowotwory. Do rozwoju cukrzycy mogą doprowadzić defekty genetyczne komórek β, genetyczne dysfunkcje receptora insuliny, choroby zewnątrzwydzielniczej części trzustki: mukowiscydoza, nowotwory, hemochromatoza. Do innych zespołów o podłożu genetycznym należą między innymi zespół Downa, zespół Klinefeltera, zespół Turnera, zespół Padera-Willego, pląsawica Huntingtona czy porfiria.

Cukrzyca może być skutkiem zaburzeń endokrynologicznych wynikających z wydzielaniem nadmiaru hormonów działających w sposób antagonistyczny w stosunku do insuliny. Do takich chorób zaliczamy zespół Cushinga, akromegalia, nadczynność tarczycy, pheochromocytoma, glukagonoma.

Możemy wyróżnić również cukrzyce związane z zakażeniami (różyczki wrodzonej, cytomegalii), rzadkie zespoły o podłożu autoimmunologicznym.

W tej grupie znajdują się również stany hiperglikemii wywołane przez leki, na przykład glikokortykosteroidy, tiazdydy, hormony tarczycy czy w przebiegu zatruć. [Skupień i Małecki, 2007]

Cukrzycę ciążową (GDM, z ang. *Gestational diabetes mellitus*) definiujemy, jako dowolny stopień nietolerancji glukozy, która wystąpiła lub została wykryta w czasie ciąży. [American Diabetes Association, 2006]

Jest najczęściej występującym powikłaniem metabolicznym ciąży. Wzrost zapadalności związany jest z coraz częściej występującą nadwagą lub otyłością, późnym wiekiem zachodzenia w ciążę, niską aktywnością fizyczną czy nadciśnieniem tętniczym. [Cypryk, 2016]

Przyczyną cukrzycy ciężarnych jest fizjologiczne nasilenie insulinooporności, wywołane wzrostem hormonów ciążowych (progesteronu, estrogenu, laktogenu łożyskowego) lub zaburzenia wydzielania insuliny. Przejawia się głównie w 3 trymestrze, gdy hormony te działają najsilniej i ustępuje po porodzie. U 70% kobiet, u których wystąpiła cukrzyca ciężarnych w ciągu 10 lat po ciąży rozwija się cukrzyca typu 2. [Fowler, 2010]

4. Objawy

Zdiagnozowanie cukrzycy typu 1 w okresie dziecięcym i młodzieńczym nie jest kłopotliwe. W przypadku, gdy glikemia przygodna wynosi powyżej 200 mg% oraz obecne są objawy kliniczne takie jak: wzmożone pragnienie, polyphagia, zwiększona ilość oddawanego moczu, gwałtowna utrata masy ciała, osłabienie, stałe uczucie zmęczenia, niechęć do wysiłku, pogorszenie koncentracji, zaburzenia widzenia, nudności, wymioty i kwasica ketonowa. [Myśliwiec, 2007]

Charakterystyczne jest gwałtowne nasilenie się objawów w ciągu kilku dni, a u małych dzieci i niemowląt nawet w ciągu doby. Podejrzenie występowania choroby mogą sugerować także zmiany skórne na przykład suchość skóry, zajady, łamliwość paznokci, zmiany zapalne narządów płciowych. [Korzeniowska i Jabłecka, 2009]

Wystąpienie kwasicy ketonowej należy do stanów zagrażających życiu i może występować także w przebiegu cukrzycy typu 2, ale znacznie rzadziej. Jest to zaburzenie równowagi kwasowo-zasadowej organizmu i zaburzenia przemiany węglowodanowej, tłuszczowej i białkowej, wynikającej z gwałtownego niedoboru insuliny. [Sieradzki i Kozek, 2002]

W kwasicy ketonowej występują objawy takie jak polidypsja, poliuria, objawy odwodnienia (suchość skóry, suchość śluzówki jamy ustnej i języka), nudności, wymioty, ból brzucha. Ponadto obserwuje się zaburzenia oddychania (oddech Kussmaula), zapach acetonu z ust, zaburzenia świadomości i śpiączka. [Górska-Ciebiada, Barylski i Ciebiada, 2011; Kearney i Dang, 2007]

Rozwój cukrzycy typu 2 jest postępujący, a wystąpienie choroby przez wiele lat może poprzedzać stan przedcukrzycowy. Ten typ przez długi okres może nie dawać klasycznych objawów, do których zaliczamy wzmożone pragnienie, częstomocz, zmęczenie i złe samopoczucie, zaburzenia widzenia, skłonność do zmian ropnych na skórze. [Korzeniowska i Jabłecka, 2009]

5. Powikłania

Do ostrych powikłań cukrzycy należą śpiączki cukrzycowe: hipoglikemiczna, ketonowa, hiperosmolarna czy mleczanowa.

Hipoglikemia to stężenie glukozy we krwi wynoszące <3 mmol/l (54 mg/dl) i może występować w obu typach cukrzycy. Przyczyną jej występowania może być przedawkowanie insuliny, nadmierny wysiłek fizyczny przy nieodpowiednim dostarczeniu węglowodanów. Objawia się uczuciem głodu, omdleniami, bólem głowy, nietypowym zachowaniem, tachykardią, poceniem się, drżeniem, lękiem i śpiączką. [Zachorska-Markiewicz i in., 2019]

W przebiegu cukrzycy może dojść także do śpiączki hiperosmolarnej wywołanej przez wysoką hiperglikemię, odwodnienie, zwiększoną osmolalnością osocza i zwykle przednerkową niewydolność nerek. Pomimo bardzo dużej glikemii nie stwierdza się rozwoju kwasicy ketonowej. Rozpoznawana jest najczęściej u pacjentów w starszym wieku, głównie chorych na cukrzycę typu 2 w przypadku jej opóźnionego rozpoznania lub nieodpowiedniego leczenia. Do czynników predysponujących możemy zaliczyć zakażenia, stosowanie leków moczopędnych i psychotropowych jak również pogorszenie funkcji nerek, nadmiar słodkich napojów, upojenia alkoholowe. [Sieradzki i Płaczkiewicz-Jankowska, 2018]

Śpiączka mleczanowa występuję rzadko, ale przebiega ciężko. Związana jest z wytwarzaniem kwasu mlekowego. Najczęstszą przyczyną jej występowania jest nadużycie alkoholu przez osobę chorą na cukrzycę leczoną metforminą. [Zachorska-Markiewicz i in., 2019]

Powikłania długotrwałej cukrzycy prowadzą do zaburzeń wielu narządów. Związane są ze zmianami w naczyniach krwionośnych włosowatych, drobnych tętniczkach i żyłach

(mikroangiopatie). Charakterystyczne są zmiany miażdżycowe w średnich i dużych naczyniach (makroangiopatie), wzrost podatności na zakażenia bakteryjne i grzybicze.

Makroangiopatia cukrzycowa obejmuje zmiany w tętnicach wieńcowych, odpowiadających za ukrwienie serca, stąd też ryzyko wystąpienia chorób wieńcowych (zawał serca, niewydolności serca i dławica piersiowa) jest 2 razy większe, a rokowania w zawale 2 razy gorsze niż w populacji ogólnej. Miażdżyca naczyń mózgowych objawia się zespołami neurologicznymi wynikającymi z zaburzeń ukrwienia mózgu. Mogą wystąpić niedowłady lub udary mózgu. Choroby naczyń obwodowych objawia się bólem nóg w czasie wysiłku (chromanie przystankowe), a w przypadku nasilonych zmian miażdżycowych może doprowadzić do infekcji, owrzodzenia i destrukcji tkanek stopy z neuropatią. [Jankowska, Krystoń-Serafin, Krajewska-Kułak i Popławska, 2007]

Wśród mikroangiopatii możemy wyróżnić retinopatię, nefropatię i neuropatię.

Retinopatia stanowi jedno z najcięższych powikłań cukrzycy. W jej przebiegu dochodzi do uszkodzenia mikrokrążenia siatkówki, co uruchamia łańcuch dalszych zaburzeń i zmian w dnie oka. Prowadzi do stopniowego pogorszenia ostrości widzenia, a w konsekwencji do utraty wzroku. [Jewusiak-Rogulska i Kocięcki, 2013]

W przebiegu nefropatii cukrzycowej możemy wyróżnić kilka etapów, w pierwszej z nich występuje mikroalbuminuria (wydalanie 30-300mg/24h albumin z moczem), następnie etap makroalbuminurii (>300mg/24h). Dalsze pogarszanie się czynności nerek może prowadzić do niewydolności nerek. Zmiany w nerkach obejmują między innymi: ogniskowe stwardnienie kłębuszków nerkowych, stwardnienie tętnic i tętniczek nerkowych, martwicę brodawek nerkowych. W procesie uszkodzenia nerek u chorych na cukrzycę istotną rolę odgrywają także predyspozycje genetyczne, nadciśnienie tętnicze czy palenie papierosów. [Jewusiak-Rogulska i Kocięcki, 2013)

Neuropatia cukrzycowa wynika z niedokrwienia i zmian metabolicznych powodujące demielinizację nerwów. Odpowiadają za silne dolegliwości bólowe pogarszające jakość życia chorych. Wyróżniamy neuropatię zajmującą większość włókien nerwowych. Ta postać występuje najczęściej i dotyczy głównie obwodowych części kończyn. Do innej grupy należą mononeuropatie- izolowane porażenie nerwu obwodowego lub czaszkowego. [Witek, 2009]

Podczas cukrzycy u ciężarnych glukoza przenika przez barierę łożyskową na zasadzie dyfuzji ułatwionej, pobudzając przerost wysp trzustkowych, co prowadzi do większej produkcji anabolicznej insuliny. Skutkiem tego jest przerost tkanki tłuszczowej, mięśniowej (także mięśnia sercowego), wątroby. Makrosomia płodu, określana jako nadmierna masa płodu w stosunku do wieku płodowego, kiedy masa urodzeniowa przekracza 4000-4500g (inne kryterium to masa przekraczająca 90. centyl odpowiedniego dla danego wieku i płci). [Cypryk, 2016]

W grupie dzieci z nadmierną urodzeniową masą ciała dochodzi do wielu zaburzeń metabolicznych. Najczęściej jest to hipoglikemia oraz zwiększone ryzyko rozwoju chorób w tym otyłości, cukrzycy typu 2 czy chorób układu krążenia. [Wender-Ożegowska i in., 2011]

U noworodków matek z cukrzycą częściej stwierdza się: wady wrodzone (m.in. cewy nerwowej, kardiomiopatie), urazy okołoporodowe, zaburzenia oddychania, hiperbilirubinemia, zaburzenia metaboliczne, obumarcia wewnątrzmaciczne. U ciężarnych

natomiast częściej stwierdza się nadciśnienie indukowane ciążą, rzucawkę. Takie porody najczęściej zostają rozwiązane poprzez cesarskie cięcie. [Pawlik i Radziszewska, 2015]

6. Diagnostyka

Podstawowym badaniem wykonywanym w celu diagnostyki cukrzycowej jest oznaczenie stężenie glukozy we krwi. Jest ono również powszechne w przewlekłym leczeniu diabetologicznym, w celu stałej kontroli i oceny skuteczności podjętej farmakoterapii. Pomiaru stężenia glukozy można dokonywać z krwi pełnej żylnej, z osocza krwi żylnej lub z krwi włośniczkowej. Rodzaje badań jakie możemy wykonać to glikemia na czczo, przygodna i po posiłkowa. Wykonywany jest również test doustnego obciążenia 75g glukozy. Interpretacja najczęściej wykonywanego badania poziomu glukozy na czczo wygląda następująco:

- <100 mg/dl (5,6 mml/l) - prawidłowa glikemia
- 100-125 mg/dl (5,6-6,9 mmol/l) - nieprawidłowa glikemia
- >126 mg/dl (>7,0 mmol/l) - cukrzyca

W przypadku testu doustnego obciążenia 75g glukozy:

- <140 mg/dl (7,8 mmol/l) - wynik prawidłowy
- >140–200 mg/dl (7,8–11,1 mmol/l) – wynik nieprawidłowy

[Korzeniowska i Jabłecka, 2009]

7. Leczenie

Celem leczenia osób chorych na cukrzycę jest poprawa jakości życia pacjenta i zapobieganie ewentualnym późniejszym powikłaniom. Pierwszym z kroków jakie należy wykonać w celu zahamowania rozwoju choroby jest modyfikacja dotychczasowego stylu życia. Należy skupić się na wdrożeniu zasad zdrowego odżywiania a do codziennej rutyny wprowadzić wysiłek fizyczny. Należy podkreślić, iż wysiłek ten aby miał charakter leczniczy powinien być umiarkowany ale systematyczny. W przypadku podejrzenia cukrzycy bardzo ważna jest systematyczna kontrola lekarska. [Michael J. Fowler, 2010]

Należy podkreślić, że wspomniane zmiany mogą przynieść efekt terapeutyczny jedynie w przypadku cukrzycy typu 2. Leczenie cukrzycy typu 1 bezwzględnie wymaga rozpoczęcia podawania insuliny, ze względu na całkowity brak tego hormonu. Najczęściej jest ona pozyskiwana na drodze rekombinacji DNA, aby jej budowę dopasować dokładnie do insuliny ludzkiej. Najczęściej stosowane są analogowe preparaty insuliny, analogi długodziałające i analogi krótkodziałające. Podawanie hormonu powinno być tak rozplanowane, aby było jak najbardziej zbliżone do fizjologicznego. Powszechnie stosuje się metodę wielokrotnych wstrzyknięć wykonywaną indywidualnie przez chorego, najczęściej przed posiłkami oraz przed snem. Coraz częściej wykorzystywana jest jednak pompa insulinowa, która zapewnia stały wlew insuliny. [Otto-Buczkowska, Jarosz-Chobot i Tucholski, 2008]

W przypadku cukrzycy typu 2 podstawowym leczeniem jest podanie doustnych leków przeciwcukrzycowych. Wraz ze wzrostem zachorowań coraz liczniejsza staje się również grupa wykorzystywanych leków. Możemy tu zaliczyć: metforminę, pochodne sulfonylomocznika, glinidy, tiazolidynediony czy inhibitory α-glukozydazy. Ich działanie

opiera się na: ograniczeniu wytwarzania glukozy w wątrobie, zwiększeniu wrażliwości komórek na insulinę, zwiększeniu ilości uwalnianej insuliny, hamowaniu aktywności enzymu jelitowego rozszczepiającego polisacharydy do monosacharydów. [Michael J. Fowler, 2010]

8. Podsumowanie

Cukrzyca jest jedną z najczęstszych chorób społecznych. W najbliższych latach będzie stanowić jeden z poważniejszych problemów zdrowotnych, gdyż liczba chorych wciąż wzrasta. Jej przewlekłe powikłania są przyczyną obniżenia jakości życia i inwalidztwa stąd też wymaga specjalistycznej opieki. W najcięższych postaciach lub w przypadku braku odpowiedniego i skutecznego leczenia może doprowadzić nawet do śmierci chorego.

Niezwykle ważne u osób chorych na cukrzycę jest utrzymanie właściwej kondycji fizycznej, stosowanie odpowiedniej diety, ćwiczeń, współpraca z lekarzem, wizyty i badania kontrolne z szczególnym zwróceniem uwagi na rozwój powikłań.

Bibliografia:

1. American Diabetes Association. (2006). Diagnosis and classification of Diabetes mellitus. Diabetes Care. volume 29, supplement 1, s. 43-48.
2. American Diabetes Association. (2013). Diagnosis and Classification of Diabetes Mellitus.
3. Diabetes Care. vol. 36 no. Supplement 1, s. 67-74.
4. Astrid Petersmann i in. (2019). Definition, Classification and Diagnosis of Diabetes Mellitus. Exp Clin Endocrinol Diabetes. 127(S 01): s. 1-7.
5. Cypryk K. (2016). Cukrzyca ciążowa- rozpoznawanie i leczenie, Ginekologia i Perinatologia Praktyczna. tom 1, nr 2, s. 41–44.
6. Dandona P., Aljada A., Dhindsa S., Garg R. (2003). Insulin as an anti-inflammatory and antiatherosclerotic hormone. Clin. Cornerstone; 4: s. 13-20.
7. Emerging Risk Factors Collaboration and others. (2010). Diabetes mellitus, fasting blood glucose concentration, and risk of vascular disease: a collaborative meta-analysis of 102 prospective studies. The Lancet 375, s. 2215–2222.
8. Foltyn A. (2008). Cukrzyca typu LADA. Diabetologia Praktyczna. tom 9, 5, s. 220–226
9. Fowler M. J. (2010). Cukrzyca: skala problemu i mechanizmy. Diabetologia po Dyplomie, tom 7 nr 2.
10. Fowler M. J. (2010). Leczenie cukrzycy: doustne leki przeciwcukrzycowe. Diabetologia po Dyplomie. tom 7, nr 4.
11. Górska-Ciebiada M., Barylski M., Ciebiada M. (2011). Stany nagłe w cukrzycy – cukrzycowa kwasica ketonowa i zespół hiperglikemicznohipermolalny. Anestezjologia i Ratownictwo; 5, s. 327-334.
12. Jarosz M., Kłosiewicz-Latoszek L. (2010). Cukrzyca. Zapobieganie i leczenie. Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Wyd. 9.
13. Janczak D. (2013). Amputacje u chorego na cukrzycę- do kiedy walczyć?, Medycyna po dyplomie nr 03.
14. Jankowska B., Krystoń-Serafin M., Krajewska-Kułak E., Popławska E. (2007). Powikłania cukrzycy jako choroby przewlekłej, Nowiny Lekarskie, 76, 6, s. 482-484.
15. Jewusiak-Rogulska M., Kocięcki J. (2013). Epidemiologia, klasyfikacja i nowoczesne metody leczenia retinopatii. Nowiny Lekarskie, 82, 3, s. 253–258.

16. Kearney T, Dang C. (2002). Diabetic and endocrine emergencies. Postgrad Med J; 83:79.
17. Korzeniowska K., Jabłecka A. (2009). Cukrzyca (Część II). Farmacja Współczesna; 2, s. 36-41.
18. Matulewicz N., Karczewska-Kupczewska M. (2016). Insulinooporność a przewlekła reakcja zapalna. Postepy Hig Med Dosw.70. s. 1245-1257.
19. Myśliwiec M. (2007). Cukrzyca u dzieci — etiopatogeneza, diagnostyka i terapia. Forum Medycyny Rodzinnej, tom 1, nr 2, s. 125–133.
20. NCD Risk Factor Collaboration and others. (2016). Worldwide trends in diabetes since 1980: a pooled analysis of 751 population-based studies with 4· 4 million participants. The Lancet 387, s. 1513–1530.
21. OECD and European Union. (2018). Health at a Glance: Europe 2018.
22. Otto-Buczkowska E., Jarosz-Chobot P., Tucholski K. (2008). Nowoczesne metody leczenia I monitorowania cukrzycy typu 1. Endokrynologia Polska, tom 59, nr 3.
23. Pawlik D., Radziszewsk R. (2015). Cukrzyca u matki i jej konsekwencje dla dziecka. Endokrynol. Ped.14.1.50. s. 43-51.
24. Sieradzki J., Kozek E. (2002). Nowe poglądy na cukrzycę i jej leczenie. Przegląd Lekarski;7:45-9.
25. Sieradzki J., Płaczkiewicz-Jankowska E. (2018). Zespół hiperglikemiczno-hiperosmolalny (ZHH). Medycyna praktyczna dla lekarzy 482-484.
26. Skupień J., Małecki J. M. (2007). Rozbudowywanie podziału cukrzycy- nowe podtypy i możliwości lecznicze. Diabetologia Praktyczna, tom 8, nr 1.
27. Szczeklik A, Gajewski P. (2019). Interna Szczeklika, wyd.11, s. 1513-1541.
28. Usarek M., Bryła J. (2012). Plejotropowe działanie proinsulinowego peptydu C. Postepy Hig Med Dosw; 66: s. 135-145.
29. Wender-Ożegowska E. i in. (2011) Standardy Polskiego Towarzystwa Ginekologicznego postępowania u kobiet z cukrzycą. Ginekol Pol., 82, s. 474-479.
30. WHO, (2016). Global report on diabetes.
31. Witek P. (2009). Algorytmy postępowania w neuropatii cukrzycowej . Diabetologia Praktyczna, tom 10, 5: s. 186–195.
32. Zahorska- Markiewicz B. i in. (2019). Patologia kliniczna podręcznik dla studentów medycyny, Edra Urban&Partner, Wrocław, s. 306-308.

4. WPŁYW DIETY WEGETARIAŃSKIEJ NA PRZEBIEG CIĄŻY

Agata Orchel, Kacper Mika, Aleksandra Kozieł

Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Wydział Lekarski
Email: agata.orchel@gmail.com
Email: kacperrmika@gmail.com
Email: olakozie@gmail.com

1. Wstęp

Dieta wegetariańska jest to sposób żywienia opierający się przede wszystkim na produktach pochodzenia roślinnego. Istnieją różne typy wegetarianizmu, ale wszystkie łączy niespożywanie mięsa (w tym także owoców morza oraz ryb), odróżnia zaś kwestia spożycia niektórych produktów pochodzenia zwierzęcego. Wyróżniamy: weganizm - ścisła dieta roślinna, oparta wyłącznie na produktach pochodzenia roślinnego; semiwegetarianizm - w diecie znajdują się głównie produkty roślinne, ale sporadycznie dopuszczalne jest spożywanie drobiu, ryb i nabiału; pescowegetarianizm - obejmujący głównie produkty roślinne, jednak od czasu do czasu można spożywać ryby; owowegetarianizm - w którym znajdują się jaja, ale nie spożywa się produktów mlecznych; laktoowowegetarianizm - dopuszczający zarówno jaja jak i produkty mleczne oraz witarianizm - najbardziej rygorystyczny rodzaj diety - dieta „surowa"/ „raw" - oparta głównie na warzywach, owocach, kiełkach i orzechach.

Zwolenników diet roślinnych w Polsce stale przybywa. Część osób stara się w ten sposób ograniczyć hodowlę przemysłową, która wielokrotnie nie cieszy się dobrą opinią, a zwierzęta trzymane są często w bardzo złych warunkach. Coraz więcej osób chce również w ten sposób wpłynąć na zmieniający się klimat. Hodowla zwierząt według wielu instytutów badawczych w znaczący sposób przyczynia się do zanieczyszczenia środowiska. Przeciętny ślad wodny (rozumiany jako pośrednie i bezpośrednie zużycie wody przez konsumenta i dotyczy wszystkich produktów, do których wytwarzania potrzebna jest woda) [27] przypadający na kilokalorię wołowiny jest dwadzieścia razy większy niż ślad wodny zboża czy ziemniaków [18]. Ponadto, związane z powstawaniem pastwisk wylesianie przyczynia się do zwiększenia emisji dwutlenku węgla - nawet do 2,4 mld ton rocznie. [7] Pozostali zwolennicy diet roślinnych kierują się zdrowiem. Wspomniany sposób żywienia, dzięki bogactwu witamin, błonnika i niskiej zawartości tłuszczu zmniejsza ryzyko chorób serca, cukrzycy typu 2, otyłości i nowotworów. Według raportu opublikowanego w 2014 roku przez Centrum Badania Opinii Społecznej (CEBOS), wegetarianie stanowią ok. 1% polskiego społeczeństwa. [4]

Według Amerykańskiej Akademii Żywienia i Dietetyki, dieta wegetariańska jest odpowiednia na każdym etapie życia człowieka [19], jednak mimo to jej stosowanie podczas ciąży wzbudza wiele kontrowersji: Czy ciężarna wegetarianka jest w stanie dostarczyć swojemu organizmowi i rosnącemu płodowi odpowiednią ilość substancji odżywczych? Czy stan odżywienia matki zapewni dziecku odpowiedni rozwój?

2. Zapotrzebowanie kaloryczne

Kobiety ciężarne powinny spożywać większą ilość energii w porównaniu z kobietami w tym samym wieku niebędącymi w ciąży. Jest to spowodowane wzmożonymi przemianami metabolicznymi w organizmie i zwiększonym zapotrzebowaniem na składniki odżywcze. W I trymestrze ciąży kaloryczność diety może zostać taka sama, jak przed ciążą, ale w II trymestrze powinna wzrosnąć o 360 kcal, a w III już o 476 kcal. [Tab.1.] Dodatkowe kalorie warto przeznaczyć na spożycie posiłku będącego dobrym źródłem białka, kwasu foliowego i żelaza.

3. Makroskładniki

Zapotrzebowanie na **białko** w czasie ciąży wzrasta o ok. 25% ze względu na udział tego składnika w licznych procesach biologicznych. Ciężarne wegetarianki jedzą mniej białka, a więcej węglowodanów w porównaniu z niewegetariankami. Nie stwierdzono jednak niedożywienia białkowego wśród ciężarnych niejedzących mięsa. Aminokwasem ograniczającym w diecie roślinnej jest lizyna i to właśnie na ten składnik należy zwrócić szczególną uwagę w czasie planowania diety bezmięsnej. [14]

Zapotrzebowanie na **tłuszcz** w I trymestrze nie różni się znacząco od sytuacji kobiet niebędących w ciąży. Natomiast w II i III trymestrze wzrasta o około 10-16 g. [Tab.2.] Ma znaczenie jednak rodzaj spożywanych tłuszczów. Za szkodliwe uważa się spożywanie izomerów trans kwasów tłuszczowych nienasyconych - w badaniach wykazano ich przyczynianie się do wad rozwojowych płodu. Konkurują one z kwasami omega-3 o enzymy metabolizującymi obie grupy kwasów. Powoduje to względny niedobór kwasów omega - 3, co może przyczynić się do pojawienia się u dzieci zaburzeń rozwoju siatkówki i ostrości widzenia. [14] Korzystnym rodzajem tłuszczów są **kwasy tłuszczowe z rodziny omega - 3.** Wegetarianki odznaczają się niższym poziomem DHA (kwasu dokozaheksaenowego, należącego do kwasów omega-3) w surowicy, poza tym mleko matek karmiących wegetarianek jest uboższe również w ten składnik, dlatego zaleca się uzupełnianie DHA w postaci suplementu. [14,21] Dobowe zapotrzebowanie na DHA w czasie ciąży i karmienia piersią wynosi 600 mg.

4. Mikroskładniki

W czasie ciąży zwiększa się zapotrzebowanie na **żelazo** - do 27 mg/d (16-20mg/d wg. wytycznych kanadyjskich z 2009 roku)[23] zarówno wśród wegetarianek, jak i nie-wegetarianek. [12] Ciężarna wegetarianka powinna spożywać około 48 mg żelaza dziennie. Według badań z roku 2011 ciężarne wegetarianki spożywają średnio 14,8 mg żelaza na dzień, a więc konieczna jest suplementacja. [1] Należy także pamiętać, że żelazo pochodzenia roślinnego jest trudniej przyswajalne i w posiłkach powinna znaleźć się witamina C ułatwiająca jego wchłanianie. Jednym z najlepszych źródeł żelaza dla wegetarian są produkty powstałe z nasion soi, bogatych w ten składnik odżywczy. [11] Niedobór może przyczynić się do przedwczesnych porodów, niskiej masy urodzeniowej dziecka i osłabienia układu immunologicznego. [10]

Zapotrzebowanie na **cynk** podczas ciąży to 11 mg/ dzień, u wegetarianek jest o 50% wyższe - 16,5 mg/ dzień. Nie spotyka się negatywnych skutków niższego stężenia cynku

w surowicy dorosłych wegetarian w porównaniu z osobami spożywającymi mięso, najprawdopodobniej z powodu mechanizmów homeostatycznych, które umożliwiają przystosowanie się do diety roślinnej. Jednak gdy zwiększa się zapotrzebowanie na ten pierwiastek - czyli u kobiet w ciąży - niedobór cynku może skutkować większą podatnością paznokci na złamania, wypadaniem włosów, zmianami skórnymi, utrudnionym gojeniem się ran oraz ogólnym obniżeniem odporności. [8]

Zarówno wśród wegetarian i wegan obserwuje się niedobory **witaminy B12**, która występuje głównie w produktach pochodzenia zwierzęcego i mięsie. W ciąży dodatkowo wzrasta zapotrzebowanie na tę witaminę, z 2,4 mikrogram do 2,6, a u weganek nawet taka ilość będzie niewystarczająca (wg. Corinny Koebnick i in. (2004) [16] dzienne zapotrzebowanie powinno wynosić >3,0 mikrogramów) Wzrost ten jest spowodowany nasilonymi podziałami komórkowymi w obrębie rozwijającego się organizmu. Niedobór witaminy B12 powoduje wady rozwojowe płodu i zaburzenia funkcjonowania układu nerwowego. Wraz z niedoborem witaminy B12 dochodzi do wzrostu poziomu homocysteiny, który jest również niebezpieczny. Wynika to z niedoboru aktywnej postaci witaminy B12-metylokobalaminy, która odpowiada za redukcję ilości homocysteiny. Homocysteina jest czynnikiem sprzyjającym powstawaniu blaszek miażdżycowych oraz gromadzi się w komórkach płodu, co może skutkować powstawaniem wad cewy nerwowej i poronieniem. [5] Dlatego niezwykle istotna jest suplementacja witaminy B12 w czasie ciąży u kobiet stosujących diety wykluczające produkty mięsne.

W ciąży zapotrzebowanie na **kwas foliowy** wynosi 600 mikrogram. Zaleca się suplementację 400 mikrogram na dzień w okresie co najmniej 6 tygodni przed zajściem w ciążę i do końca II trymestru. Kwas foliowy występuje w powszechnie dostępnych produktach roślinnych, jednak nawet bardzo dobrze ułożona dieta nie jest w stanie umożliwić pokrycia całkowitego zapotrzebowania na tę witaminę. Wynika to z jej znacznie gorszej biodostępności z pożywienia, niż z syntetycznie powstałej postaci. Jej suplementacja u kobiet w wieku okołokoncepcyjnym oraz w trakcie trwania ciąży jest konieczna zarówno u osób stosujących dietę wegańską oraz wegetariańską, jak i u osób nie ograniczających spożycia mięsa oraz produktów pochodzenia odzwierzęcego. Wg. badania przeprowadzonego w 2001 roku przez Corinnę Koebnick, Ulrike A. Heins, Ingrid Hoffmann, Pietera C. Dagnelie i Clausa Leitzmanna [15] owo-lakto-wegetarianki stosujące tę dietę długoterminowo mają istotnie wyższy poziom kwasu foliowego w surowicy krwi w porównaniu z kobietami spożywającymi mięso w ograniczonych ilościach i tymi odżywiającymi w sposób typowy dla krajów zachodnich. Warunkiem przewagi diety owo-lakto-wegetariańskiej jest odpowiednia suplementacja witaminy B12 (patrz wyżej). Jednym z wytłumaczeń tego zjawiska może być, wg. autorów, większy odsetek produktów nieprzetworzonych w sposób termiczny w diecie wegetarianek. Jednak mimo tej przewagi i zwiększonej podaży kwasu foliowego, jego suplementacja przed planowaną ciążą i w okresie ciąży jest konieczna, by uniknąć negatywnych konsekwencji jego niedoboru, np. w postaci wad cewy nerwowej

Istotnym pierwiastkiem jest również **jod**. Zaleca się, aby kobiety ciężarne spożywały ten składnik w ilości 200 - 500 mikrogram na dobę. Z racji tego, że sól kuchenna jest wzbogacona w jod, niedobory zdarzają się obecnie rzadko. Badanie przeprowadzone w Indiach przez Nidhi Jaiswala i in. w 2014 pokazało, że tamtejsze ciężarne stosujące dietę wegetariańską nie miały znacząco zmniejszonego spożycia jodu i nie były zagrożone

rozwojem hipotyroidyzmu bardziej, niż kobiety stosujące diety mieszane. [13]

Natomiast spożycie **magnezu** w czasie ciąży powinno wynosić 360 mg dziennie, czyli o 50 mg więcej w porównaniu z kobietami w wieku rozrodczym nie będącymi w ciąży. Ciężarne stosujące długoterminowo dietę wegetariańską spożywają z pokarmem więcej magnezu w porównaniu z nie-wegetariankami, co sugeruje zasadność polecania diety roślinnej na czas ciąży, jeśli chodzi o podaż magnezu. [17] Niedobór magnezu wiąże się z podniesionym ryzykiem wystąpienia rzucawki, która może być bardzo niebezpieczna dla kobiet w ciąży. Powoduje również zwiększone występowanie wymiotów, nudności, bolesne skurcze mięśni, gorsze samopoczucie oraz zaburzenia koncentracji.

Bardzo ważnym makroelementem w ciąży jest również **wapń**. Jego niedobór w czasie ciąży może skutkować m.in. nieprawidłowościami w rozwoju układu kostnego płodu oraz przedwczesnymi porodami. Zapotrzebowanie na wapń w czasie ciąży powinno być pokryte przede wszystkim dzięki odpowiednio zaplanowanej diecie zawierającej mleko i jego przetwory, choć wg. badań w większości przypadków tak się nie dzieje. Dlatego konieczna jest dostarczanie wapnia w postaci suplementów, szczególnie u kobiet z grup zwiększonego ryzyka niedoboru, m.in. młodych ciężarnych, nietolerujących laktozy, chorujących na cukrzycę. Na niedobór wapnia w diecie mniej narażone są kobiety stosujące dietę wegetarianską ze względu na proporcjonalnie większe spożycie produktów mlecznych i jaj (Owo-lakto-wegetarianki).

Wg. Rocznika Państwowego Zakładu Higieny z 2010 roku [10] magnez i wapń są składnikami mineralnymi, których spożycie z suplementów jest najniższe spośród składników, na które występuje zwiększone zapotrzebowanie w czasie ciąży, dlatego na te minerały należy zwrócić szczególną uwagę w trakcie planowania diety w czasie ciąży.

Tabela 1. Wzrost zapotrzebowania na kalorie w poszczególnych trymestrach ciąży. Tab. na podstawie.: Jarosz 2012

Okres ciąży	**Dodatkowe zapotrzebowanie kaloryczne**
I trymestr	0 kcal/ dzień
II trymestr	360 kcal/dzień
III trymestr	475 kcal/ dzień

Tabela 2. Zapotrzebowanie kobiet ciężarnych na tłuszcz w różnych trymestrach ciąży. Tab. na podst.: Jarosz 2012

Stan fizjologiczny	**Zapotrzebowanie na tłuszcz ogółem**		
	Aktywność fizyczna mała	**Aktywność fizyczna umiarkowana**	**Aktywność fizyczna duża**
Kobiety niebędące w ciąży	46-90 g	51-98g	64-123g
W I trymestrze ciąży	(46-90 g) + 10-12 g	(51-98g) + 10-12 g	(64-123g) + 10-12g

W II trymestrze ciąży	(46-90 g) + 13-16 g	(51-98g) + 13-16g	(64-123g) + 13-16g
W III trymestrze ciąży	(46-90g) + 14-17 g	(51-98g) + 14-17g	(64-123g) + 14-17g

Tabela 3. Zapotrzebowanie na niektóre składniki odżywcze u kobiet w czasie ciąży oraz laktacji

Kobieta w wieku rozrodczym		**I trymestr**	**II trymestr**	**III trymestr**	**Laktacja**
Energia obliczana indywidualnie (kcal)		+ 0	+ 360	+ 475	+ 505
Białko (g/kg m.c.)	0,8	1,2	1,2	1,2	1,45
Tłuszcze (25-30% energii z diety) + dodatek (g/dzień) w zależności od trymestru ciąży		+0	+ 12-14	+ 16-18	+ 11-17
Witamina C (mg)	75	85	85	85	120
Mg (mg)	310	360	360	360	320
Fe (mg)	18	27 (48)*	27 (48)*	27 (48)*	10
Zn (mg)	8	11 (16,5)*	11 (16,5)*	11 (16,5)*	12
Wapń (mg)	1000	1000	1000	1000	1000

Tab. na podst.: Jarosz 2012

*wegetarianom i weganom zaleca się zwiększyć ilość żelaza w diecie o 1,8 razy i cynku o 50%

5. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, dieta wegetariańska nie wpływa negatywnie na dobrostan płodu i ciężarnej kobiety, o ile przestrzegane są zasady racjonalnej kompozycji takiej diety, a potencjalne niedobory składników odżywczych są uzupełniane w taki sposób, by zapewnić ich odpowiedni poziom. Dieta wegetariańska jest odpowiednia nie tylko dla kobiet ciężarnych, ale także dla karmiących piersią. [2,21] W badaniach nie wykazano istotnych różnic w rozwoju dzieci matek stosujących dietę wegetariańską i tych zawierającą produkty mięsne. [3] Wyniki badań są sprzeczne co do wpływu diety wegetariańskiej na masę urodzeniową płodu, dlatego konieczne jest dalsze pogłębienie naszej wiedzy na ten temat. [2,5,9,22] Patrząc na złożoność zagadnienia, jakim jest wegetarianizm w ciąży, bardzo istotne jest indywidualne podejście do każdej ciężarnej kobiety oraz objęcie jej profesjonalną opieką dietetyczną.

Bibliografia:

1. Alwan N. A.; Greenwood D. C.; Simpson N. A. B.; McArdle H. J.; Godfrey K. M.; Cade J. E. (2011) "Dietary iron intake during early pregnancy and birth outcomes in a cohort of British women". Human Reproduction, Vol.26, No.4 pp. 911–919.
2. Costa-Rodrigues J.; Sá-Azevedoe R.; Balinhae J.; Ferroe G. (2018) "Vegetarianism during pregnancy: Risks and benefits". Trends in Food Science & Technology 79 (2018) s. 28–34.
3. Crozier S.R.; Godfrey K.M.; Calder P.C.; Robinson S.M.; Inskip H.M.; Baird J.; Gale C.R.; Cooper C.; Sibbons Ch.M.; Fisk H.L.; Burdge G.C. (2019) "Vegetarian Diet during Pregnancy Is Not Associated with Poorer Cognitive Performance in Children at Age 6–7 Years." Nutrients 11, no. 12: 3029.
4. CBOS. (2014) "Zachowania żywieniowe Polaków". Komunikat z badań CBOS nr 115/2014. ISSN 2353-5822.
5. Deb R.; Arora J.; Samtani R.; Garg G.; Saksena D.; Sharma N.; Kumar A.; Kallur K.; Saraswathy N. (2018) "Folic acid, dietary habits, and homocysteine levels in relation to neural tube defects: A case–control study in North India". Birth Defects Research Vol. 110, Issue 14, Pages 1148-1152.
6. Drake R.; Reddy S.; Davies J. Nutrient intake during pregnancy and pregnancy outcome of lacto-ovo-vegetarians, fish-eaters and non-vegetarians. Veg. Nutr. (1998); 2: 45–52.
7. FAO (UN Food and Agriculture Organization). (2006) „Livestock long shadow".
8. Foster M.; Herulah U. N.; Prasad A.; Petocz P. & Samman S. (2015) "Zinc Status of Vegetarians during Pregnancy: A systemic Review of Observational Studies and Meta-Analysis of Zinc intake" Nutrients (2015) 7, 4512-4525. ISSN 2072-6643.
9. Ganpule A.; Yajnik C.S.; Fall C.H.; Rao S.; Fisher D.J.; Kanade A.; Cooper C.; Naik S.; Joshi N.; Lubree H.; Deshpande V.; Joglekar C. Bone mass in Indian children – Relationships to maternal nutritional status and diet during pregnancy: The Pune Maternal
10. Hamułka J.; Wawrzyniak A.; Pawłowska R. Ocena spożycia witamin i składników mineralnych z suplementami diety przez kobiety w ciąży. Rocz. Panstw. Zak. Hig. (2010) 61(3): 269–275.
11. Hurrell R. & Egli I. (2010). "Iron bioavailability and dietary reference values". American Journal of Clinical Nutrition, 91, 1461S–1467S.
12. Jarosz M. (2012) Normy żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. Instytut Żywności i Żywienia. Warszawa, s. 128–139.
13. Jaiswal N.; Melse-Boonstra A.; Thomas T.; Basavaraj C.; Sharma S. K.; Srinivasan K. and Zimmermann M. B. (2014) "High Prevalence of Maternal Hypothyroidism Despite Adequate Iodine Status in Indian Pregnant Women in the First Trimester". Thyroid. s. 1419-1429.
14. Kibil I. (2020) „Wege dieta roślinna w praktyce" Warszawa PZWL.
15. Koebnick C.; Heins U. A.; Hoffmann I.; Dagnelie P. C.; Leitzmann C. (2001) "Folate Status during Pregnancy in Women Is Improved by Long-term High Vegetable Intake Compared with the Average Western Diet". American Society for Nutritional Sciences J. Nutr. 131: 733–739.

16. Koebnick C.; Hoffmann I.; Dagnelie P. C.; Heins U. A.; Wickramasinghe S. N.; Ratnayaka I. D.; Gruendel S.; Lindemans J.; Leitzmann C. (2004) "Long-Term Ovo-Lacto Vegetarian Diet Impairs Vitamin B-12 Status in Pregnant Women". American Society for Nutritional Sciences 0022-3166/04, s. 3319-3326.
17. Koebnick C.; Leitzmann R.; Garcı´a AL.; Heins UA.; Heuer T.; Golf S.; Katz N.; Hoffmann I.; Leitzmann C.; (2004) "Long-term effect of a plant-based diet on magnesium status during pregnancy". European Journal of Clinical Nutrition (2005) 59, 219–225.
18. Mekonnen M.; Hoekstra A. Y. (2010) "The green, blue and grey water footprint of animals and animal products." Value of water research report 48, no. 48, Unesco-IHE Institute for Water Education, Delft, the Netherlands.
19. Melina V.; Craig W.; Levin S. (2016) "Position of the Academy of Nutrition and Dietetics: Vegetarian Diets". Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics Volume 116, Issue 12, s. 1970-1980.
20. Mrzygłód S. (2007) „Wpływ odżywiania matki na rozwój płodu". Konsultacyjna Poradnia Żywienia Katedry Higieny i Epidemiologii, Uniwersytet Medyczny w Łodzi.
21. Olejniczak-Nowakowska M.; Krupa-Kotara K.; Krasowski G.; Grochowska Ż.; Mazur M. (2018) "Vegetarian diet observed by pregnant women. Benefits and risks for mother and fetus". Ann. Acad. Med. Siles. (online) 2018; 72: 45–52 eISSN 1734-025X.
22. Zulyniak M. A.; de Souza R. J.; Shaikh M.; Desai D.; Lefebvre D. L.; Gupta M.; Wilson J.; Wahi G.; Subbarao P.; Becker A. B.; Mandhane P.; Turvey S. E.; Beyene J.; Atkinson S.; Morrison K. M.; McDonald S.; Teo K. K.; Sears M. R.; Anand S. S. for the NutriGen Alliance investigators. (2017) "Does the impact of a plant-based diet during pregnancy on birth weight differ by ethnicity? A dietary pattern analysis from a prospective Canadian birth cohort alliance". BMJ Open 2017;7:e017753.

Wykaz stron internetowych:

23. Health Canada, https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/food-nutrition/prenatal-nutrition-guidelines-health-professionals-iron-contributes-healthy-pregnancy-2009.html&sa=D&ust=1599924766635000&usg=AFQjCNH2C_ayopnZqX2vx4vCTNzg6x6rzQ
24. Medycyna Praktyczna, https://www.mp.pl/pacjent/ciaza/przebiegciazy/63113,suplementacja-kwasu-foliowego-u-kobiet-w-ciazy
25. Medycyna Praktyczna, https://www.mp.pl/pacjent/leki/lek/89455,Cynk-organiczny-tabletki
26. Medycyna Praktyczna, https://www.mp.pl/pacjent/dieta/diety/diety_w_chorobach/123404,dieta-w-niedokrwistosci-z-niedoboru-zelaza
27. Poczuj klimat, https://www.poczujklimat.pl/guides/slad-wodny-ile-tak-naprawde-wody-zuzywamy/

5. NEUROTOKSYCZNE DZIAŁANIE TETRODOTOKSYNY I PERSPEKTYWA TERAPEUTYCZNEGO JEJ ZASTOSOWANIA

mgr inż. Katarzyna Pieklarz
Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
Katedra Inżynierii Środowiska
ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź
Email: katarzyna.pieklarz@edu.p.lodz.pl

1. Wprowadzenie

Toksykologia, z greckiego *toksicon* (strzała, trucizna) i *toksicos* (łuk), stanowi obecnie jedną z priorytetowych i szeroko omawianych dziedzin nauki, która zajmuje się zagadnieniami związanymi z truciznami oraz zatruciami.

Pojęcie „trucizna" istnieje od zamierzchłych czasów, a pierwsze wzmianki oraz przepisy dotyczące sporządzania trucizn odnaleźć można w najwcześniejszych zapisach medycznych – Papirusach Ebersa z 1500 roku p.n.e. Wiele ze wspomnianych tam substancji oraz roślin trujących znanych jest również i dziś, jak chociażby cykuta, której Grecy użyli do uśmiercenia Sokratesa. Na liście trucizn stosowanych w czasach starożytnych znalazło się także zioło tojad, którego sokiem Chińczycy nasycali strzały, oraz toksyczne metale, np. ołów czy antymon [1-3].

W miarę postępu badań prowadzonych w obszarze toksykologii, do definicji tej dziedziny wiedzy wprowadzono nowe elementy, takie jak wykrywanie trucizn w materiale biologicznym, oznaczanie ich w środowisku naturalnym oraz doświadczalne ocenianie toksyczności nowych związków chemicznych. Dodatkowo oprócz pojęcia „trucizna", które w ujęciu ogólnym dotyczy substancji, preparatów oraz wyciągów powodujących zatrucia, powstały także inne terminy o znacznie węższym znaczeniu: „jad" – toksyczna wydzielina zwierząt lub bakterii, „toksyna" – naturalna silna trucizna zwierzęca bądź roślinna i „substancja toksyczna", będąca trucizną naturalną, jak i syntezowaną przez człowieka [4-5].

Ze względu na źródło pochodzenia toksyn, definiowanych jako produkty przemiany materii organizmów żywych, wyróżnia się następujące ich rodzaje:

- **toksyny bakteryjne –** egzotoksyny (toksyczne białka bakteryjne) oraz endotoksyny (toksyczne lipopolisacharydy),
- **fitotoksyny –** spotykane w materiale wielu gatunków roślin; zawarte w nich substancje czynne są bardzo różnorodne, a najbardziej charakterystyczne to: glikozydy cyjanogenne, alkaloidy, polipeptydy oraz białka,
- **zootoksyny –** złożone wydzieliny zwierzęce, w których nie zawsze można zidentyfikować substancję czynną; występują tutaj głównie związki białkowe, w tym enzymy (np. fosfolipazy, proteazy, hialuronidazy itp.), lecz mogą być również zawarte substancje o prostszej budowie,
- **mykotoksyny –** wytwarzane przez gatunki grzybów z rodzaju m.in.: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizoctonia* czy *Stachybotrys* [6].

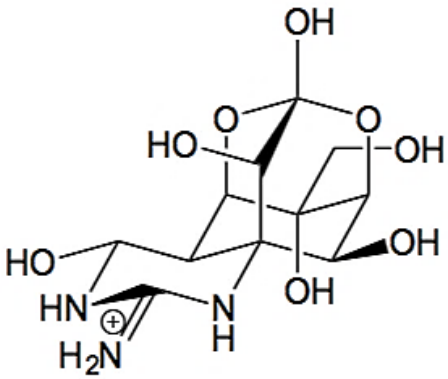
Należy jednak zauważyć, iż wraz z rozwojem nauki, zwłaszcza chemii organicznej, ale także przemysłu, rolnictwa oraz transportu, coraz więcej substancji toksycznych jest wynikiem działalności człowieka. Dotyczy to związków wytwarzanych i stosowanych w wielu gałęziach przemysłu, pestycydów produkowanych głównie na potrzeby rolnictwa oraz różnorodnych produktów codziennego użytku, w tym preparatów farmaceutycznych. Człowiek styka się z naturalnymi oraz syntetycznymi substancjami toksycznymi w różny sposób. Mogą się one przedostawać do organizmu drogą pokarmową lub mogą być wdychane czy wchłaniane przez skórę [7].

2. Charakterystyka tetrodotoksyny

Tetrodotoksyna (TTX), a dokładnie anhydrotetrodotoksyna lub 4-epitetrodotoksyna jest neurotoksyną, jedną z najsilniejszych trucizn świata, około 1250 razy bardziej niebezpieczną od cyjanku potasu. Substancja ta występuje głównie u rozdymkowców, lecz można ją także znaleźć u niektórych gatunków rozgwiazd, krabów czy ośmiornic.

Pierwsze wzmianki poświęcone tetrodotoksynie datuje się na koniec XIX wieku. W 1894 roku, podczas spotkania członków Japońskiego Towarzystwa Farmaceutycznego, dr Yoshizumi Tahara przedstawił swoje osiągnięcie w zakresie wyizolowania z jajników ryb rozdymkowatych nowej trucizny, którą w 1909 roku określono mianem tetrodotoksyny, ze względu na nazwę rodziny ryb kolcobrzuchowatych *Tetraodontidae*, z której została po raz pierwszy wydzielona [8-11].

Pod względem chemicznym TTX ($C_{11}H_{17}N_3O_8$) to wielofunkcyjny, heterocykliczny związek organiczny o niskocząsteczkowym i niebiałkowy charakterze. W ujęciu strukturalnym składa się z grupy guanidynowej, natlenionego szkieletu węglowego, zawierającego fragment 2,4-diokso-adamantanu, który posiada pięć grup hydroksylowych, co przedstawiono na Rys. 1.



Rysunek 1. Wzór strukturalny tetrodotoksyny
Źródło: Opracowanie własne.

Tetrodotoksyna współistnieje z naturalnie występującymi analogami, których do tej pory zidentyfikowano 30. Jednak zasadniczym problemem związanym z badaniem analogów TTX jest brak dostępnych na światowym rynku standardów. Wielu naukowców dokonało bowiem syntezy związków jedynie w skali laboratoryjnej [9].

Rozpuszczalność neurotoksyny zależy od jej czystości. Krystaliczna nie rozpuszcza się w wodzie i innych popularnych rozpuszczalnikach. Podczas ogrzewania w wodzie lub w autoklawie w temperaturze 120°C przy pH=7 nie traci właściwości toksycznych, natomiast przy pH<4 oraz powyżej 9, wykazuje zmniejszenie swojej aktywności. Masa cząsteczkowa toksyny wynosi 319,3, a pKa=8,7, zaś dawka śmiertelna LD_{50} dla myszy przy wstrzyknięciu i.p. osiąga wartości 10-11μg/kg [12].

3.*Takifugu* jako rezerwuar tetrodotoksyny

Takifugu jest rodzajem morskich ryb z rodziny rozdymkowatych, znanych również pod japońską nazwą „fugu". Należy do nich około 40 gatunków rozdymek, z czego 22 uznaje się za jadalne. Najbardziej poznaną i cieszącą się największym zainteresowaniem jest „torafugu", zwana również fugu tygrysim czy rozdymką tygrysią (*Takifugu rubripes*), będącą jednocześnie gatunkiem najbardziej toksycznym.

Fugu występuje w wielu akwenach świata pomiędzy 45º szerokości geograficznej północnej a 45º szerokości południowej, zwłaszcza w wodach słonych i słonawych północno-zachodniej części Oceanu Spokojnego, w zachodniej części Morza Japońskiego, w Morzu Żółtym i Morzu Wschodniochińskim. Dorosłe osobniki sporadycznie wpływają do wód słonawych, natomiast osobniki młode i narybek są tam dość powszechnie spotykane [8, 13].

Rozdymka jest rybą, osiągającą zazwyczaj 40 cm długości. Posiada pięć płetw – dwie piersiowe, jedną grzbietową, jedną brzuszną i jedną odbytową. Jej całe ciało pokryte jest kolcami, grzbiet oraz boki są koloru brunatnego z białym bądź żółtym nakrapianiem, zaś strona brzuszna jest jasna, wręcz biała. Ryba charakteryzuje się także niezwykle mocnymi zębami, którymi może ugryźć, lecz rzadko bywa atakowana przez drapieżniki ze względu na zawartość toksyn w swoim organizmie [14].

Zasadniczym mechanizmem obronnym fugu jest jej toksyczność, spowodowana obecnością neurotoksyny zawartej w jej narządach wewnętrznych, zwłaszcza w jajnikach i wątrobie, w mniejszym stopniu w jelitach oraz skórze, a w znikomych ilościach w mięśniach i krwi. Rozdymki nie syntetyzują jednak TTX, ale gromadzą ją w łańcuchu pokarmowym, na skutek obecności bakterii *Pseudoalteromonas tetraodonis,* a także niektórych gatunków z rodzaju *Aeromonas*, *Pseudomonas* i *Vibrio spp*. Fugu zdobywa te mikroorganizmy, odżywiając się skażonym nimi pożywieniem, dlatego też ryby hodowlane nie posiadają w swym ciele tetrodotoksyny, dopóki nie otrzymają bakterii produkujących tę truciznę, na przykład jedząc resztki innej fugu, która była nimi zakażona [8, 15-16].

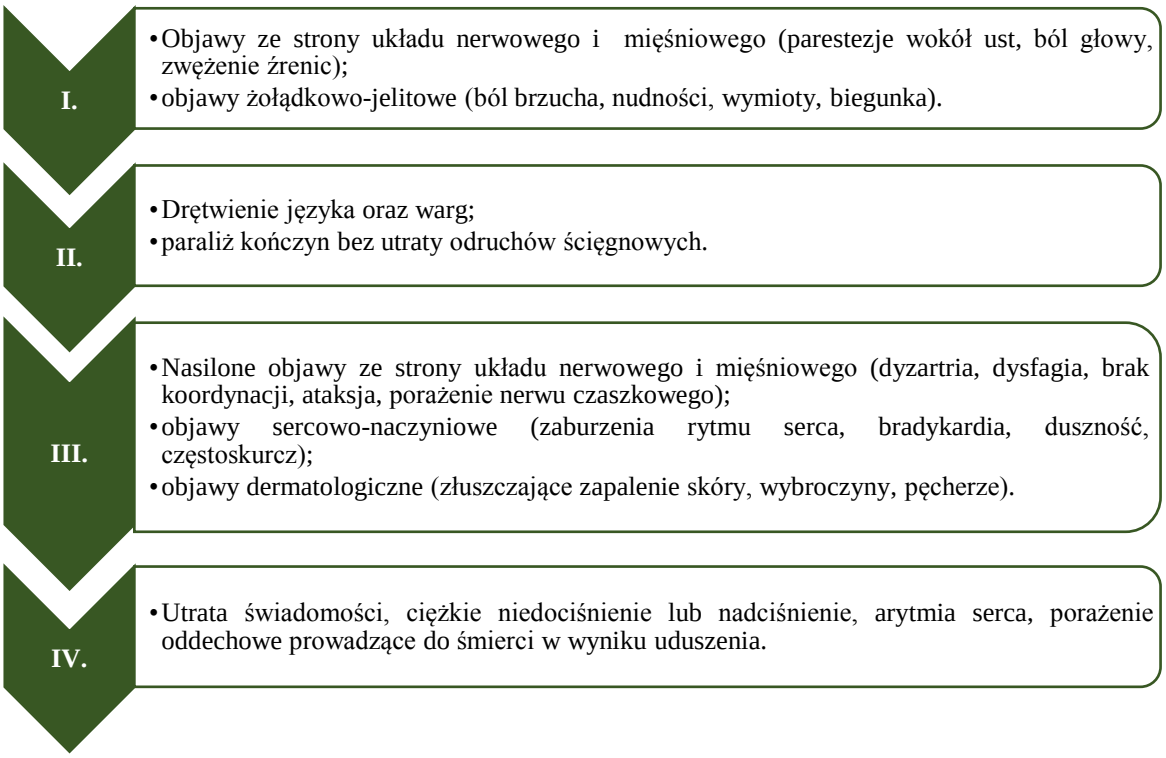
Wyniki badań przeprowadzonych przez Yu i in. [17] sugerują bowiem, iż TTX można nabyć i akumulować w łańcuchu pokarmowym, a niektóre gatunki ryb mogą wykazywać funkcjonalną zdolność do gromadzenia lub eliminowania tej toksyny. Głównym potwierdzeniem tej hipotezy jest obserwacja kinetyki nasycenia TTX, wykrytego w tkance wątroby, co wskazuje na system błonowego transportu toksyny.

4. Zatrucie tetrodotoksyną

Ryba fugu spożywana jest w Japonii od zarania dziejów, lecz nie można jednoznacznie ocenić, kiedy dokładnie zaczęto ją jadać. Na przestrzeni ostatnich kilku dekad przybywa jej koneserów także poza Krajem Kwitnącej Wiśni, a zwłaszcza w Korei Południowej, Stanach Zjednoczonych oraz Hong Kongu.

Amatorzy mięsa rozdymki zachwycają się jego smakiem, niezwykłą delikatnością i niespotykaną teksturą, choć zdarzają się śmiałkowie, którzy określają jej smak jako mdły lub niewyrazisty. Niezależnie jednak od dyskusyjnych walorów smakowych, potrawy z fugu są zaliczane do jednych z najniebezpieczniejszych na świecie.

W przypadku zatrucia toksyczne objawy pojawiają się zwykle w ciągu 30-60 minut po jej spożyciu. W 1941 r. Fukuda i Tani dokonali, na podstawie symptomatologii, klasyfikacji stopnia nasilenia objawów związanych z zatruciem TTX, wyodrębniając cztery kategorie (Rys. 2.).



Rysunek 2. Klasyfikacja objawów zatrucia tetrodotoksyną
Źródło: Opracowanie własne na podstawie [8, 18].

Jeżeli ofierze uda się przetrwać 24 godziny, to najczęściej całkowicie odzyskuje zdrowie. Śmierć może nastąpić w większości przypadków krytycznych wynikających z niewydolności oddechowej i zapaści sercowo-naczyniowej po 17 minutach od spożycia mięsa zawierającego TTX [8, 18].

4.1. Opis przypadków zatrucia

- Przypadek 1.W kwietniu 2002 roku w Bangladeszu doszło do zatrucia 37 pacjentów (19 mężczyzn i 18 kobiet) po spożyciu 40-400 g mięsa rozdymki. U chorych obserwowano osłabienie w zakresie kończyn dolnych, ból głowy, trudności w oddychaniu, objawy żołądkowe oraz zaburzenia widzenia. Czternaście osób wykazywało objawy już po 30 minutach od spożycia ryby. Odnotowano osiem zgonów, a bezpośrednią przyczyną śmierci była niewydolność oddechowa spowodowana porażeniem mięśni oddechowych [8].

- Przypadek 2.We wrześniu 2006 roku u 4-letniego chłopca z Australii rozpoznano objawy zatrucia TTX spowodowane ugryzieniem przez ośmiornicę (*Hapalochlaena sp.*). Dolegliwości (osłabienie mięśni szkieletowych, zaburzenia widzenia, utrata równowagi) wystąpiły już po 15 minutach od powyższego zdarzenia. Pacjent wymagał przyjęcia na pediatryczny oddział intensywnej opieki medycznej i mechanicznego wentylowania przez 17 godzin. Został wypisany bez powikłań po upływie 28 godzin [8, 19].
- Przypadek 3.W październiku 2007 roku u 49-letniego mężczyzny zdiagnozowano ciężkie zatrucie tetrodotoksyną, wynikające ze spożycia ślimaka morskiego *Charonia sauliae*, zakupionego na targu rybnym w Maladze w Hiszpanii. Kilka minut po zdarzeniu pacjent skarżył się na intensywny ból brzucha z nudnościami i wymiotami, osłabienie oraz trudności w oddychaniu. Po 3 dniach leczenia powrócił do zdrowia [8, 20].
- Przypadek 4.W październiku 2008 roku w szpitalu w Isahaya w prefekturze Nagasaki (Japonia) zmarł 69-letni mężczyzna, który spożył gotowaną rybę „kinfugu" (lokalna nazwa rozdymki) oraz sashimi z „usuba-hagi" z sosem sporządzonym z wątroby „kinfugu" i sosu sojowego. Po 30 minut od posiłku, pacjent wykazywał objawy zatrucia – drętwienie kończyn, wymioty, a w rezultacie przed przyjazdem karetki zapadł w śpiączkę. Po upływie około 4 godzinach od zaistniałego zdarzenia stwierdzono zgon. Badania wykazały, iż „usuba-hagi" jest gatunkiem nietoksycznym, lecz „kinfugu" posiada wysoki stopień toksyczności – wykryto w jej skórze 600 MU_{TTX}/g. Ponadto we krwi, moczu i wymiocinach pacjenta zidentyfikowano odpowiednio: 0,7 MU_{TTX}/ml; 2 MU_{TTX}/ml oraz 45 MU_{TTX}/g, co doprowadziło do wniosku, iż był to przypadek zatrucia tetrodotoksyną z powodu spożycia wątroby ryby *T. poecilonotus* [15, 21].

4.2. Mechanizm działania TTX

Rozpatrując opisane w podrozdziale 4.1. przypadki zatrucia tetrodotoksyną, należy odpowiedzieć na pytanie, jakie jest podłoże molekularne wyżej zaprezentowanych symptomów?

Tetrodotoksyna w sposób nieodwracalny blokuje bramkowe kanały sodowe komórek nerwowych, pozostając bez wpływu na inne kanały jonowe i receptory. Wiąże się z powyższym kanałem jedynie od strony zewnętrznej błony neuronu. TTX zasłania filtr selektywności i w rezultacie uniemożliwia przepływ jonów sodu przez białkową strukturę poru. Wiązanie to hamuje propagację potencjałów czynnościowych, przez co paraliżuje funkcje nerwów i mięśni. Punktem docelowym związku są dwa motywy aminokwasowe, będące częścią pętli P, która łączy ze sobą helisy 5. i 6. segmentu. Struktury te wchodzą w skład czterech domen homologicznych w podjednostce α w zewnętrznym przedsionku kanału sodowego aktywowanego napięciem VGSC (ang. *voltage – gated sodium channel*).

Zidentyfikowano dziewięć podtypów VGSC występujących u ssaków, które wykazują odmienne właściwości zależne od napięcia oraz różnią się lokalizacją i stopniem wrażliwości na TTX. Kanały sodowe aktywowane napięciem występują także w wielu komórkach nieneuronalnych w obrębie układu nerwowego oraz poza nim, a niektóre z nich ulegają ekspresji w wybranych typach komórek ośrodkowego układu nerwowego, takich jak astrocyty [22-23].

4.3. Terapia zatrucia

Dotychczas nie wynaleziono żadnego sprawdzonego antidotum na działanie tetrodotoksyny mimo, iż w 1984 roku Chew i in. [24] próbowali zastosować lek przeciwcholinesterazowy do leczenia zatrucia TTX. Prowadzono także liczne badania *in vivo* na modelu zwierzęcym. W 1995 roku Rivera i in. [25] wyizolowali nowy rodzaj przeciwciała monoklonalnego - T20G10, które podawali do żyły ogonowej myszy po upływie 10–15 min od wprowadzenia do ich organizmów TTX. Rozwiązanie to we wszystkich przypadkach zapobiegło ich śmierci.

Pomimo podejmowanych prób opracowania skutecznego leku, terapia zatrucia tetrodotoksyną to obecnie płukanie żołądka 2-5% roztworem wodorowęglanu sodu, podawanie węgla aktywnego w celu związania toksyny oraz podjęcie standardowych czynności podtrzymujących życie, czyli zapewnienie ofierze wspomagania oddychania lub wentylacji mechanicznej do momentu całkowitego wydalenia TTX. Czynności te należy rozpocząć jak najszybciej od wystąpienia objawów zatrucia, gdyż nawet po upływie 8-9 godzin od spożycia toksyny możliwe jest uratowanie pacjenta.

Dodatkowo należy stosować związki, takie jak: lobelina, efedryna czy amfetamina dozowane poprzez wkłucie centralne. Pracownicy służby zdrowia wykorzystują również neostygminę w leczeniu ostrej niewydolności oddechowej spowodowanej zatruciem tetrodotoksyną, lecz nie ma wystarczających danych potwierdzających jej skuteczność. Ponadto niezwykle istotne jest podtrzymanie krążenia krwi. W tym celu wykorzystuje się zazwyczaj adrenalinę, noradrenalinę czy roztwór Ringera lub 5% roztwór glukozy.

Z uwagi na fakt, iż tetrodotoksyna szybko gromadzi się w nerkach, szczególnie istotne jest podawanie leków moczopędnych, aby nie doprowadzić do zahamowania prawidłowej pracy układu.

W każdym przypadku podejrzenia zatrucia tetrodotoksyną, pacjentów należy obserwować przez 24 godziny na oddziale intensywnej opieki medycznej, ponieważ niektóre osoby wykazują opóźnione wystąpienie objawów, nawet do 20 godzin [8, 18, 26].

4.4. Śmiertelność

Do połowy XX wieku rocznie na skutek zatrucia tetrodotoksyną umierało około tysiąc osób. Przypuszcza się, iż było to spowodowane przede wszystkim niewiedzą w zakresie ogromnej toksyczności organów wewnętrznych i skóry ryb rozdymkowatych, które traktowane były jako swoisty rarytas.

Według danych Tokijskiego Biura Zdrowia Publicznego i Opieki Społecznej, pomimo 30-60 hospitalizacji rocznie, obecnie zgony są sporadyczne i nie przekraczają 6 przypadków w ciągu roku. Mimo rosnącej na świecie popularności potraw z fugu, w Polsce oficjalnie ryba ta jest nadal niedostępna. Dlatego też intoksykacja tetrodotoksyną zawartą w rozdymce dotyczy jedynie amatorów dalekowschodnich wojaży [16].

5. Perspektywa terapeutycznego zastosowania tetrodotoksyny

Od wielu latach prowadzone są intensywne badania nad wykorzystaniem tetrodotoksyny do celów leczniczych.

Najbardziej obiecującym obszarem jest terapia niektórych bólów. Po wyizolowaniu przez dra Yoshizumi Tahara powyższego związku z jajników ryb rozdymkowatych, ekstrakty

TTX stosowane były już na początku XX wieku w leczeniu nerwobólów spowodowanych trądem i leczeniu skurczów mięśni wywołanych tężcem. Dodatkowo tetrodotoksynę podawano pacjentom z reumatoidalnym zapaleniem stawów, ze względu na jej działanie przeciwbólowe [8].

W latach 2007-2011 Hagen i in. [27-29] przeprowadzili serię badań klinicznych dotyczących użyteczności tetrodotoksyny w łagodzeniu bólu. W pierwszym badaniu analizowali zastosowanie TTX do zwalczania silnego bólu związanego w chorobą nowotworową. Związek ten podawano przez 4 dni, 24 pacjentom w 31 schematach leczenia domięśniowego, stosując dawki 15–90 μg/dobę. 17 wariantów terapeutycznych przyniosło klinicznie istotne zmniejszenie nasilenia bólu, przy czym ulga utrzymywała się do 2 tygodni. W kolejnym badaniu podskórne podanie TTX nie przyniosło istotnej ulgi u pacjentów cierpiących na ból. Przeprowadzono także ostatnie badanie otwarte dotyczące skuteczności i bezpieczeństwa tetrodotoksyny, w którym podawano podskórnie przez okres 4 dni, dwa razy dziennie, TTX w dawce 30 μg. Naukowcy wykazali, iż zastosowanie powyższej substancji w leczeniu bólu jej uzasadnione, odnotowano łagodną, przemijającą toksyczność, która objawiała się głównie drętwieniem lub mrowieniem w okolicy ust.

Interesujące prace eksperymentalne prowadzi także kanadyjski koncern farmaceutyczny „WEX Pharmaceuticals", który analizuje zastosowanie TTX jako bezpiecznego zamiennika opioidów, powszechnie wykorzystywanych w wielu krajach do zwalczania silnego bólu. Kanadyjscy naukowcy odkryli, iż tetrodotoksyna jest 3000 razy silniejsza od morfiny, nie wykazując przy tym niepożądanych skutków ubocznych typowych dla stosowania opiodiów, takich jak: zmiany w układzie oddechowym, pokarmowym oraz nerwowym, a przede wszystkim ryzyko uzależnienia. Firma opracowała nową klasę nieopioidowych preparatów farmaceutycznych, a głównym produktem jest Halneuron® (ogłoszony w 2015 roku), wykorzystujący jako substancję aktywną TTX. Lek jest w III fazie badań klinicznych dotyczących zwalczania bólu wywołanego chorobami nowotworowymi oraz bólu neuropatycznego spowodowanego chemioterapią. „WEX" przeprowadził dotychczas ponad 15 rodzajów badań i objął leczeniem około 500 osób [30].

6. Podsumowanie

Tetrodotoksyna stanowi termostabilną, niezwykle niebezpieczną neurotoksynę, cechującą się bardzo niską dawkę śmiertelną – LD_{50}=8μg/kg doustnie. Jednak pomimo dokładnego poznania mechanizmu jej działania, stanowiącego podłoże molekularne objawów związanych z zatruciem TTX, dotychczas nie udało się opracować skutecznego preparatu farmaceutycznego stanowiącego antidotum w przypadku wystąpienia zatrucia.

Należy przy tym podkreślić, iż tetrodotoksyna wykazuje jednocześnie duży potencjał terapeutyczny do zastosowania w praktyce klinicznej w celu uśmierzania bólu pacjentów, cierpiących przede wszystkim na choroby nowotworowe. Wynika to prawdopodobnie ze zmienionych właściwości i ekspresji kanałów sodowych aktywowanych napięciem VGSC, wrażliwych na działanie TTX w przypadku zaistnienia stanów patologicznych.

Bibliografia:

1. Timbrell J. (2008) Paradoks toksyn. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.

2. Jurowski K., Jurowska A., Krzeczkowska M., Piekoszewski W. (2015) Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną: toksykologia sądowo-lekarska w Polsce. Edukacja Biologiczna i Środowiskowa, T. 2, nr 55, s. 58-62.
3. Radenkova – Saeva J. (2008) Historical development of toxicology. Acta Medica Bulgarica, Vol. XXXV, Issue 1, pp. 47-52.
4. Gundert-Remy U., Barth H., Bürkle A., Degen G.H., Landsiedel R. (2015) Toxicology: a discipline in need of academic anchoring—the point of view of the German Society of Toxicology. Archives of Toxicology, Issue 89, pp. 1881-1893.
5. Nadlewska A., Ładny J.R., Wojewódzka-Żelezniakowicz M., Czaban S.L., Kosierkiewicz W., Szymańska A., Łukasik-Głębocka M., Naskręt M., Górny J. (2010) Trucizny – definicja, rodzaje, mechanizm działania. Borgis - Postępy Nauk Medycznych, nr 9, s. 704-708.
6. Pitschmann V., Hon Z. (2016) Military Importance of Natural Toxins and Their Analogs. Molecules, Vol. 21, Issue 5, pp. 1-20.
7. Piotrowski J.K. (2008) Podstawy toksykologii. Wydawnictwo naukowo-Techniczne. Warszawa.
8. Lago J., Rodríguez L.P., Blanco L., Vieites J.M., Cabado A.G. (2015) Tetrodotoxin, an Extremely Potent Marine Neurotoxin: Distribution, Toxicity, Origin and Therapeutical Uses. Marine Drugs, Vol. 13, Issue 10, pp. 6384–6406.
9. Bane V., Lehane M., Dikshit M., O'Riordan A., Furey A. (2014) Tetrodotoxin: Chemistry, Toxicity, Source, Distribution and Detection. Toxins, Issue 6, pp. 693-755.
10. Noguchi T., Arakawa O. (2008) Tetrodotoxin – Distribution and Accumulation in Aquatic Organisms, and Cases of Human Intoxication. Marine Drugs, Issue 6, pp. 220-242.
11. Chau R., Kalaitzis J.A., Neilan B.A. (2011) On the origins and biosynthesis of tetrodotoxin. Aquatic Toxicology, Vol. 104, Issues 1-2, pp. 61-72.
12. Nikonorow M., Urbanek – Karłowska B. (1987) Toksykologia żywności. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich. Warszawa.
13. Kato A., Doi H., Nakada T., Sakai H., Hirose S. (2005) Takifugu obscurus is a euryhaline fugu species very close to Takifugu rubripes and suitable for studying osmoregulation. BMC Physiology, Vol. 18, Issue 5.
14. https://panamadivecenter.com/pufferfish/ (Dostęp: 25.08.2020 r.).
15. Arakawa O., Hwang D.-F., Taniyama S., Takatani T. (2010) Toxins of Pufferfish That Cause Human Intoxications. Coastal Environmental and Ecosystem Issues of the East China Sea, pp. 227-244.
16. Dzwolak W. (2008) Japońska ruletka. Toksyczna rozdymka fugu, czyli - śmiertelna rozkosz. Bezpieczeństwo i Higiena Żywności, nr 8, s. 36 – 37.
17. Yu V.C., Yu P.H., Ho K.C., Lee F.W. (2011) Isolation and identification of a new tetrodotoxin-producing bacterial species, *Raoultella terrigena*, from Hong Kong marine puffer fish *Takifugu niphobles*. Marine Drugs, Vol. 9, Isuue 11, pp. 2384–2396.
18. Ogura Y. (1971) Fugu (Puffer – Fish) Poisoning and the Pharmacology of Crystalline Tetrodotoxin in Poisoning [w]: Simpson L. Neuropoisons their pathophysiological actions. Plenum Press, New York.

19. Cavazzoni E., Lister B., Sargent P., Schibler A. (2008) Blue-ringed octopus (*Hapalochlaena sp.*) envenomation of a 4-year-old boy: A case report. Clinical Toxicology, Vol. 46, Issue 8, pp. 760-761.
20. Turner A.D., Higgins C., Higman W., Hungerford J. (2015) Potential Threats Posed by Tetrodotoxins in UK Waters: Examination of Detection Methodology Used in Their Control. Marine Drugs, Vol. 13, Issue 12, pp. 7357–7376.
21. Noguchi T., Onuki K., Arakawa O. (2011) Tetrodotoxin Poisoning Due to Pufferfish and Gastropods, and Their Intoxication Mechanism. ISRN Toxicology.
22. https://biotechnologia.pl/biotechnologia/smiertelna-tetrodotoksyna-po-raz-pierwszy-wykryta-u-zwierzat-ladowych,14300 (Dostęp: 25.08.2020 r.).
23. Nieto F.R., Cobos E.J., Tejada M.A., Sánchez-Fernández C., González-Cano R., Cendán C.M. (2012) Tetrodotoxin (TTX) as a Therapeutic Agent for Pain. Marine Drug, Vol. 10, Issue 2, pp. 281-305.
24. Chew S.K., Chew L.S., Wang K.W., Mah P.K., Tan B.Y. (1984) Anticholinesterase drugs in the treatment of tetrodotoxin poisoning. The Lancet, Vol. 324, Issue 8394, pp. 108.
25. Rivera V.R., Poli M.A., Bignami G.S. (1995) Prophylaxis and treatment with a monoclonal antibody of tetrodotoxin poisoning in mice. Toxicon, vol. 33, Issue 9, pp. 1231–1237.
26. Kotipoyina H.R., Kong E.L., Warrington S.J. (2020) Tetrodotoxin Toxicity. StatPearls Publishing, Florida.
27. Hagen N.A., Fisher K.M., Lapointe B., du Souich P., Chary S., Moulin D., Sellers E., Ngoc A.H. (2007) Canadian Tetrodotoxin Study Group. An open-label, multi-dose efficacy and safety study of intramuscular tetrodotoxin in patients with severe cancer-related pain. Journal of Pain and Symptom Management, Vol. 34, Issue 2, pp. 171–182.
28. Hagen N.A., du Souich P., Lapointe B., Ong-Lam M., Dubuc B., Walde D., Love R., Ngoc A.H., Canadian Tetrodotoxin Study Group. (2008) Tetrodotoxin for moderate to severe cancer pain: a randomized, double blind, parallel design multicenter study. Journal of Pain and Symptom Management, Vol. 35, Issue 4, pp. 420-429.
29. Hagen N.A., Lapointe B., Ong-Lam M., Dubuc B., Walde D., Gagnon B., Love R., Goel R., Hawley P., Ngoc A.H., du Souich P. (2011) A multicentre open-label safety and efficacy study of tetrodotoxin for cancer pain. Current Oncology, Vol. 18, Issue 3, pp. 109–116.
30. https://wexpharma.com/technology/about-halneuron/ (Dostęp: 25.08.2020 r.).

6. WPŁYW INIEKCJI DOSZKLISTKOWYCH RANIBIZUMABU NA GRUBOŚĆ SIATKÓWKI W DOŁECZKU ORAZ FUNKCJE WZROKOWE PACJENTÓW Z CUKRZYCOWYM OBRZĘKIEM PLAMKI ŻÓŁTEJ

lek. Bernadetta Płatkowska-Adamska (1), dr n. med. lek. Magdalena Kal (1, 2)

1. Klinika Okulistyki, Wojewódzki Szpital Zespolony, Kielce
2. Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Kielce

Email: bernadetta.platkowska@gmail.com

Abstrakt:

Cel. Celem badania była ocena skuteczności leczenia doszklistkowego ranibizumabem pacjentów z cukrzycowym obrzękiem plamki.

Metody. Przeprowadzono retrospektywną analizę badania 129 pacjentów z retinopatią cukrzycową nieproliferacyjną. Badanych podzielono na dwie grupy. Pacjenci w I grupie otrzymali 3 iniekcje 5 mg ranibizumabu w odstępach comiesięcznych, mieli zdiagnozowaną retinopatię cukrzycową nieproliferacyjną oraz cukrzycowy obrzęk plamki. Pacjenci w II grupie nie byli poddawani leczeniu iniekcjami ranibuzumabu, mieli zdiagnozowaną retinopatię cukrzycową nieproliferacyjną, bez stwierdzonego obrzęku plamki.

Wyniki. W grupie I grubość siatkówki w dołeczku, miesiąc po pierwszej oraz miesiąc po drugiej iniekcji była istotnie statystycznie mniejsza w stosunku do wartości wyjściowej ($p<0.001$; $p<0.001$), jednak nie było istotnej różnicy jeśli chodzi o zmniejszenie grubości siatkówki w dołeczku między pierwszą a drugą iniekcją ($p=0.069$). Podobne wyniki zaobserwowano w przypadku zmniejszenia wartości logMAR ($F(1.64, 134.25) = 10.13$, $p=<0.001$). W grupie II ostrość wzroku oraz grubość siatkówki w dołeczku nie uległa zmianie w trakcie obserwacji.

Wnioski. Pacjenci z cukrzycowym obrzękiem plamki, otrzymujący iniekcje ranibizumabu, odnieśli korzyści - stabilizację i poprawę funkcji wzrokowych oraz morfologii siatkówki zarówno po pierwszej jak i drugiej iniekcji w stosunku do stanu wyjściowego. U pacjentów bez cukrzycowego obrzęku plamki, nie poddawanych leczeniu, parametry te nie uległy zmianie.

1. Wstęp

W Polsce ponad 2,3 mln dorosłych osób choruje na cukrzycę. [1] Retinopatia cukrzycowa, w zależności od nasilenia - nieproliferacyjna lub proliferacyjna może dotyczyć, w zależności od badanej populacji, nawet 63% pacjentów z cukrzycą, w naszym kraju 25%. [2,3] Poziom glukozy w obrębie siatkówki koreluje z poziomem glukozy we krwi, przez co jest ona strukturą szczególnie wrażliwą na hiperglikemię. [4] Spośród czynników mających wpływ na wystąpienie retinopatii, najważniejszym jest czas trwania cukrzycy oraz niedostateczna kontrola glikemii, ale również ciśnienia tętniczego i gospodarki lipidowej. U pacjentów z zaawansowaną retinopatią cukrzycową istotne jest stopniowe wyrównywanie glikemii, ponieważ nagły spadek stężenia glukozy we krwi może nasilać przebieg retinopatii. [5]

Powikłaniem mającym największy wpływ na utratę wzroku u chorych na cukrzycę jest obrzęk plamki, który może towarzyszyć każdej fazie retinopatii. Występuje on u 6,8%-7,5% pacjentów z cukrzycą, ma złożoną i nie do końca poznaną patogenezę. W trakcie trwania

choroby pod wpływem hiperglikemii, niedotlenienia oraz procesów zapalnych dochodzi do zmian w mikrokrążeniu. Pogrubienie błon podstawnych oraz zmniejszenie liczby perycytów w ścianach kapilar powodują zwiększenie przepuszczalności naczyń, co prowadzi do zwiększenia grubości centralnej siatkówki z powodu akumulacji płynu w przestrzeniach śródsiatkówkowych. Do czynników regulujących przepuszczalność naczyń oraz stymulujących mediatory zapalne należy czynnik wzrostu śródbłonka naczyniowego (vascular endothelial growth factor, VEGF), którego wydzielanie indukowane jest przez niedotlenienie tkanek. [6] Wyróżniamy obrzęk rozlany, który powstaje na skutek przecieku z kapilar siatkówki wskutek złamania bariery krew-siatkówka oraz obrzęk lokalny, w którym przeciek następuje z mikroaneuryzmatów.

Rozpoznanie choroby ustala się poprzez badanie dna oka, w którym uwidaczniamy pogrubienie siatkówki centralnej, zwykle z towarzyszącymi mikroanuryzmatami, wysiękami twardymi, drobnymi wybroczynami. Przydatnym badaniem jest optyczna koherentna tomografia, która pozwala na dokładną ocenę grubości oraz morfologii siatkówki w obszarze plamki żółtej. Równie istotne jest wykonanie angiografii fluoresceinowej lub angiografii OCT celem oceny perfuzji w plamce i siatkówce obwodowej.

W leczeniu kluczowe jest działanie wielokierunkowe, zaczynając od edukacji pacjentów poprzez stopniowe wyrównanie glikemii, wartości ciśnienia tętniczego, masy ciała, równocześnie - leczenie powikłań. Najskuteczniejszą metodą leczenia pogorszenia widzenia spowodowanego cukrzycowym obrzękiem plamki są iniekcje doszklistkowe preparatów anty-VEGF, jednak z uwagi na różnorodność patologii w obrębie centralnej siatkówki, stopień zaawansowania, a także choroby współistniejące pacjentów, w planie leczenia należy uwzględnić inne metody, również łączenie dostępnych terapii. Należą do nich: laseroterapia (ciągła ogniskowa, grid i mikropulsowa), iniekcje doszklistkowe steroidów, leczenie chirurgiczne. [7] (Tabela 1).

Tabela 1. Metody leczenia cukrzycowego obrzęku plamki

Leczenie	**Istotne informacje**	**Zastosowanie**
Doszklistkowe leki anty-VEGF (ranibizumab, aflibercept, bewacyzumab):	wymagane są wielokrotne wizyty celem wykonania iniekcji, wysoka cena terapii;	– terapia pierwszego rzutu w większości przypadków obejmujących centrum plamki [8, 9];
Doszklistkowe preparaty kortykosteroidów (acetonid triamcynolonu, deksametazon, fluocynolon): [10, 11]	z uwagi na ich działania niepożądane (wzrost ciśnienia wewnątrzgałkowego, progresja zaćmy), stosowane są jako leczenie II rzutu lub jako uzupełnienie terapii;	– oporność na terapię anty-VEGF lub przeciwskazania do leczenia anty-VEGF, – oczy pseudofakijne, – o niskiej wyjściowej ostrości wzroku;

Leczenie	**Istotne informacje**	**Zastosowanie**
Laseroterapia mikropulsowa:	może być stosowana jako leczenie uzupełniające; polega na stymulacji tkanki do produkcji czynników naprawczych, nie fotokoagulacji;	– stosowana w połączeniu z leczeniem anty-VEGF może spowodować zmniejszenie liczby koniecznych iniekcji [12], – może być rozważana jako samodzielna metoda leczenia przy niewielkich obrzękach zlokalizowanych w centrum;
Laseroterapia ogniskowa lub typu grid:	w przeszłości wykorzystywana jako leczenie pierwszego rzutu [13]; powoduje uszkodzenie fotoreceptorów, powodując powstawanie mroczków w polu widzenia;	- rozważana w leczeniu ogniskowych przecieków z mikroaneuryzmatów oddalonych od centrum plamki żółtej, na podstawie badania angiografii fluoresceinowej; - w przypadku rozlanego przecieku - laser typu grid z zaoszczędzeniem pęczka plamkowo-tarczowego;
Witrektomia:	pomimo dobrej odpowiedzi morfologicznej - zmniejszenia obrzęku plamki, nie powoduje istotnej poprawy ostrości wzroku; [14]	- przypadki oporne na leczenie; - Z towarzyszącą trakcją szklistkowo-siatkówkowych, błoną nasiatkówkową.

Dostępne są dwa inhibitory VEGF zarejestrowane do podawania doszklistkowego u pacjentów z DME: aflibercept i ranibizumab oraz jeden preparat podawany off-label bewacyzumab. Ranibizumab (Lucentis®; Novartis Pharma AG, Bazylea, Szwajcaria) to cząsteczka będąca fragmentem rekombinowanego humanizowanego przeciwciała monoklonalnego skierowanego wybiórczo przeciw ludzkiemu VEGF typu A, używana do leczenia neowaskularnej postaci zwyrodnienia plamki żółtej związanego z wiekiem, obrzęku plamki w przebiegu retinopatii cukrzycowej i wtórnego do zakrzepu żyły środkowej siatkówki. Celem leczenia jest poprawa lub stabilizacja widzenia poprzez zmniejszenie obrzęku plamki żółtej. Powyższe preparaty są dobrze tolerowane, występujące powikłania są rzadkie, do najcięższych należy zapalenie wnętrza gałki ocznej, które występuje w 0,1% iniekcji. Do ogólnoustrojowych względnych przeciwskazań do podawania iniekcji anty-VEGF należy wystąpienie incydentu zakrzepowo-zatorowego, udaru mózgu, zawału serca w ciągu ostatnich 6 miesięcy. Schemat leczenia obejmuje początkową fazę wysycającą, polegającą na podaniu trzech iniekcji w odstępach miesięcznych, następnie kontynuację terapii lub wizyty kontrolne, w zależności od uzyskanego efektu. [7, 15]

2. Materiał i metody

Przeprowadzono retrospektywną analizę danych dotyczących 129 dorosłych pacjentów z retinopatią cukrzycową nieproliferacyjną, których podzielono na dwie grupy:

Pacjenci w I grupie (n=64, mężczyźni stanowili 52%, średnia wieku 64 lata) spełniali poniższe kryteria:

1. otrzymali 3 iniekcje 5 mg ranibizumabu w odstępach comiesięcznych;
2. mieli zdiagnozowaną retinopatię cukrzycową nieproliferacyjną oraz cukrzycowy obrzęk plamki.

Pacjenci w II grupie (n=65, mężczyźni stanowili 52%, średnia wieku 65 lat) spełniali poniższe kryteria:

1. w trakcie trwania badania, nie byli poddawani leczeniu iniekcjami ranibuzumabu.
2. mieli zdiagnozowaną retinopatię cukrzycową nieproliferacyjną, bez stwierdzonego obrzęku plamki.

Kryteria wyłączenia:

1. leczenie doszklistkowe preparatami anty-VEGF lub kortykosteroidami w przeszłości;
2. laseroterapia siatkówki w przeszłości;
3. operacja witreoretinalna w przeszłości;
4. hemoglobina glikowana >8,5%.

Wartość hemoglobiny glikowanej w badanej grupie pacjentów wynosiła średnio 6,83% ±0,85. W grupie I średnia grubość siatkówki w dołeczku wynosiła 410, ± 144, a średnia wyjściowa ostrość wzroku LogMAR 0,63 ± 0.49.

W grupie II średnia grubość siatkówki w dołeczku wynosiła 252, ± 43, a średnia wyjściowa ostrość wzroku LogMAR 0,03 ± 0.03.

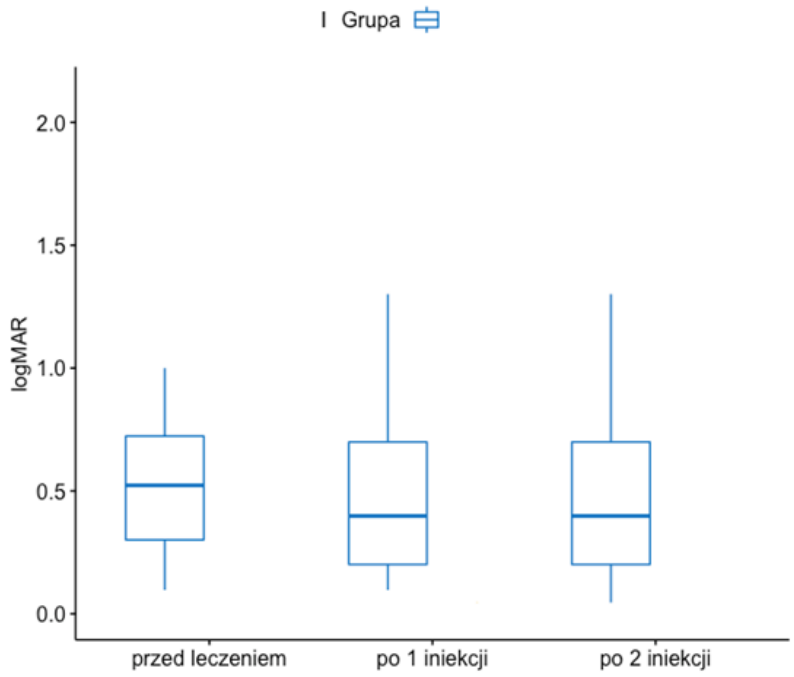
W grupie I przeprowadzono badania kontrolne przed leczeniem, 4 tygodnie po pierwszej iniekcji oraz 4 tygodnie po drugiej iniekcji.

W grupie II przeprowadzono trzy badania kontrolne w odstępach comiesięcznych.

Oceniano za pomocą biomikroskopu przedni odcinek badanego oka, przezierność ośrodków optycznych, dno oka badano z użyciem soczewki VOLK 78/90D. Ostrość wzroku do dali mierzono korzystając z tablicy ETDRS uwzględniając najlepszą korekcję. Wykonywano optyczną koherentną tomografię plamki żółtej aparatem COPERNICUS SOCT REVO, Optopol. Analizowano automatyczny pomiar średniej grubości siatkówki w dołeczku w odstępach comiesięcznych. Dane były analizowane przy użyciu RStudio ver. 1.1.463 software (Boston, MA, USA). Wyniki przedstawione są jako średnia ± odchylenie standardowe. Istotność statystyczna została obliczona przy pomocy dwuczynnikowej analizy wariancji, w obliczeniach przyjęto $\alpha = 0,05$, wielkość efektu została oznaczona jako współczynnik eta-kwadrat (η^2).

3. Wyniki i dyskusja

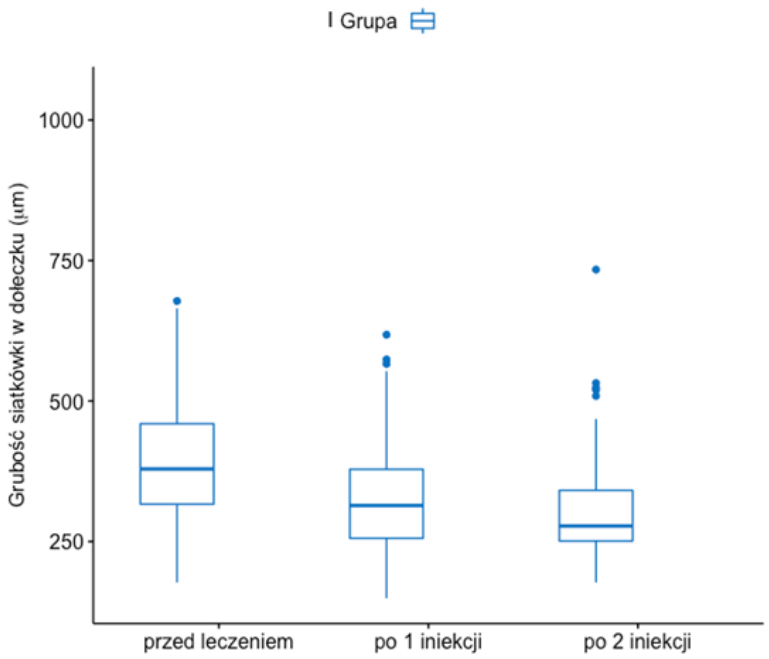
W I grupie pacjentów grubość siatkówki w dołeczku, miesiąc po pierwszej oraz miesiąc po drugiej iniekcji była istotnie statystycznie mniejsza w stosunku do wartości wyjściowej ($p<0.001$; $p<0.001$), jednak nie było istotnej różnicy jeśli chodzi o zmniejszenie grubości siatkówki w dołeczku między pierwszą a drugą iniekcją ($p=0.069$). Podobne wyniki zaobserwowano w przypadku zmniejszenia wartości logMAR ($F(1.64, 134.25) = 10.13$, $p=<0.001$). (Wykres 1, 2) W II grupie pacjentów, grubość siatkówki oraz logMAR nie uległy zmianie podczas obserwacji.



Wykres 1. LogMAR w I grupie pacjentów przed leczeniem, miesiąc po pierwszej i miesiąc po drugiej iniekcji

Tabela 2. Parametry ostrości widzenia na kolejnych wizytach kontrolnych w grupie I i grupie II.

	I kontrola	II kontrola	III kontrola
logMAR			
Grupa I	0,63 ± 0.49	0,50 ± 0,37	0,47 ± 0,34
Grupa II	0,03 ± 0.03	0,03 ± 0.03	0,03 ± 0.03
Grubość siatkówki w dołeczku			
Grupa I	410, ± 144,	339, ± 128,	310, ± 100,
Grupa II	252, ± 43	252, ± 43	252, ± 43



Wykres 2. Grubość siatkówki w dołeczku w I grupie pacjentów przed leczeniem, miesiąc po pierwszej i miesiąc po drugiej iniekcji

Skuteczność leczenia cukrzycowego obrzęku plamki doszklistkowymi iniekcjami ranibizumabu została potwierdzona licznymi randomizowanymi kontrolowanymi badaniami klinicznymi takimi jak DRCR.net Protocol I, RIDE, RISE, READ 2, RESOLVE, RESTORE, REVEAL. [8, 16-24] W I grupie pacjentów w naszych obserwacjach efekty leczenia iniekcjami ranibizumabu przyniosły korzyść w postaci istotnego zmniejszenia grubości siatkówki w dołeczku oraz poprawy ostrości wzroku w stosunku do stanu początkowego. W II grupie pacjentów, w której nie wykryto obrzęku plamki oraz nie zastosowano leczenia ranibizumabem, grubość siatkówki nie uległa zmniejszeniu, a widzenie utrzymało się na tym samym poziomie.

W większości opublikowanych dotychczas badań, punkty końcowe opisywanych wyników odnosiły się do roku od rozpoczęcia terapii, nieliczne wyróżniały punkty po 12 tygodniach. W dostępnych publikacjach nie odnaleziono dokładnych wartości parametrów grubości centralnej siatkówki w dołeczku oraz ostrości widzenia po 4 lub 8 tygodniach, jednak na załączonych w kilku z nich wykresach można zauważyć, że zmiana grubości siatkówki po pierwszej iniekcji była znacznie większa, niż jej zmniejszenie po drugiej iniekcji w stosunku do pierwszej, co ma miejsce również w naszych obserwacjach. [9, 25-26]

4. Podsumowanie

Złotym standardem leczenia cukrzycowego obrzęku plamki są iniekcje doszklistkowe preparatów anty-VEGF, do których należy ranibizumab. W przedstawionym badaniu, w grupie pacjentów z cukrzycowym obrzękiem plamki uzyskano poprawę funkcji wzrokowych oraz zmniejszenie grubości siatkówki w dołeczku. W grupie pacjentów bez obrzęku plamki, leczenie nie zostało włączone, a parametry te nie uległy zmianie w trakcie obserwacji.

Bibliografia:

1. International Diabetes Federation, https://idf.org/our-network/regions-members/europe/members/152-poland.html, (dostęp 05.09.2020).
2. Mash. B., Powell D., du Plessis F. (2007) Screening for diabetic retinopathy in primary care with a mobile fundal camera—Evaluation of a South African pilot project. S. Afr. Med. J. 97, 1284–1288.
3. Matuszewski W. I in. (2020) Prevalence of Diabetic Retinopathy in Type 1 and Type 2 Diabetes Mellitus Patients in North-East Poland. Medicina, 56(4), 164.
4. Goh K., Tooke J. (2002) Abnormalities of the microvasculature. In: Wass J,Shalet S (eds). Oxford textbook of endocrinology and diabetes. Oxford: Oxford University Press, 1749-55.
5. Dahl-Jørgensen K., Brinchmann-Hansen O., Hanssen KF., Sandvik L., Aagenaes O. (1985) Rapid tightening of blood glucose control leads to transient deterioration of retinopathy in insulin dependent diabetes mellitus: the Oslo study. Br Med J (Clin Res Ed). 290(6471):811-815.
6. Krock BL., Skuli N., Simon MC. (2011) Hypoxia-Induced Angiogenesis: Good and Evil. Genes & Cancer. 2(12), 1117–1133.
7. PTO, Zasady postępowania w cukrzycowym obrzęku plamki Wytyczne Polskiego Towarzystwa Okulistycznego, https://pto.com.pl/storage/guidelines/7/fe2d0a63b508694502976686b23f7a36.pdf, (dostęp 05.09.2020).
8. Elman M. i in. (2015) Intravitreal ranibizumab for diabetic macular edema with prompt versus deferred laser treatment: 5-year randomized trial results. Ophthalmology. 122:375-381.
9. Wells J. i in. (2015). Aflibercept, bevacizumab, or ranibizumab for diabetic macular edema. N Engl J Med. 372:1193-1203.
10. Singer M., Dugel P., Fine H., Capone AJ., Maltman J. (2018) Real-world assessment of dexamethasone intravitreal implant in DME: findings of the prospective, multicenter REINFORCE study. Ophthalmic Surg Lasers Imaging Retina. 49:425-435.
11. Augustin A. i in. (2020) Three-year results from the Retro-IDEAL study: real-world data from diabetic macular edema (DME) patients treated with ILUVIEN (0.19 mg fluocinolone acetonide implant). Eur J Ophthalmol. 30(2):382-391.
12. Inagaki K., Hamada M., Ohkoshi K. (2019) Minimally invasive laser treatment combined with intravitreal injection of anti-vascular endothelial growth factor for diabetic macular oedema. Sci Rep. 9(1):7585.
13. Early treatment diabetic retinopathy study research group. (1985) Early treatment diabetic retinopathy study report number 1. Arch Ophthalmol. 103:1796-1806.
14. Jackson TL. i in. (2017) Pars plana vitrectomy for diabetic macular edema: A Systematic Review, Meta-Analysis, and Synthesis of Safety Literature. Retina. 37(5):886-895.
15. PTO, Wytyczne leczenia wysiękowej postaci zwyrodnienia plamki związanego z wiekiem. Wytyczne polskiego towarzystwa okulistycznego, https://pto.com.pl/storage/guidelines/3/adfcdea8665bb0bf6947556cefe64ffe.pdf, (dostęp 05.09.2020).

16. Elman MJ., Aiello LP., Beck RW. (2010) The Diabetic Retinopathy Clinical Research Network, et al. Randomized trial evaluating ranibizumab plus prompt or deferred laser or triamcinolone plus prompt laser for diabetic macular edema. Ophthalmology. 117:1064–77.
17. Nguyen QD. i in. (2012) Ranibizumab for diabetic macular edema: results from 2 phase III randomized trials: RISE and RIDE. Ophthalmology. 119:789–801.
18. Boyer DS. i in. (2015) Outcomes with as-needed ranibizumab after initial monthly therapy: long-term outcomes of the phase III RIDE and RISE Trials. Ophthalmology. 122:2504-13.\
19. Nguyen QD. i in. (2009) READ-2 Study Group. Primary end point (six months) results of the Ranibizumab for Edema of the mAcula in Diabetes (READ-2) study. Ophthalmology. 116:2175–81.
20. Nguyen QD. i in. (2010) Two-year outcomes of the Ranibizumab for Edema of the mAcula in Diabetes (READ-2) study. Ophthalmology. 117:2146–5.
21. Massin P. i in. (2010) Safety and efficacy of ranibizumab in diabetic macular edema (RESOLVE Study): a 12-month, randomized, controlled, double-masked, multicenter phase II study. Diabetes Care. 33:2399–405.
22. Mitchell P. i in. (2011) The RESTORE study: ranibizumab monotherapy or combined with laser versus laser monotherapy for diabetic macular edema. Ophthalmology. 118:615–62.
23. Schmidt-Erfurth U. i in. (2014) Three-year outcomes of individualized ranibizumab treatment in patients with diabetic macular edema: the RESTORE extension study. Ophthalmology. 121:1045–53.
24. Ishibashi T. i in. (2015) The REVEAL Study: Ranibizumab monotherapy or combined with laser versus laser monotherapy in Asian patients with diabetic macular edema. Ophthalmology. 122:1402–15.
25. Jampol LM., Glassman AR., Bressler NM., Wells JA., Ayala AR. (2016) Diabetic Retinopathy Clinical Research Network. Anti-Vascular Endothelial Growth Factor Comparative Effectiveness Trial for Diabetic Macular Edema: Additional Efficacy Post Hoc Analyses of a Randomized Clinical Trial. JAMA Ophthalmol. 134(12):10.
26. Maggio E. i in. (2018) Anti–Vascular Endothelial Growth Factor Treatment for Diabetic Macular Edema in a Real-World Clinical Setting. Am J Ophthalmol. 195:209-222.

7. WYKORZYSTANIE NANO- I MIKROSTRUKTUR JAKO NOŚNIKÓW SUBSTANCJI LECZNICZYCH

Bartłomiej Pyrak
Warszawski Uniwersytet Medyczny
Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Fizycznej FREE RADICALS
ul. Żwirki i Wigury 61, 02-091 Warszawa
Email: b.pyrak12@gmail.com

Karolina Rogacka
Collegium Medicum UMK w Bydgoszczy
Wydział Lekarski
Interdyscyplinarne Koło Naukowe Geriatrii
ul. Jagiellońska 13/15, 85-067 Bydgoszcz
Email: karolinarogacka2697@gmail.com

1. Wstęp

Człowiek ma świadomą styczność z substancjami leczniczymi już od kilku tysięcy lat. Już 2700 lat p.n.e. w Chinach powstał pierwszego rodzaju spis roślin leczniczych – opisano w nim 252 gatunki roślin i ich wpływ na ludzki organizm oraz około 350 sposobów przygotowania różnorodnych lekarstw [Musiał, 2007]. Rozwój nauki i ludzkiej wiedzy na temat substancji poprawiających zdrowie doprowadził do powstania gałęzi nauki, jaką jest farmacja, która zajmuje się głównie substancjami leczniczymi, ale także drogami i sposobami ich podania do organizmu.

Obecnie w aptekach ogólnodostępnych i szpitalnych możemy znaleźć ogromne ilości różnych leków wpływających na przeróżne funkcje naszego organizmu, a substancje lecznicze występują w tych lekach w wielu postaciach. W zależności od drogi podania możemy wyróżnić postacie stałe: tabletki, kapsułki, drażetki, proszki, granulaty, czopki czy mydła; postacie półstałe, czyli maści, kremy, pasty i żele; a także postacie płynne, tj. roztwory, syropy, emulsje, zawiesiny czy mazidła. Wszystkie te postaci leku mają wady i zalety stosowania, wszystkie mają określone cechy, dzięki którym można dobrać postać leku do konkretnego pacjenta. Postać leku, niezależnie od tego czy jest on stosowany ogólnie, czy miejscowo, musi zapewniać odpowiednią biodostępność substancji leczniczej. Wiele substancji czynnych, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne lub biologiczne, może po podaniu do organizmu działać bardzo słabo, bardzo krótko lub może prowadzić do wystąpienia działań niepożądanych, niekiedy bardzo poważnych. Dlatego duża część badań nad lekami opiera się na wytworzeniu takiej formy leku, dzięki której substancja lecznicza działałaby w najbardziej optymalny sposób. Aby to osiągnąć, prowadzi się badania nad nośnikami, które usprawniają zarówno transport do miejsca działania, samo działanie, jak i ograniczają występowanie działań niepożądanych danej substancji leczniczej.

2. Materiał i metody

Celem tej pracy jest zebranie informacji na temat nowoczesnych nośników substancji leczniczych występujących w skali mikro i nano i ułatwienie dostępu do całościowej wiedzy na ich temat. Przegląd zawiera informację zawarte w bazach artykułów naukowych takich jak Pubmed, Google Scholar, ResearchGate oraz NCBI. W pracy opisano budowę, właściwości i potencjalne możliwości zastosowania dendrymerów, liposomów i nanomicelli.

3. Wyniki i dyskusja

Dendrymery

O dendrymerach po raz pierwszy wspomniano w publikacji Vögtle'a i Webera [1974], gdzie określono je mianem „ośmiornic" ze względu na podobieństwo ich struktury do tego zwierzęcia. Dopiero ponad dekadę później [Tomalia i in., 1985] pierwszy raz użyto nazwy „dendrymer", porównując ich strukturę do drzewa (dendron – z gr. drzewo). Zespół Tomalii zsyntezował wówczas dendrymery typu PAMAM (poliamidoaminowe), które obecnie są najlepiej poznanymi cząsteczkami tej grupy związków.

Dendrymery są silnie rozgałęzionymi związkami organicznymi, charakteryzującymi się symetryczną strukturą. Można w nich wyróżnić rdzeń, od którego rozchodzą się promieniście ramiona, zwane dendronami – im bardziej rozgałęziony są dendrony, tym wyższej generacji jest dendrymer. Na końcach każdego z odgałęzień znajdują się grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia wiązań z cząsteczkami substancji czynnych. Pozwala to na przyłączenie do dendrymeru wielu cząsteczek na raz. Opisano zjawisko nazwane „efektem dendrytycznym" w którym wiele cząsteczek substancji leczniczych połączonych z dendrymerem wykazuje synergistyczny wzrost efektu oddziaływania ligand-receptor, przewyższający zsumowany efekt oddziaływania takiej samej ilości wolnych cząsteczek substancji czynnej [Urbańczyk-Lipkowska, 2008]. Dodatkowym atutem tych związków jest łatwość zmiany ich charakteru przez modyfikacje terminalnych grup funkcyjnych. W strukturze dendrymerów wyróżnia się też tzw. jamy – przestrzenie między dendronami, które mogą służyć jako „kieszenie" transportowe dla cząsteczek aktywnych biologicznie [Kubiak, 2014].

Wadą tego typu związków jest jednak to, że mogą one działać cytotoksycznie, zwłaszcza te posiadające kationowe terminalne grupy funkcyjne. Jednakże istnieje pewna grupa dendrymerów, zwana dendrymerami domino lub samorozpadającymi się (SID), posiadająca w swojej budowie swoisty mechanizm autodestrukcji [Wyrębiak, Olędzka, Sobczak, 2019]. Grupa chemiczna, nazwana „triggerem", pod wpływem określonego czynnika zewnętrznego odłącza się od dendrymeru i inicjuje jego samorzutny rozpad. Mechanizm ten może być wykorzystany do uwalniania substancji leczniczej w określonym miejscu w organizmie (co jest godne uwagi pod kontekstem terapii celowanej), a także w celu swoistej utylizacji dendrymeru lub zapobiegnięcia ekspozycji organizmu na jego działanie cytotoksyczne.

Grupa badań dendrymerów w medycynie jako nośników substancji leczniczych jest bardzo liczna. W swojej pracy Devarakonda i in. [2005] zamieścili badania wpływu związania z dendrymerami typu PAMAM i cyklodekstrynami na rozpuszczalność w wodzie praktycznie nierozpuszczalnego niklozamidu. Dowiedziono, że niklozamid w połączeniu

z dendrymerami w większość badanych układów wykazuje wyższą rozpuszczalność w wodzie i dodatkowo, poprzez silne wiązanie się z dendrymerami, tworzy z nimi trwalsze kompleksy niż z cyklodekstrynami. Jednoczesne zwiększenie rozpuszczalności i duża trwałość takich kompleksów skutkuje możliwością wytworzenia preparatu niklozamidu o kontrolowanym uwalnianiu substancji czynnej. Na i in. [2006] opisali właściwości farmakokinetyczne kompleksów dendrymerów PAMAM z ketoprofenem - uzyskano lepszą rozpuszczalność, zwiększone stężenie we krwi i wydłużone działanie substancji leczniczej. Zbadano również wpływ na parametry farmakokinetyczne cis-platyny poprzez związanie jej z dendrymerami PAMAM [Malik, Evagorou, Duncan, 1999]. Lek w takim kompleksie wykazuje niższą toksyczność, spowolnione uwalnianie (ze względu na dużą stabilność kompleksu), a także większą kumulację w guzie nowotworowym w porównaniu do wolnej substancji czynnej. Wyniki tego badania ukazują możliwości stworzenia nowej, bezpieczniej i skutecznej alternatywy dla chemioterapii z użyciem wolnej cis-platyny. Dendrymery kationowe łatwo tworzą kompleksy z ujemnie naładowanymi resztami fosforanowymi kwasów nukleinowych, co zwiększa ich trwałości i zdolność penetracji błon biologicznych. Te cechy stanowią podstawę do badań w kierunku wykorzystania dendrymerów jako niewirusowych czynników transfekcyjnych w terapii genowej. Wynikiem tego jest już dostępny czynnik transfekcyjny SuperFect®, stworzony na bazie dendrymerów PAMAM.

Liposomy

Dużą część naszego organizmu stanowią fosfolipidy, będące podstawą struktury błon komórkowych. Błona komórkowa jest wybiórczo przepuszczalna – mogą przez nią przechodzić cząsteczki odpowiednio małe, o określonej strukturze przestrzennej i odpowiednim ładunku. Taki charakter dwuwarstw lipidowych stanowi problem dla transportu wielu substancji leczniczych, co skutkuje utrudnieniem dystrybucji leku w organizmie, a co za tym idzie – zaburzeniem jego prawidłowego działania. Podjęto próbę wykorzystania struktur opartych na bazie fosfolipidów, mogących stanowić transportery dla leków. Liposomy zostały odkryte w 1961 r. przez hematologa Aleca D. Banghama. Są tworzącymi się spontanicznie w środowisku wodnym kulistymi strukturami zbudowanymi z dwuwarstwy lipidowej, która są wypełnione niewielką ilością roztworu wodnego, do którego zaimplementowana może zostać substancja lecznicza. Mają one średnicę od 10 do 1000 nm, jednak najbardziej optymalną dla transportu leków średnicą jest od 50 do 200 nm. Zbyt małe liposomy trudniej opsonizują, natomiast zbyt duże mogą tracić substancję leczniczą podczas transportu i mogą ulegać niechcianej fagocytozie. Głównym składnikiem liposomów jest lecytyna, jednak oprócz niej zawierają one inne pochodne fosfolipidowe: sfingomielinę, fosfatydyloserynę, fosfatydyloetanoloaminę, fosfatydyloglicerol czy fosfatydyloinozytol [Goik, Załęska-Żyłka, Pietrzycka, 2015]. Liposomy można podzielić na kilka grup: liposomy konwencjonalne, stabilizowane, ukierunkowane na ligandy i liposomy będące połączeniem wcześniej wymienionych [Sercombe i in., 2015].

Liposomy konwencjonalne to pierwsza grupa, która została wytworzona. Badania nad nimi prowadzi się od lat 80., gdzie bada się je pod kątem wykorzystania m.in. jako nośniki dla leków przeciwnowotworowych. W swojej pracy Gabizon i in. [2002] opisali badania nad liposomami zawierającymi doksorubicynę. Dowiedziono, że liposomy zmniejszyły

toksyczność doksorubicyny, a także usprawniły transport leku do chorej tkanki w porównaniu do wolnego leku.

Liposomy konwencjonalne są jednak szybko usuwane z krwioobiegu, a co za tym idzie ich skuteczność terapeutyczna jest ograniczona [Gabizon i in., 1991]. Spowodowane jest to wychwytywaniem liposomów przez makrofagi układu siateczkowo-śródbłonkowego, które poddają liposomy degradacji [Hua i Wu, 2013]. W celu zwiększenia ich stabilności wprowadzono do ich struktury cząsteczki polimerów hydrofilowych, głównie glikolu polietylenowego (PEG), co umożliwiło wytworzenie liposomów stabilizowanych. Takie liposomy dłużej pozostają w krwioobiegu, ze względu na zmniejszony wychwyt przez układ siateczkowo-śródbłonkowy, a także większą stabilnością ich struktury. Okres półtrwania takich liposomów wynosi nawet do 45 godzin, w zależności od wielkości cząsteczek zawartych w liposomie oraz polimeru go stabilizującego [Moghimi i Szebeni, 2003]. Zwiększona trwałość liposomów stabilizowanych ma swoją wadę – uwalnianie z nich substancji czynnej jest spowolnione, co powoduje utrudnienie oddziaływania substancji leczniczej z celem terapeutycznym [Ulrich, 2002].

Liposomy ukierunkowane na ligand stanowią potencjalny, selektywny co do miejsca działania, system transportu substancji leczniczych. Jedną z ciekawszych właściwości tych struktur jest możliwość przyłączenia do ich powierzchni przeciwciał monoklonalnych jako ligandów – takie struktury opisuje się mianem immunoliposomów. Takie rozwiązanie może mieć zastosowanie w terapii celowanej, jednakże ze względu na słabą farmakokinetykę ciężko jest wydobyć potencjał immunoliposomów jako nośników specyficznych dla celu działania [Willis i Forssen, 1998]. Problem ten nie występuje w najnowszej generacji liposomów, które są połączeniem liposomów stabilizowanych i ukierunkowanych na ligand – połączenie immunoliposomów ze stabilizującym je PEG powoduje znaczne poprawienie ich farmakokinetyki [Maruyama, 2002].

Liposomy odgrywają dużą rolę w dermatologii, jako nośniki dla substancji hydro- i lipofilowych. Poprzez „kapsułkowanie" substancji leczniczej, liposomy zwiększają trwałość leków niestabilnych i zwiększają ich możliwość penetracji przez skórę. Dostarczając substancje czynne bezpośrednio do struktur łojowych, liposomy mogą stanowić ważne narzędzie w leczeniu zaburzeń gruczołów łojowych. Bezpośrednie dostarczenie leku do miejsca działania umożliwia uzyskanie wysokiego stężenia substancji leczniczej w miejscu działania w porównaniu do preparatu zawierającego wolną substancją czynną. Znajduje to zastosowanie w leczeniu trądziku, co potwierdzają badania skuteczności leczenia kwasem 5-aminolewulinowym i klindamycyną zawartych w liposomach [Honzak i Sentjurc, 2000; Leeuw, Vijlder, Bjerrning, Neumann, 2009]. Liposomy znajdują zastosowanie także w innych chorobach skóry, m.in. łuszczycy, wypadaniu włosów czy atopowym zapaleniu skóry. Prowadzone są także intensywne badania w celu wykorzystania liposomów jako nośników leków przeciwnowotworowych [Yuba i in., 2014], a także niewirusowych transporterów leków genetycznych [Meissner, Toporkiewicz, Matusiewicz, Machnicka, 2016]. Wykorzystywane są też jako nośniki siRNA wyciszające ekspresję białek w komórkach ostrej białaczki szpikowej [Rothdiener i in., 2010] czy transportery oligonukleotydów antysensowych skierowanych przeciw białkom regulującym podziały komórkowe [Brignole i in., 2003].

Nanomicelle

Liposomy stanowią dobry nośnik dla substancji hydrofilowych, które muszą przetrwać transport przez hydrofobowe struktury organizmu. Podobny problem może dotyczyć substancji hydrofobowych, które muszą ulec rozpuszczeniu w wodnym środowisku organizmu. Dla takich substancji odpowiednim transporterem okazują się nanomicelle. Są to kuliste twory, o średnicy od kilku nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów, tworzące się w środowisku wodnym z monomerów zazwyczaj substancji powierzchniowo czynnych lub polimerów syntetycznych. Monomery substancji tworzących nanomicelle ulegają agregacji powyżej krytycznego stężenia micelizacji (ang. *Critical micelle concentration, CMC*), czyli stężenia, przy którym mogą wytworzyć się agregaty substancji powierzchniowo czynnej [Trinh, Joseph, Cholkar, Mitra R., Mitra A. K., 2017]. Monomery są zbudowane z dwóch segmentów: hydrofilowej głowy i hydrofobowego łańcucha. Hydrofobowy łańcuch jest skierowany do wnętrza nanomicelli, natomiast hydrofilowa głowa – w kierunku środowiska zewnętrznego. Hydrofobowe substancje czynne są utrzymywane wewnątrz nanomicelli przez oddziaływania van der Waalsa z hydrofobowymi ogonami [Torchilin, 2007]. Natomiast hydrofilowa głowa zapewnia stabilizację struktury nanomicelli w środowisku wodnym przez tworzenie wiązań wodorowych z wodnym medium i chroni przed wykryciem i degradacją przez układ siateczkowo-śródbłonkowy, co zapewnia dłuższy okres półtrwania.

Nanomicelle mają też swoje wady – może dochodzić do przedwczesnego uwalniania z nich substancji czynnej, ciężko jest z ich pomocą transportować substancje hydrofilowe, a uzyskanie kontrolowanego lub przedłużonego uwalniania leku z nanomicelli jest trudne. Dlatego prowadzi się badania nad modyfikacją struktury nanomicelli w celu uzyskania nośników o odpowiednich właściwościach. Ze względu na ich przeznaczenie, można je podzielić (podobnie jak liposomy) na kilka grup: nanomicelle konwencjonalne, sprzężone z ligandami, wrażliwe na bodźce i nanomicelle wielofunkcyjne, będące połączniem trzech powyższych grup [Trinh i in., 2017].

Głównym przeznaczeniem pierwszej grupy jest zwiększenie rozpuszczalności substancji lipofilowych. Przykładowo efawirenz, lek antyretrowirusowy, w środowisku wodnym jest praktycznie nierozpuszczalny i jego rozpuszczalność wynosi 4 μg/ml. Natomiast związany z nanomicellami wykazuje kilka tysięcy razy większą rozpuszczalność – ok. 34 mg/ml, co skutkuje znacznie większą dostępnością biologiczną tego leku [Chiapetta, Hocht, Taira, Sosnik, 2011].

Nanomicelle sprzężone z ligandami mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako transportery substancji leczniczych ukierunkowanych na konkretny cel molekularny. Przykład takiego zastosowania opisany jest w pracy Wanga i win. [28014], którzy stworzyli nanomicelle wyładowane paklitakselem, zmodyfikowane białkami fuzyjnymi specyficznymi dla MCF-7, ukierunkowanymi na komórki nowotworu piersi. Uzyskano wysoką selektywność względem komórek guza w porównaniu do zdrowych komórek, co daje nadzieje na wytworzenie nowej, skutecznej terapii przeciwko nowotworom piersi.

Nanomicelle wrażliwe na bodźce można podzielić na podgrupy, w zależności od uwrażliwiającego bodźca [Trinh i in., 2017]. Najlepiej poznaną podgrupą są nanomicelle wrażliwe na pH. Takie struktury przy fizjologicznej wartości pH (7,4) są względnie stabilne, a w środowisku kwasowym ulegają degradacji. Fakt ten jest wykorzystywany do projektowania postaci leku, które uwalniają np. lek przeciwnowotworowy – doksorubicynę –

dopiero w kwaśnym środowisku komórek nowotworowych [Kim, Lee, Park, Kwon, Bae, 2008]. Z kolei nanomicelle wrażliwe na światło pod jego wpływem ulegają rozpadowi, ze względu na zaburzenie ich struktury. Taka ich właściwość jest badana pod kątem możliwości uwalniania substancji czynnej po ekspozycji na światło [Lin, Wang, Hsiung, Shyu, 2010]. Podobne zachowanie bada się z wykorzystaniem nanomicelli wrażliwych na ultradźwięki, które dodatkowo zwiększają penetrację leku do chorobowo zmienionej tkanki [Ahmed, Martins, Husseini, 2015]. Istnieją też nanomicelle wrażliwe na temperaturę, na obecność enzymu czy na zmiany potencjału redoks środowiska, jednak obecnie znajdują one marginalne znaczenie w medycynie.

Bardzo ciekawą grupą nośników są nanomicelle wielofunkcyjne. W pracy [Li X., Li H., Yi, Chen, Liang, 2013] opisano niezwykle ciekawy układ – nanomicelle wrażliwe na pH, zawierające ligandy zarówno ukierunkowane do miejsca działania, jak i będące substancjami kontrastowymi do badania MRI. Takie nanomicelle zawierały doksorubicynę (substancja lecznicza) i paramagnetyczne cząsteczki tlenku żelaza (substancja kontrastowa) wewnątrz warstwy polimerowej złożonej z glikolu polietylenowego i glutaminianu poli(N,N-diizopropyloaminoetylu) (składniki strukturalne nanomicelli) zmodyfikowanej kwasem foliowym (ligand ukierunkowujący na komórki nowotworu). Całość została zaprojektowana w taki sposób, aby nanomicelle dostały się do komórek nowotworowych wątroby, gdzie pod wpływem niskiego pH zostanie uwolniony z nich czynnik barwiący do badania MRI guza, a także substancja lecznicza skierowana przeciwko komórkom guza. Skutkuje to zwiększeniem efektu terapeutycznego, a także lepszym obrazowaniem nowotworu w badaniu MRI.

Dużo mówi się też o wykorzystaniu nanomicelli jako nośników dla leków doocznych. Ze względu na silnie hydrofilowe środowisko rozpuszczalność hydrofobowych substancji leczniczych jest bardzo niska, a obecność enzymów w płynie łzowym i szybki klirens z powierzchni oka przez odpływ łez powodują szybką degradację lub usunięcie leku z powierzchni oka, przez co stężenie leku jest dalekie od terapeutycznego. Przez te czynniki substancje hydrofobowe nie są też w stanie przeniknąć do tkanek tylnej części oka, gdzie mogłyby służyć w leczeniu retinopatii cukrzycowej czy związanego z wiekiem zwyrodnienia plamki oka. Jednakże zastosowanie nanomicelli jako nośników substancji hydrofobowych może rozwiązać ten problem. Dokonano próby zamknięcia w nanomicellach woklosporyny, deksametazonu i rapamycyny [Vadlapudi i Mitra A. K., 2013]. Wszystkie te leki są lekami silnie hydrofobowymi, więc ich rozpuszczalność w wodzie jest niezwykle niska. Jednakże „kapsułkowanie" ich nanomicellami znacznie zwiększyło ich rozpuszczalność i uzyskano preparaty o stężeniach odpowiednio 2, 1 i 2 mg/ml, które pozwalają na dostarczenie do oka dużych ilości substancji czynnej. Dodatkowo, zaobserwowano dużo wyższe stężenia tych substancji w siatkówce i naczyniówce, co sugeruje, że nanomicelle mogą stanowić rozwiązanie dla leczenia chorób tylnych części oka. Co ważne, bezpieczeństwo tych preparatów wydaje się zadowalające – nie wykryto obecności substancji leczniczych w soczewce i ciele szklistym, co wskazuje na odpowiednią dystrybucję leku w obrębie oka i zmniejszenie możliwości wystąpienia poważnych działań niepożądanych, tj. zaćmy czy wzrostu ciśnienia śródgałkowego. Jako, że podawanie leku do oka jest przyjazną pacjentowi formą podania leku, opracowanie leków doocznych zamkniętych w nanomicellach znacznie poprawia skuteczność leczenia wielu chorób oczu.

4. Podsumowanie

Wykorzystanie mikro- i nanostruktur jako nośników leków jest bardzo obiecującym kierunkiem rozwoju farmacji. Pomimo, że dendrymery, liposomy i nanomicelle są znane od kilkudziesięciu lat, to w XXI wieku w pełni ukazał się ich potencjał jako nośników dla substancji leczniczych. Nowe rozwiązania zawsze niosą ze sobą pewne ryzyko stosowania *in vivo* - poza jak najskuteczniejszym działaniem leku, najważniejsze jest zdrowie pacjenta. Obecna wiedza na temat toksyczności tych nośników jest dość okrojona, z tego powodu konieczne jest staranne ich projektowanie i badanie bezpieczeństwa ich stosowania, co umożliwi sprawne ich wprowadzenie do powszechnego użycia. Zastosowanie mikro- i nanostruktur jako nośników przynosi ze sobą nie tylko zwiększenie trwałości czy biodostępności substancji leczniczych, ale także nowe możliwości jeżeli chodzi o sposób podania leku, kontrolowanie obecności i funkcji leku w organizmie czy znalezienie nowego zastosowania dla leku. Różnorodność tych struktur jest oszałamiająca, a ze względu na możliwości ich szeroko pojętej modyfikacji, mogą one przynieść przełomowe osiągnięcia w dziedzinach farmacji i medycyny.

Bibliografia:

1. Ahmed SE, Martins AM, Husseini GA. (2015) The use of ultrasound to release chemotherapeutic drugs from micelles and liposomes. J Drug Target 23(1), 16-42.
2. Brignole C., Pagnan G., Marimpietri D., Cosimo E., Allen T.M., Ponzoni M., Pastorino F. (2003) Targeted delivery system for antisense oligonucleotides: a novel experimental strategy for neuroblastoma treatment. Cancer Lett., 197, 231-235.
3. Chiappetta DA, Hocht C, Taira C, Sosnik A. (2011) Oral pharmacokinetics of the anti-HIV efavirenz encapsulated within polymeric micelles. Biomaterials, 32(9), 2379-2387
4. Devarakonda B., Hill R.A., Liebenberg W., Brits M., de Villiers M.M. (2005) Comparison of the aqueous solubilization of practically insoluble niclosamide by polyamidoamine (PAMAM) dendrimers and cyclodextrins. Int. J. Pharm., 304, 193–209.
5. Gabizon A., Chisin R., Amselem S., Druckmann S., Cohen R., Goren D., et al. (1991) Pharmacokinetic and imaging studies in patients receiving a formulation of liposome-associated adriamycin. Br. J. Cancer, 64, 1125–1132.
6. Gabizon A., Tzemach D., Mak L., Bronstein M. and Horowitz, A. T. (2002) Dose dependency of pharmacokinetics and therapeutic efficacy of pegylated liposomal doxorubicin (DOXIL) in murine models. J. Drug Target, 10, 539–548.
7. Goik U., Załęska-Żyłka I., Pietrzycka A. (2015) Liposomy jako nośniki substancji aktywnych przenoszonych w głąb skóry. Engineering of Biomaterials, Vol. 18, 27-39
8. Honzak L, Sentjurc M. (2000) Developement of liposome encapsulated clindamycin for treatment of acne vulgaris. Eur J Physiol., 400, 44-45.
9. Hua S., Wu S. Y. (2013) The use of lipid-based nanocarriers for targeted pain therapies. Front. Pharmacol., 4:143.
10. Kim D, Lee ES, Park K, Kwon IC, Bae YH. (2008) Doxorubicin loaded pH-sensitive micelle: antitumoral efficacy against ovarian A2780/DOXR tumor. Pharm Res., 25(9), 2074-2082.
11. Kubiak M. (2014) Dendrymery – fascynujące nanocząsteczki w zastosowaniu w medycynie, CHEMIK, 68, 2, 141–150.

12. Leeuw J., Vijlder H.C., Bjerrning P., Neumann Ham. (2009) Liposomes in dermatology today. Jeadv, 23, 505-516.
13. Li X, Li H, Yi W, Chen J, Liang B. (2013) Acid-triggered core cross-linked nanomicelles for targeted drug delivery and magnetic resonance imaging in liver cancer cells. Int J Nanomedicine, 8, 3019-3031.
14. Lin HM, Wang WK, Hsiung PA, Shyu SG. (2010) Light-sensitive intelligent drug delivery systems of coumarin-modified mesoporous bioactive glass. Acta Biomater., 6(8), 3256-3263.
15. Malik N., Evagorou E.G., Duncan R. (1999) Dendrimer-platinate: a novel approach to cancer chemotherapy. Anticancer Drugs, 10, 8, 767–776.
16. Maruyama K. (2002). PEG-immunoliposome. Biosci. Rep., 22, s. 251–266.
17. Meissner J. M., Toporkiewicz M., Matusewicz L., Machnicka B. (2016) Liposomy jako niewirusowe systemy dostarczania leków genetycznych. Postepy Hig. Med. Dosw., 70, 200-209.
18. Moghimi S. M., and Szebeni J. (2003) Stealth liposomes and long circulating nanoparticles: critical issues in pharmacokinetics, opsonization and proteinbinding properties. Prog. Lipid Res., 42, 463–478.
19. Musiał K. (2017) Rośliny lecznicze w najwcześniejszych dokumentach wiedzy medycznej. Rozprawy Społeczne, 11(4), 56-63.
20. Na M., Yiyun C., Tongwen X., Yang D., Xiaomin W., Zhenwei L., Zhichao C., Guanyi H., Yunyu S., Longping W. (2006) Dendrimers as potential drug carriers. Part II. Prolonged delivery of ketoprofen by in vitro and in vivo studies. Eur. J. Med. Chem., 41, 5, 670–674.
21. Rothdiener M., Muller D., Castro P.G., Scholz A., Schwemmlein M., Fey G., Heidenreich O., Kontermann R.E. (2010) Targeted delivery of SiRNA to CD33-positive tumor cells with liposomal carrier systems. J. Control. Release, 144, 251-258.
22. Sercombe L, Veerati T, Moheimani F, Wu SY, Sood AK and Hua S (2015) Advances and Challenges of Liposome Assisted Drug Delivery. Front. Pharmacol., 6, 286.
23. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. (1985) A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. Polym. J., 17, 1, 117–132.
24. Torchilin VP. (2007) Micellar nanocarriers: pharmaceutical perspectives. Pharm Res., 24(1), 1-16.
25. Trinh H. M., Joseph M., Cholkar K., Mitra R., & Mitra A. K. (2017) Nanomicelles in Diagnosis and Drug Delivery. Emerging Nanotechnologies for Diagnostics, Drug Delivery and Medical Devices, 45–58.
26. Ulrich A. S. (2002) Biophysical aspects of using liposomes as delivery vehicles. Biosci. Rep., 22, 129–150.
27. Urbańczyk-Lipkowska Z. (2008) Dendrymery w naukach biomedycznych. Gaz Farm, 11, 34–36.
28. Vadlapudi A. D., & Mitra A. K. (2013) Nanomicelles: an emerging platform for drug delivery to the eye. Therapeutic delivery, 4(1), 1–3.
29. Vögtle F., Weber E. (1974) Octopus molecules. Angew. Chem. Int. Ed., 13, 12, 814–816.

30. Wang T, Yang S, Mei LA, et al. (2014) Paclitaxel-loaded PEG-PE-based micellar nanopreparations targeted with tumor-specific landscape phage fusion protein enhance apoptosis and efficiently reduce tumors. Mol Cancer Ther., 13(12), 2864-2875.
31. Willis M., and Forssen E. (1998) Ligand-targeted liposomes. Adv. Drug Deliv. Rev., 29, 249–271.
32. Wyrębiak R., Olędzka E., Sobczak M. (2019) Dendrymery domino jako innowacyjne nośniki substancji leczniczych, Polimery, 3, 163-172.
33. Yuba E., Tajima N., Yoshizaki Y., Harada A., Hayashi H, Kono K. (2014) Dextran derivative-based pH-sensitive liposomes for cancer immunotherapy. Biomaterials, 35, 3091-3101.

8. ZNAJOMOŚĆ PODSTAW UDZIELANIA PIERWSZEJ POMOCY PRZEZ POLSKĄ MŁODZIEŻ

Agnieszka Maj[1], Dominika Gniewek[2]

[1] Uniwersytecki Szpital Kliniczny im. Jana Mikulicza – Radeckiego we Wrocławiu
Klinika Chirurgii Urazowej i Chirurgii Ręki
ul. Borowska 213, 50-556 Wrocław

[2] Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Wydział Nauk o Zdrowiu
Studenckie Koło Naukowe Pielęgniarstwa Internistycznego
ul. Kazimierza Bartla 5, 50-50-996 Wrocław
Email: dominika.gniewek@wp.pl

Streszczenie:
Wstęp. Szybka reakcja w przypadku stanu nagłego zagrożenia życia niejednokrotnie decyduje o przeżyciu osoby poszkodowanej. Jednak jak pokazują badania CBOS z 2007 roku, że niemal 43% osób nie jest w stanie udzielić pierwszej pomocy. Przyczyną tego stanu rzeczy najczęściej jest strach przed braniem odpowiedzialności za cudze życie, obawa przed wyrządzeniem poszkodowanemu większej szkody oraz strach przed prawnymi konsekwencjami udzielania pomocy.
Cel pracy. Celem niniejszej pracy była ocena stanu wiedzy polskiej młodzieży na temat zasad udzielania pierwszej pomocy.
Materiał i metody. W badaniu udział wzięło 200 uczniów liceów, techników oraz szkół wyższych. Jako narzędzie badawcze wykorzystano test wiedzy z zakresu pierwszej pomocy. Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej.
Wyniki. W badaniu wzięło udział łącznie 200 osób, z czego 15% to kobiety a 85% to mężczyźni. 81% przebadanych jest w trakcie nauki. 63% ankietowanych mieszka w mieście. Na podstawie zabranych danych dotyczących wieku badanych osób, utworzono następujące kategorie wiekowe: do 16 lat – 25%, 17-18 lat – 25,5%, 19-20 lat – 21% powyżej 20 lat – 28,5%. Wśród badanych dokonano oceny poziomu wiedzy na temat podstaw udzielania pierwszej pomocy. W pytaniach jednokrotnego wyboru przyznawano jeden punkt za wskazanie poprawnej odpowiedzi. W przypadku pytań wielokrotnego wyboru przyznawano jeden punkt za wskazanie każdej poprawnej odpowiedzi a także za niewskazanie każdej niepoprawnej. Im więcej łącznie punktów uzyskano, tym wyższy był poziom wiedzy ankietowanych osób. Możliwa do uzyskania liczba punktów zawierała się w przedziale 0 – 50 punktów. Wyniki punktowe następnie ustandaryzowano do wartości 100 i uzyskano odsetek prawidłowych odpowiedzi. Wyniki te podzielono według następujących przedziałów: poziom najniższy (do 75% poprawnych odpowiedzi), poziom przeciętny (76 – 80% poprawnych odpowiedzi), poziom najwyższy (powyżej 80% poprawnych odpowiedzi).
Wnioski. Dużym zaskoczeniem było to, iż wiek ankietowanych nie ma istotnego znaczenia w poziomie wiedzy na temat pierwszej pomocy. Wykazano, że poziom wiedzy zależy od miejsca zamieszkania. Ankietowani, którzy mieszkali poza miastem wykazywali mniejszą wiedzę na temat pierwszej pomocy niż osoby mieszkające w mieście. Wykazano także, że osoby których zaciekawiła tematyka szkolenia, niezależnie od tego kto je prowadził, zdecydowanie więcej z niego wyniosły, czego dowodem jest większa znajomość zasad pierwszej pomocy.

Słowa kluczowe: pierwsza pomoc, wiedza, edukacja, uczniowie

1. Wstęp

Mianem pierwszej pomocy określa się zespół czynności, których podjęcie ma na celu przywrócenie podstawowych czynności życiowych u osoby w stanie nagłego zagrożenia życia. Najczęściej są one wykonywane przez osobę będącą świadkiem wypadku. Mogą one być wykonywane za pomocą dostępnych powszechnie środków medycznych i produktów leczniczych [1]. Celem podejmowania czynności ratunkowych jest ratowanie życia ludzkiego oraz zapobieganie późnym konsekwencją doznanego urazu. Nabierają one szczególnego znaczenia w przypadku osoby poszkodowanej, ponieważ od ich podjęcia uzależnione jest jego życie i zdrowie. Szanse na przeżycie pacjenta zwiększają się wraz z wyższym poziomem wiedzy raz umiejętności osoby udzielającej pomocy

W miarę rozwoju cywilizacji oraz zwiększeniem się tempem życia ludzi coraz bardziej powszechne stają się wypadki oraz choroby, a w szczególności choroby układu krążenia. Szacuje się, że w Polsce średnia liczba zgonów spowodowanych wypadkami jest niemal trzy razy wyższa niż w całej Europie. Z danych GUS pochodzących z roku 2010 doszło do niemal 38 tysięcy wypadków, w których rannych zostało 48 tysięcy osób, a zginęło 3,9 tysięcy. Najczęstszym miejscem, w którym dochodzi do nagłego zagrożenia zdrowia i życia człowieka są gospodarstwa domowe, miejsca pracy, nauki oraz na ulicy, czyli tam, gdzie najczęściej nie ma fachowej pomocy. Szacuje się, że średni czas dotarcia służb ratowniczych na miejsce zdarzenia wynosi w miastach około 8-12 minut, a poza nimi nawet 15. Każda minuta opóźnienia w udzieleniu pomocy to spadek szans na przeżycie poszkodowanego o 7-10%, a już po 4 minutach zmiany do jakich doszło w mózgu są nieodwracalne. Wiele badań wskazuje, ze szybkie podjęcie akcji ratowniczej znacznie zwiększa szanse na przeżycie oraz poprawiają jego jakość poprzez ograniczenie powstawania zmian neurologicznych w ośrodkowym układzie nerwowym. Niestety jednak tylko 20% świadków wypadków podejmuje odpowiednie działania. W związku z czym celowe staje się edukowanie i podnoszenie społecznej świadomości na temat udzielania pierwszej pomocy. Wiele badan przeprowadzonych w różnych grupach mieszkańców polski pokazuje, że stan wiedzy mieszkańców naszego kraju na temat zasad udzielania pierwszej pomocy jest zatrważająco niski.

2. Cel pracy

Celem pracy było określenie poziomu wiedzy polskiej młodzieży na temat zasad udzielania pierwszej pomocy.

3. Materiał i metody

Badaniem objęto grupę 200 osób będących w chwili prowadzenia badania uczniami szkół ponadpodstawowych oraz wyższych. Badania przeprowadzono od maja do lipca 2020 roku poprzez rozprowadzenie ankiety na jednym z portali społecznościowych. Udział w badaniach był dobrowolny i anonimowy, a osoby biorące w nich udział wyraziły dobrowolna zgodę na uczestnictwo.

W badaniach wykorzystano metodę sondażu diagnostycznego, a narzędziem badawczym był kwestionariusz ankiety opracowany w oparciu o aktualne wytyczne RKO z 2010 roku. Określając poziom wiedzy oceniano odpowiedzi ankietowanych na pytania zakresu resuscytacji krążeniowo-oddechowej i zasad udziela pierwszej pomocy. Ankieta składa się z dwóch części. Pierwsza z nich odnosiła się do danych socjo- odemograficnych. Celem drugiej części ankiety było określenie poziomu wiedzy ankietowanych na temat zasad udzielania pierwszej pomocy. Część ta składała się z 50 pytań z jedną poprawną odpowiedzią. Maksymalną ilość punktów podzielono na trzy równe przedziały, aby uzyskać statystyczny poziom wiedzy: wysoki, średni i niski. O najniższym poziomie wiedzy świadczył przedział do 75% poprawnych odpowiedzi, poziom przeciętny to 76 – 80% poprawnych odpowiedzi, a poziom najwyższy to powyżej 80% poprawnych odpowiedzi. Analiza jakościowo-ilościowa uzyskanych wyników miała stanowić podstawę do zrealizowania celu pracy.

Jako poziom istotności przyjęto p = 0,05. Poziom istotności to maksymalne dopuszczalne prawdopodobieństwo błędu, polegającego na odrzuceniu prawdziwej hipotezy zerowej H0, która zakłada, że badane grupy nie różnią się pod kątem interesującej nas cechy. Jest to więc stopień wymagań, przy którym podejmuje się decyzję o odrzuceniu lub pozostawieniu hipotezy. Zgodnie z powyższym wyniki $p < 0,05$ oznaczać będą występowanie istotnych zależności pomiędzy zmiennymi. Zmienne wyrażone na poziomie porządkowym lub nominalnym analizowano z wykorzystaniem testów opartych o rozkład chi- kwadrat. W przypadku tabel 2x2 stosowano poprawkę na ciągłość, natomiast, gdy nie zostały spełnione warunki stosowania testu chi-kwadrat wykorzystywany był dokładny test Fishera z rozwinięciem dla tabel większych niż 2x2.

Test przyjmuje hipotezy:

H0: Zmienne nie są zależne

H1 (alternatywna): Występują istotne zależności pomiędzy zmiennymi.

Obliczenia wykonano w środowisku statystycznym R wer.3.6.0, programie PSPP oraz MS Office 2019.

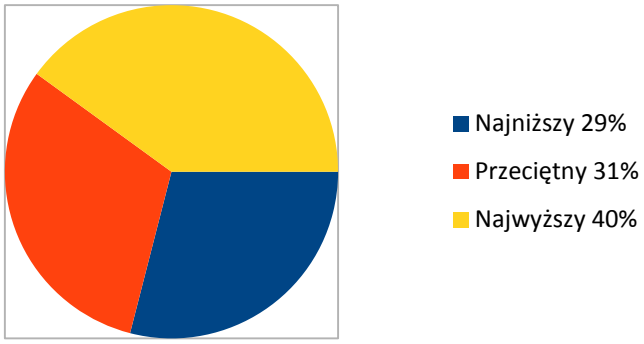
4. Wyniki

W badaniu wzięło udział łącznie 200 osób, z czego 15% to kobiety a 85% to mężczyźni. 81% przebadanych jest w trakcie nauki. 63% ankietowanych mieszka w mieście. Na podstawie zabranych danych dotyczących wieku badanych osób, utworzono następujące kategorie wiekowe: do 16 lat – 25%, 17-18 lat – 25,5%, 19-20 lat – 21% powyżej 20 lat – 28,5%. Charakter badanej grupy zestawiono w tabeli nr 1. Wśród badanych dokonano oceny poziomu wiedzy na temat podstaw udzielania pierwszej pomocy. W pytaniach jednokrotnego wyboru przyznawano jeden punkt za wskazanie poprawnej odpowiedzi. W przypadku pytań wielokrotnego wyboru przyznawano jeden punkt za wskazanie każdej poprawnej odpowiedzi a także za niewskazanie każdej niepoprawnej. Im więcej łącznie punktów uzyskano, tym wyższy był poziom wiedzy ankietowanych osób. Możliwa do uzyskania liczba punktów zawierała się w przedziale 0 – 50 punktów. Wyniki punktowe następnie ustandaryzowano do wartości 100 i uzyskano odsetek prawidłowych odpowiedzi. Wyniki te podzielono według następujących przedziałów: poziom najniższy (do 75% poprawnych odpowiedzi), poziom przeciętny (76 – 80% poprawnych odpowiedzi), poziom najwyższy (powyżej 80% poprawnych odpowiedzi). Przedziały te zostały utworzone w oparciu o dążenie do jak

największej równoliczności przypadków (osób) w każdym z przedziałów, oczekiwanej ze względu na założenia stosowania testów statystycznych. Dążono więc do równoliczności ilości przypadków w przedziałach a nie do jednakowych rozpiętości zakresu przedziałów. Rozkład poziomów wiedzy przedstawiono na wykresie nr 1.

Tabela 1. Dane socjodemograficzne

Dane	**n**	**%**
Płeć		
Kobieta	30	15%
Mężczyzna	170	85%
Pobieranie nauki		
Tak	162	81%
Nie	38	19%
Miejsce zamieszkania		
Miasto	126	63%
Wieś	74	37%
Przedział wiekowy		
Do 16 lat	50	25%
17-18 lat	51	25,5%
19-20 lat	42	21%
Powyżej 20 lat	57	28,5%



Wykres 1. Rozkład poziomów wiedzy na temat pierwszej pomocy

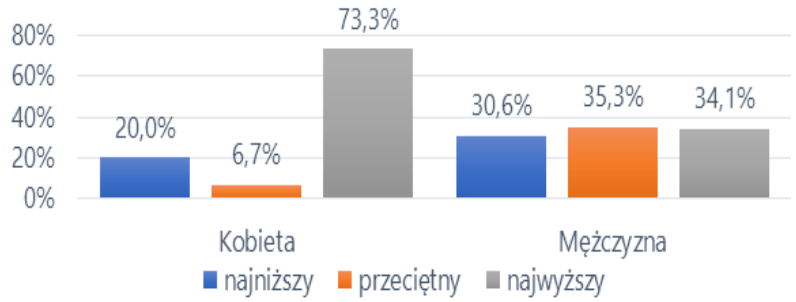
Osoby reprezentujące najniższy poziom wiedzy (czyli takie, które uzyskały wynik do 75% maksymalnego możliwego do uzyskania wyniku) stanowiły 29% grupy. Reprezentujący przeciętny poziom wiedzy stanowili 31%, a najwyższy – 40% badanych. Postawione zostały rożne hipotezy. Pierwszą z nich było „Mężczyźni w mniejszym stopniu niż kobiety umieją udzielić prawidłowo pierwszej pomocy. Jako wyznacznik umiejętności udzielenia

prawidłowo pierwszej pomocy uznano wspomniany wcześniej poziom wiedzy – im wyższy był poziom wiedzy, tym większa umiejętność prawidłowego udzielenia pomocy. Weryfikację występowania zależności przeprowadzono przy wykorzystaniu testu chi-kwadrat. Przyjęto poziom istotności $p = 0,05$. Oznacza to, iż wyniki $p < 0,05$ wskazują na występowanie istotnych zależności pomiędzy badanymi zmiennymi. Wyniki testu przedstawiono w tabeli nr 2. Uzyskany wynik był statystycznie istotny ($p < 0,05$). Tabela przedstawia istotne zależności pomiędzy badanymi zmiennymi. Wynik $p < 0,05$ świadczy o dużych różnicach w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na płeć. Kobiety najczęściej reprezentowały najwyższy poziom wiedzy (73,3%), podczas gdy mężczyźni najczęściej reprezentowali poziom przeciętny (35,3%). Kobiety istotnie statystycznie częściej ($p < 0,05$) od mężczyzn reprezentowały najwyższy poziom wiedzy. Inaczej mówiąc reprezentowały one istotnie wyższy poziom wiedzy. Dane te przedstawia wykres nr 2.

Tabela 2. Mężczyźni w mniejszym stopniu niż kobiety umieją udzielić prawidłowo pierwszej pomocy

			Płeć		Wynik testu
			Kobieta	Mężczyzna	
Poziom wiedzy	najniższy	N	6	52	$\chi^2 = 17,531$ $df = 2$ $p = 0,001$
		%	20,0%	30,6%	
	przeciętny	N	2	60	
		%	6,7%	35,3%	
	najwyższy	N	22	58	
		%	73,3%	34,1%	
Ogółem		N	30	170	
		%	100,0%	100,0%	

χ^2 – statystyka testu; *df* – stopnie swobody; *N* – liczebność; *p* – istotność statystyczna



Wykres 2. Zależność wiedzy na temat pierwszej pomocy od płci

Występuje istotna zależność ($p < 0,05$) pomiędzy płcią a poziomem wiedzy badanych dotyczącej udzielania pierwszej pomocy – mężczyźni charakteryzowali się istotnie niższym poziomem wiedzy. W związku z powyższym hipotezę mówiącą, że mężczyźni w mniejszym stopniu niż kobiety umieją udzielić prawidłowo pierwszej pomocy, przyjęto. Kolejną hipotezą było stwierdzenie, iż „Im młodsza osoba tym więcej błędów popełni przy udzielaniu pierwszej pomocy. Wyniki testu prezentuje tabela nr 3.

Tabela 3. Im młodsza osoba tym więcej błędów popełni przy udzielaniu pierwszej pomocy

			Przedział wiekowy				Wynik testu
			do 16 lat	17 - 18 lat	19 - 20 lat	powyżej 20 lat	
Poziom wiedzy	najniższy	N	19	13	12	14	$\chi^2 = 11{,}352$ $df = 6$ $p = 0{,}078$
		%	38,0%	25,5%	28,6%	24,6%	
	przeciętny	N	20	15	14	13	
		%	40,0%	29,4%	33,3%	22,8%	
	najwyższy	N	11	23	16	30	
		%	22,0%	45,1%	38,1%	52,6%	
Ogółem		N	50	51	42	57	
		%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	

χ^2 – statystyka testu; *df* – stopnie swobody; *N* – liczebność; *p* – istotność statystyczna

Uzyskany wynik nie był istotny statystycznie ($p > 0{,}05$). Tabela przedstawia brak istotnych zależności ($p > 0{,}05$) pomiędzy badanymi zmiennymi, a wynik $p > 0{,}05$ świadczy o małych różnicach w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na wiek. Osoby w wieku do 16 lat najczęściej reprezentowały przeciętny poziom wiedzy (40%), natomiast osoby w wieku 17 – 18 lat (45,1%), 19 – 20 lat (38,1%) oraz powyżej 20 lat (52,6%) reprezentowały najczęściej najwyższy poziom wiedzy. Mimo iż osoby w wieku do 16 lat charakteryzowały się wyraźnie niższym poziomem wiedzy, to nie były to różnice istotne statystycznie ($p > 0{,}05$). Nie występują więc istotne różnice w poziomie wiedzy pomiędzy badanymi grupami wiekowymi. Hipoteza ta zatem została odrzucona. Trzecią hipotezą było stwierdzenie, iż osoby uczące się mają większą wiedzę na temat pierwszej pomocy niż osoby, które się nie uczą. Wyniki testu zostały zaprezentowane w tabeli nr 4. Wynik nie jest istotny statystycznie ($p > 0{,}05$). Świadczy to o małych różnicach w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na fakt pobierania nauki. Osoby uczące się reprezentowały najczęściej najwyższy poziom wiedzy (41,4%), a osoby nie uczące się reprezentowały najczęściej poziom najniższy (36,8%). Wskazane różnice były jednak zbyt małe aby stanowić różnice istotne statystycznie ($p > 0{,}05$). Nie występują więc istotne różnice w poziomie wiedzy pomiędzy osobami uczącymi się i nie uczącymi się. Powyższe wyniki zostały zobrazowane na wykresie nr 3. Hipoteza została odrzucona.

Tabela 4. Osoby uczące się mają większą wiedzę na temat pierwszej pomocy niż nieuczące się

			Pobieranie nauki		Wynik testu
			Tak	Nie	
Poziom wiedzy	najniższy	N	44	14	$\chi^2 = 1{,}452$ $df = 2$ $p = 0{,}484$
		%	27,2%	36,8%	
	przeciętny	N	51	11	
		%	31,5%	28,9%	
	najwyższy	N	67	13	
		%	41,4%	34,2%	
Ogółem		N	162	38	
		%	100,0%	100,0%	

χ^2 – statystyka testu; *df* – stopnie swobody; *N* – liczebność; *p* – istotność statystyczna



Wykres 3. Poziom wiedzy na temat udzielania pierwszej pomocy w zależności od pobierania nauki

Hipoteza 4: Osoby u których szkolenie przeprowadzał ratownik medyczny mają większą wiedzę na temat pierwszej pomocy niż pozostałe osoby. Wyniki testu zostały przedstawione w tabeli nr 5. Wynik nie jest istotny statystycznie ($p > 0,05$). Oznacza to występowanie małych różnic w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na prowadzącego szkolenie. Osoby u których szkolenie przeprowadzał ratownik medyczny najczęściej (40,0%) reprezentowały najwyższy poziom wiedzy, podobnie jak pozostałe osoby (40,0%), nie może więc być tutaj mowy o różnicach istotnych statystycznie ($p > 0,05$). Nie występują więc istotne różnice w poziomie wiedzy pomiędzy osobami u których szkolenie z zakresu pierwszej pomocy udzielał ratownik medyczny a pozostałymi osobami. Hipotezę odrzucono.

Tabela 5. Poziom wiedzy na temat pierwszej pomocy w zależności od prowadzącego szkolenie

			Prowadzący szkolenie		Wynik testu
			ratownik medyczny	pozostałe	
Poziom wiedzy	najniższy	N	29	29	$\chi^2 = 0,281$ $df = 2$ $p = 0,869$
		%	27,6%	30,5%	
	przeciętny	N	34	28	
		%	32,4%	29,5%	
	najwyższy	N	42	38	
		%	40,0%	40,0%	
Ogółem		N	105	95	
		%	100,0%	100,0%	

χ^2 – statystyka testu; *df* – stopnie swobody; *N* – liczebność; *p* – istotność statystyczna

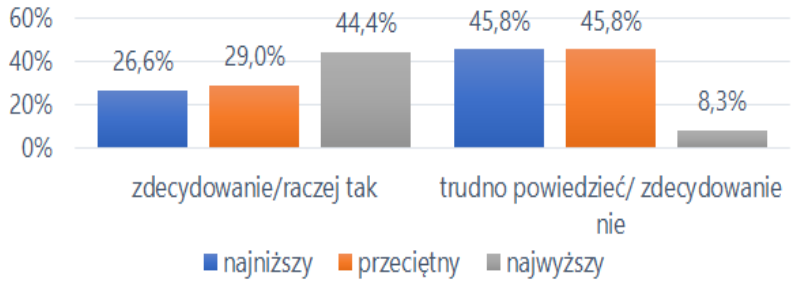
Kolejną hipotezą było stwierdzenie, iż osoby które tematyka zainteresowała lepiej poradziły sobie z udzieleniem prawidłowych odpowiedzi niż osoby, których szkolenie nie ciekawiło. Wyniki testu zostały zaprezentowane w tabeli nr 6. Wynik testu jest istotny statystycznie ($p < 0,05$). Możemy więc mówić o występowaniu dużych różnic w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na zainteresowanie szkoleniem. Osoby, które były zainteresowane tematyką szkolenia najczęściej reprezentowały najwyższy poziom wiedzy

(44,4%), z kolei osoby, które nie były tym zainteresowane bądź takie, którym trudno było to określić, najczęściej reprezentowały poziom najniższy oraz przeciętny (po 45,8%). Osoby zainteresowane szkoleniem istotnie statystycznie częściej ($p < 0,05$) reprezentowały poziom najwyższy, innymi słowy charakteryzowały się istotnie większą wiedzą w zakresie udzielania pierwszej pomocy. Wyniki zostały zobrazowane w wykresie nr 4. Hipoteza została przyjęta.

Tabela 6. Osoby które tematyka zainteresowała lepiej poradziły sobie z udzieleniem prawidłowych odpowiedzi niż osoby, których szkolenie nie ciekawiło

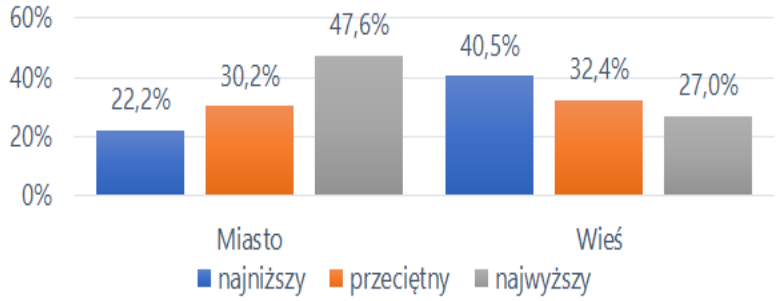
			Zainteresowanie tematyką szkolenia		Wynik testu
			zdecydowanie/ raczej tak	trudno powiedzieć/ zdecydowanie nie	
Poziom wiedzy	najniższy	N	45	11	$\chi^2 = 11,433$ $df = 2$ $p = 0,003$
		%	26,6%	45,8%	
	przeciętny	N	49	11	
		%	29,0%	45,8%	
	najwyższy	N	75	2	
		%	44,4%	8,3%	
Ogółem		N	169	24	
		%	100,0%	100,0%	

χ^2 – statystyka testu; *df* – stopnie swobody; *N* – liczebność; *p* – istotność statystyczna



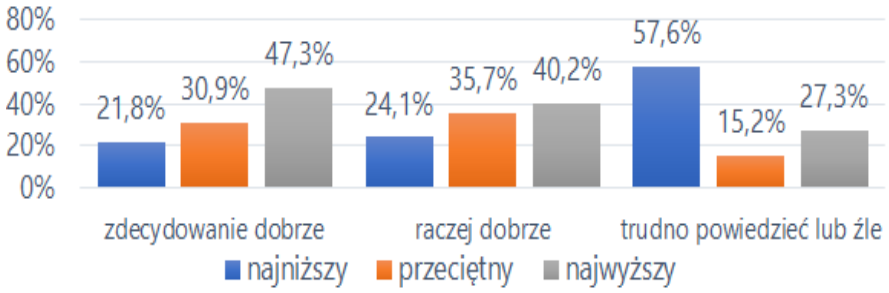
Wykres 4. Poziom wiedzy a zainteresowanie tematyką

Hipoteza 6: Występuje zależność pomiędzy miejscem zamieszkania a poziomem wiedzy. Wynik był istotny statystycznie ($p < 0,05$), co potwierdza występowanie dużych różnic w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na miejsce zamieszkania. Osoby zamieszkałe w mieście najczęściej reprezentowały najwyższy poziom wiedzy (47,6%), a zamieszkałe na wsi – najniższy (40,5%). Z powyższego badania wynika, iż osoby zamieszkałe w mieście charakteryzowały się istotnie statystycznie większą ($p < 0,05$) wiedzą z zakresu udzielania pierwszej pomocy od osób zamieszkałych na wsi. Wyniki zostały zaprezentowane poniżej w wykresie nr 5. Hipoteza została przyjęta.



Wykres 5. Zależność pomiędzy miejscem zamieszkania a poziomem wiedzy na temat pierwszej pomocy

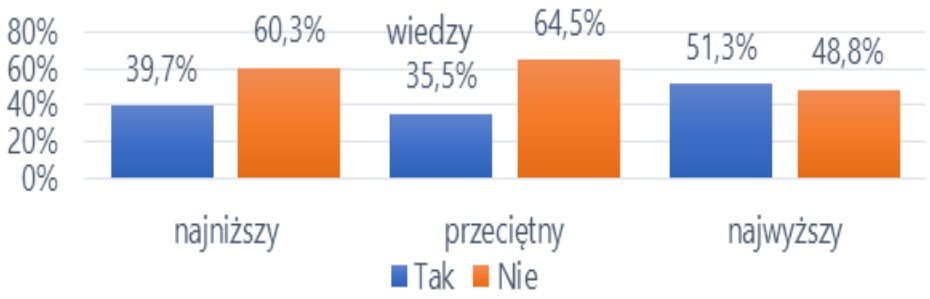
Kolejnym nurtującym pytaniem było, czy występuje zależność pomiędzy samooceną wiedzy a jej rzeczywistym poziomem. Wynik testu jest istotny statystycznie ($p < 0,05$), co świadczy o dużych różnicach w rozkładzie poziomu wiedzy w podziale na samoocenę wiedzy. Osoby oceniające swoją wiedzę zdecydowanie dobrze (47,3%) oraz raczej dobrze (40,2%) najczęściej reprezentowały najwyższy poziom wiedzy, podczas gdy osoby oceniające wiedzę raczej źle, zdecydowanie źle, bądź nie potrafiące jej określić najczęściej reprezentowały najniższy poziom rzeczywistej wiedzy. Osoby nie potrafiące ocenić swojej wiedzy w zakresie pierwszej pomocy bądź oceniające ją źle charakteryzowały się istotnie statystycznie niższym ($p < 0,05$) poziomem faktycznej wiedzy niż osoby oceniające się raczej czy zdecydowanie dobrze. Poniżej zobrazowanie zmiennych na wykresie 6.



Wykres 6. Zależność pomiędzy samooceną wiedzy a jej rzeczywistym poziomem

Ostatnia hipoteza jest następująca: Występuje zależność pomiędzy poziomem wiedzy a udzieleniem kiedykolwiek pierwszej pomocy. Uzyskany wynik nie jest istotny statystycznie ($p > 0,05$) i mówi o małych różnicach w rozkładzie udzielenia kiedykolwiek pomocy w podziale na poziom wiedzy. Osoby reprezentujące najniższy poziom wiedzy najczęściej (60,3%) nie udzielały nigdy pierwszej pomocy, podobnie jak osoby reprezentujące przeciętny poziom wiedzy (64,5%), z kolei osoby reprezentujące najwyższy poziom wiedzy najczęściej pierwszej pomocy udzielały (51,3%). Osoby posiadające największą wiedzę wyraźnie częściej udzielały komuś pierwszej pomocy, jednak nie były to różnice istotne statystycznie ($p > 0,05$). Nie występują więc istotne różnice w udzielaniu kiedykolwiek pomocy, które

wynikać by mogły z poziomu wiedzy w zakresie pierwszej pomocy. Wynik prezentuje wykres nr 7. Hipoteza została odrzucona.



Wykres 7. Poziom wiedzy a udzielanie kiedykolwiek pomocy

5. Omówienie

Wiedza świadka na temat RKO i zasad udzielania pierwszej pomocy w sytuacjach nagłych decyduje o szansach przeżycia poszkodowanego. [5,6]. Wprowadzona w 1999 roku reforma oświaty spowodowała, że podstawy nauczania pierwszej pomocy wdrażane są na każdym etapie edukacji, a za sprawą utworzonej w 2002 roku Polskiej Rady Resuscytacji rozpowszechniane są liczne kursy z zakresu resuscytacji krążeniowo-oddechowej również dla laików. Zatem prawie każdy ma dostęp do wiedzy na temat pierwszej pomocy [6]. Wiedza uczniów z zakresu RKO jest zdecydowanie niższa niż ta dotycząca znajomości zasad udzielania pierwszej pomocy w sytuacjach innych niż zatrzymanie krążenia. Podczas, gdy 30% badanej populacji uczniów charakteryzuje się wysokim poziomem wiedzy na temat znajomości zasad udzielania pierwszej pomocy, to ten sam wysoki poziom wiedzy, ale dotyczący zasad i technik RKO, dotyczy zaledwie 7% badanej grupy. Uczniowie mają trudności, np. w określeniu, kiedy rozpocząć resuscytację. Tylko 15% zgodnie z obowiązującymi wytycznymi wskazuje na stan nieprzytomności połączony z nieprawidłowym, niewydolnym oddechem. Podobnie tylko taki odsetek respondowanych wie, że stanowi to również podstawę do użycia AED. Znaczna większość, bo aż 2/3 ankietowanej grupy ankietowanych nie wie jak prawidłowo wykonać oddech ratowniczy, a prawie połowa - jak powinien wyglądać prawidłowy ucisk klatki piersiowej podczas masażu zewnętrznego serca, ani w jakim stosunku do oddechów ratunkowych ma być prowadzony. Problematyczne jest również określenie, kiedy można przerwać resuscytację. Tylko 1/3 badanych odpowiadała, że wyczerpanie sił stanowi dla ratującego sytuację, w której może przerwać akcję ratunkową. Prawie połowa ankietowanych studentów oceniła swoją wiedzę z zakresu zasad udzielania pierwszej pomocy, jako dostateczną, nieco ponad 1/4 - uznała ją za niedostateczną, a zaledwie 4% respondowanych uważa, że jest bardzo dobra. Podobne, niskie wyniki samooceny uczniów i studentów dotyczącej posiadanych umiejętności odnotowano w zbiorowych publikacjach pod kierunkiem Chemperek [4]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy poziomem wiedzy studentów a uczelnią, na której się kształcą. Wysoki poziom wiedzy z pierwszej pomocy zdecydowanie najczęściej był odnotowywany wśród studentów Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego, co nie było zaskoczeniem. Zastanawiał natomiast fakt, że poziom ten charakteryzował jedynie 40% tej populacji, przy jednoczesnym 12% udziale studentów o niskim poziomie wiedzy z zakresu

pierwszej pomocy. Na wszystkich pozostałych uczelniach dominował statystyczny średni poziom wiedzy, który charakteryzował 71-85% ankietowanych. Najwyższy odsetek respondentów o niskim poziomie wiedzy z analizowanego tematu zaobserwowano wśród studentów Akademii Sztuk Pięknych (1/4 badanej populacji). Analiza przeprowadzonych badań wykazała również związek pomiędzy poziomem wiedzy z pierwszej pomocy a kierunkiem, na którym się kształcą studenci. Istotnie wyższy odsetek wysokiego poziomu wiedzy z pierwszej pomocy, na tle pozostałych kierunków, zaobserwowano u studiujących na kierunkach przyrodniczych – 17% badanej populacji, natomiast u ponad 1/5 studentów kierunków artystycznych badany poziom wiedzy okazał się poziomem niskim. Studentów innych kierunków charakteryzował średni poziom wiedzy i dotyczył od 73-86% ankietowanych. Niestety, obserwowany wśród studentów dominujący statystyczny średni poziom wiedzy dotyczącej pierwszej pomocy dowodzi, że zdecydowana większość ankietowanych uzyskała maksymalnie tylko do 66% poprawnych odpowiedzi z tego tematu, a wiec nie posiada wystarczającej wiedzy umożliwiającej wykonanie w sposób właściwy czynności ratunkowych. Podobne badania, ale dotyczące całego społeczeństwa, przeprowadzone dwukrotnie przez OBOP, oraz omówione w publikacjach Rasmusa, również wskazują na niewystarczający poziom wiedzy z zakresu pierwszej pomocy [7-9]. Badania Apczyńskiej stanowią kolejne tego potwierdzenie, zwracając uwagę, że najwięcej poprawnych odpowiedzi dotyczących pierwszej pomocy udzielali uczniowie (szkoły średnie i studenci), jednak tylko w 61%. Wyniki te są więc zbliżone do uzyskanych w tej pracy. Inne, liczne publikacje, prowadzone w różnych kręgach społecznych i zawodowych wskazują na ten sam problem, zatem obecne badania dotyczące studentów nie wnoszą żadnych cech poprawy wiedzy z zakresu pierwszej pomocy [10]. Dokonując podsumowania przeprowadzonej analizy badawczej, dochodzi się do wniosku, że wiedza na temat resuscytacji krążeniowo-oddechowej i zasad udzielania pierwszej pomocy w badanej populacji studentów, jest na niewystarczającym poziomie. Zważywszy, że ponad połowa (68%) ankietowanych, jako główne źródło wiedzy z zakresu pierwszej pomocy podaje zajęcia z przysposobienia obronnego w szkole średniej. Dla 32% analogicznym źródłem był kurs prawa jazdy, a dla 23% szkolenie na uczelni. Internet, mimo swojej powszechności w codziennym życiu studentów oraz jako źródło wiedzy dla wielu obszarów ich życia, wskazywany był tylko przez 9% populacji objętej badaniem. Należałoby się zastanowić nad efektywnością nauczania i dalszymi zmianami w systemie oświaty. Takie myślenie zdają się potwierdzać badania Wiśniewskiego i Majewskiego oceniające poziom wiedzy z tego tematu wśród nauczycieli szkół ponadgimnazjalnych, gdzie sami nauczyciele przyznają, że nie potrafią udzielić pierwszej pomocy, a zdecydowana większość uważa, że rozpowszechnianiem wiedzy dotyczącej pierwszej pomocy, powinni zajmować się fachowcy, czyli osoby z wykształceniem medycznym [2]. Koniecznością wydaje się być coraz szersze propagowanie i zachęcanie do szkoleń oraz szerokie informowanie społeczeństwa o zmieniających się na podstawie badań naukowych wytycznych postępowania resuscytacyjnego. Należałoby również zastanowić się nad skutecznymi sposobami propagowania wiedzy i umiejętności pierwszej pomocy wśród ogółu społeczeństwa, a zwłaszcza jego podstaw, czyli wśród młodzieży, gdyż to ona zadecyduje, jaka będzie przyszłość i na jaką pomoc ze strony świadka zdarzenia może liczyć, a jaką otrzyma osoba poszkodowana [11].

6. Wnioski

Postawiono wiele hipotez niektóre zostały odrzucone, a niektóre zostały potwierdzone. Dużym zaskoczeniem było, iż wiek ankietowanych nie ma istotnego znaczenia w przedstawianym poziomie wiedzy na temat pierwszej pomocy. Wykazano również, że poziom wiedzy zależy od miejsca zamieszkania. Ankietowani, którzy mieszkali poza miastem wykazywali mniejszą wiedzę na temat pierwszej pomocy niż osoby mieszkające w mieście. Wykazano również, iż osoby których tematyka szkolenia zaciekawiła, niezależnie od tego kto je prowadził, zdecydowanie więcej z niego wyniosły, czego dowodem jest większa znajomość zasad pierwszej pomocy. Należy się zatem zastanowić, czy niski poziom wiedzy wśród populacji nie wiąże się z tym, że szkolenia nie są wystarczająco atrakcyjne dla osób niezwiązanych z zawodami medycznymi oraz czy nie należy wprowadzić pewnych modyfikacji w programie nauczania.

Bibliografia:

1. Ustawa o Państwowym Ratownictwie Medycznym z dn. z dnia 8 września 2006 r. Dz. U. 2006 nr 191 poz. 1410.
2. Wiśniewski J, Majewski WD. Ocena poziomu wiedzy nauczycieli szkół ponadgimnazjalnych w Zachodniopomorskiem na temat pierwszej pomocy medycznej. Ann Acad Med Stetin 2007;53:114-23.
3. Cooper JA, Cooper JD, Cooper JM. Cardiopulmonary resuscitation. History, current practice and future direction. Circulation 2006;114:2839-49.
4. Chemperek E, Rudnicka-Drożak E. Knowledge of first aid rules among students. Ann UMCS 2000;55:61-6.
5. Grześkowiak M, Bartkowska-Śniatkowska A, Rosada-Kurasińska J. Personel medyczny szpitala pediatrycznego nie ma wystarczającej wiedzy dotyczącej prowadzenia bezprzyrządowej resuscytacji krążeniowo-oddechowej. Anest Inten Terap 2009;3:155-8.
6. Jankowski J, Czajkowski G, Janowski A, Jarosz K. Ocena wybranych czynników wpływających na skuteczność resuscytacji w nagłym zatrzymaniu krążenia poza szpitalem w materiale Oddziału Intensywnej Terapii i Anestezjologii Szpitala Wojewódzkiego w Szczecinie. Med Inten Rat 2005;7:187-94
7. Rasmus A, Balcerzak-Barzdo E, Sikorski T, Kołodziejczyk-Wojtczak D. Gotowość i umiejętności Polaków wzakresie udzielania pierwszej pomocy. Med Inten Rat 2004;7:125-32
8. 8. Rasmus A, Kołodziejczyk-Wojtczak D, Balcerzyk-Barzdo E. Wpływ postępowania resuscytacyjnego na przeżycie chorych po pozaszpitalnych zatrzymaniach krążenia na terenie łódzkiej aglomeracji miejskiej oraz analiza długości życia. Med Inten Rat 2005;4:183-93.
9. Rasmus A, Machała W, Samborska-Sablik A. Udział świadków zdarzenia w czynnościach resuscytacyjnych. Zdrowie Publiczne 2002;112:475-9.
10. Apczyńska A., Cichańska M., Markowski A., Paciorek P., Pawlikowska-Cichy J.: Znajomość zasad udzielania pierwszej pomocy wśród społeczeństwa.; w: Kusztelak A. (red.): Edukacja dla społeczeństwa: życia, nauki, pracy. Poznań: Wydawnictwo Wyższej Szkoły Bezpieczeństwa; 2005. str. 103-11.

11. Zapała E, Bała M, Jaeschke R. Resuscytacja podjęta przez przygodnego świadka zwiększa szanse uniknięcia powikłań neurologicznych. Opracowanie na podstawie: Cardiopulmonary resuscitation by bystanders with chest compression only (SOS-KANTO), an observational study. Med Prakt 2007;10:92-7.

9. OCENA CZĘSTOTLIWOŚCI SPOŻYCIA ŻYWNOŚCI BĘDĄCEJ ŹRÓDŁEM PRZECIWUTLENIACZY W WYBRANEJ GRUPIE POPULACYJNEJ

mgr inż. Aleksandra Purkiewicz
opiekun naukowy: dr inż. Joanna Ciborska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Wydział Nauki o Żywności
Koła Naukowe Żywienia i Profilaktyki Żywieniowej
ul. Michała Oczapowskiego 2 10-719 Olsztyn
Email: ola-purkiewicz@wp.pl

1. Wstęp

Żywność w zdrowiu człowieka odgrywa kluczowe znaczenie. Liczne badania prezentują oddziaływanie różnorodnych biologicznie aktywnych związków na funkcjonowanie organizmu człowieka na poziomie molekularnym. Szczególną uwagę wzbudza wpływ substancji pokarmowych na kształtowanie prawidłowego stanu zdrowia i na hamowanie powstawania chorób [Grajek, 2004]. Prawidłowa żywienie powinno być zbilansowane pod względem zawartości antyoksydantów. Wraz z dietą dostarcza się głownie witaminy antyoksydacyjne – A, C oraz E, które są kluczowymi składnikami warunkującymi utrzymanie homeostazy oraz zachowanie prawidłowości licznych procesów biochemicznych [Czyżewska-Majchrzak, 2014].

Produkty roślinne są szczególnie bogatym źródłem antyoksydantów, takich jak związki polifenolowe, witaminy antyoksydacyjne, karotenoidy czy składniki mineralne. Dieta bogata w produkty pochodzenia roślinnego jest istotna w profilaktyce i leczeniu różnego rodzaju chorób, m.in.: cukrzycy typu 2, miażdżycy, choroby Parkinsona czy Alzheimera [Stolarzewicz i in., 2013].

Celem pracy była analiza częstotliwości spożycia żywności będącej źródłem naturalnych przeciwutleniaczy w wybranej grupie populacyjnej.

2. Materiał i metody

Badaną grupę stanowili kobiety i mężczyźni w różnym wieku. Badanie przeprowadzono na przełomie marca i kwietnia 2020 roku za pośrednictwem elektronicznego kwestionariusza. W badaniu udział wzięło 150 osób, w tym 95 kobiet (67%) oraz 55 mężczyzn (33%). W badanej grupie zanotowano 48% osób z wykształceniem wyższym, 47% z wykształceniem średnim oraz 5% respondentów, którzy zadeklarowali wykształcenie zasadnicze zawodowe. Wśród badanych większy odsetek osób mieszkał w mieście (75%), w tym 46% w mieście powyżej 100 tysięcy mieszkańców i 29% w mieście poniżej 100 tysięcy mieszkańców. Odsetek 25% osób zamieszkiwał wieś.

W badanej grupie podjęto próbę ustalenia nawyków żywieniowych związanych z konsumpcją produktów żywnościowych będących źródłem antyoksydantów (owoce jagodowe, kiwi i cytrusy, jabłka i gruszki, owoce pestkowe, warzywa krzyżowe, warzywa

zielone liściaste, warzywa żółto – pomarańczowe, soki owocowe i warzywne, ziarna, orzechy, kakao, gorzka czekolada, kawa, herbata oraz wino czerwone).

Jako narzędzie badawcze wykorzystano zmodyfikowany kwestionariusz częstotliwości spożycia żywności (*Food Frequency Questionnarie,* FFQ – 6) (tabela 1), uwzględniający produkty spożywcze będące źródłem antyoksydantów. Zadanie respondentów polegało na wskazaniu częstotliwości spożywania wyżej wymienionych produktów żywnościowych w ciągu ostatnich 12 miesięcy, posługując się 6 kategoriami częstotliwości spożycia żywności: (1) nigdy lub prawie nigdy, (2) raz w miesiącu lub rzadziej, (3) kilka razy w miesiącu, (4) kilka razy w tygodniu, (5) codziennie, (6) kilka razy dziennie [Wądołowska, 2013].

Tabela 1 Zmodyfikowany kwestionariusz częstotliwości spożycia żywności FFQ-6.

Jak często w ciągu ostatnich 12 miesięcy pił(a) lub jadł(a) Pan(i):	**Nigdy lub prawie nigdy**	**W miesiącu**		**Kilka razy w tygodniu**	**Na dzień**	
		1 raz	**Kilka razy**		**1 raz**	**Kilka razy**
Kody częstości spożycia:	*(1)*	*(2)*	*(3)*	*(4)*	*(5)*	*(6)*
Owoce jagodowe (truskawki, maliny, porzeczki)						
Kiwi i cytrusy						
Jabłka i gruszki						
Owoce pestkowe (morele, wiśnie, brzoskwinie)						
Warzywa krzyżowe (kapusta biała/włoska/pekińska, kalafior, brokuły, jarmuż)						
Warzywa zielone liściaste (szpinak, cykoria, sałata, rukola, seler naciowy)						
Warzywa żółto-pomarańczowe (papryka, marchew, pomidor)						
Soki owocowe i warzywne						
Ziarna (dyni, sezamu, słonecznika)						

Orzechy						
Kakao						
Gorzką czekoladę						
Kawa						
Herbata						
Wino czerwone						

Obliczenia statystyczne zostały wykonane w programie Statistica w wersji 13.3 pakietu StatSoft. Do badania zależności pomiędzy dwoma zmiennymi wykorzystano test χ^2 Pearsona. Za poziom istotności przyjęto $p \leq 0,05$.

3. Wyniki i dyskusja

Analizowano częstotliwość spożycia wybranych produktów żywnościowych, wykorzystując kwestionariusz częstotliwości spożycia żywności FFQ-6, w którym respondenci przy pomocy sześciu kategorii częstotliwości spożycia wskazywali jak często jedli dany produkt w ciągu ostatnich 12 miesięcy.

Jako pierwszą badano deklarowana częstotliwość spożycia owoców - jagodowych i pestkowych w zależności od płci. Największy odsetek mężczyzn (40%) spożywał owoce jagodowe raz w miesiącu lub rzadziej oraz kilka razy w miesiącu (34,6%). Wśród kobiet rozkład odpowiedzi był podobny – największy odsetek spożywał owoce jagodowe z częstotliwością raz w miesiącu lub rzadziej (43,2%) oraz kilka razy w miesiącu (37,9%), więcej kobiet jednak zadeklarowało spożywanie owoców jagodowych z częstotliwością kilka razy dziennie (9,5%) oraz codziennie (3,2%). W przypadku owoców pestkowych rozkład odpowiedzi respondentów był odmienny. Najwięcej mężczyzn spożywało je z częstotliwością raz w miesiącu lub rzadziej (60%) oraz nigdy lub prawie nigdy (25,5%). Około 11% zadeklarowało spożycie ich kilka razy w miesiącu. Natomiast, kobiety najczęściej spożywały owoce pestkowe *raz w miesiącu lub rzadziej* (50,5%) oraz *kilka razy w miesiącu* (25,3%). Ponadto, około 8% kobiet spożywało je z częstotliwością kilka razy w tygodniu, a pojedynczy respondenci z częstotliwością codziennie (1,1%) i kilka razy dziennie (1,1%) (tabela 2).

Tabela 2. Częstotliwość spożycia owoców jagodowych i owoców pestkowych w zależności od płci (Źródło: badania własne)

Kategoria częstotliwości spożycia	Owoce jagodowe		Owoce pestkowe	
	Mężczyzna	Kobieta	Mężczyzna	Kobieta
Nigdy lub prawie nigdy	16,4% n=9	6,3% n=6	25,5% n=14	13,6% n=13
Raz w miesiącu lub rzadziej	40,0% n=22	43,2% n=41	60,0% n=33	50,5% n=48
Kilka razy w miesiącu	34,6% n=19	37,9% n=36	10,9% n=6	25,3% n=24
Kilka razy w tygodniu	5,5% n=3	9,5% n=9	3,6% n=2	8,4% n=8

Codziennie	1,8% n=1	3,2% n=3	-	1,1% n=1
Kilka razy dziennie	1,8% n=1	-	-	1,1% n=1

Przeprowadzona analiza wykazała, że zarówno owoce jagodowe jak i owoce pestkowe częściej spożywały kobiety. Wykazano istotną zależność między spożyciem owoców pestkowych a płcią ($p \leq 0,05$). Malczyk i in. [2016] podają, że najczęściej spożywanymi owocami, z częstotliwością kilka razy w tygodniu, spożywane są owoce takie jak jabłka, pomarańcze, banany i winogrona. Przyczyną tego jest ich całoroczna dostępność w sklepach oraz przystępna cena. Niska częstotliwość spożycia owoców jagodowych może być spowodowana ich sezonowością i stosunkowo wysoką ceną, szczególnie w przypadku malin, jagód czy borówek. Najbardziej cenionymi z owoców są jagodowe, tj. porzeczki, jagody, maliny czy jeżyny [Sikora i in., 2008], a wśród warzyw przede wszystkim zielone liściaste, żółto-pomarańczowe oraz nasiona roślin strączkowych [Sadowska i in., 2011]. Zgodnie z zaleceniami WHO, zdrowym osobom dorosłym zaleca się spożywać przynajmniej 400 g owoców oraz warzyw na dzień. Instytut Żywności i Żywienia podkreśla, aby zachować odpowiednie proporcje: 3/4 warzywa, 1/4 owoce [Płocharski i in., 2017]. Traczyk [2008, s. 79] podaje, że *zaleca się spożywanie 3-5 porcji warzyw i 2-4 porcji owoców, rozdzielonych na co najmniej 5 porcji. Porcja to: średniej wielkości owoc lub warzywo lub kilka mniejszych sztuk, lub 1 szklanka surówki, lub 1 szklanka soku.*

W dalszej kolejności zbadano częstotliwość spożycia wybranych warzyw – zielonych liściastych i żółto-pomarańczowych. Najwyższy odsetek zarówno mężczyzn jak i kobiet spożywał warzywa zielone liściaste z częstotliwością kilka razy w miesiącu (kolejno 36,4% i 34,7%). Wysoki odsetek mężczyzn spożywał je także z częstotliwością raz w miesiącu lub rzadziej (34,6%), natomiast kobiety deklarowały, że spożywają je z częstotliwością raz w miesiącu lub rzadziej (29,5%) oraz kilka razy w tygodniu (27,4%). W przypadku warzyw żółto-pomarańczowych najczęściej wybieranymi kategoriami częstotliwości spożycia zarówno przez mężczyzn i kobiety były kilka razy w miesiącu (mężczyźni - 32,7%, kobiety - 24,2%), kilka razy w tygodniu (mężczyźni – 41,8%, kobiety – 38,9%) oraz codziennie (mężczyźni – 18,2%, kobiety – 24,2%) (tabela 3).

Tabela 3. Częstotliwość spożycia warzyw zielonych liściastych i warzyw żółto-pomarańczowych w zależności od płci (Źródło: badania własne)

Kategoria częstotliwości spożycia	Warzywa zielone liściaste		Warzywa żółto-pomarańczowe	
	Mężczyzna	Kobieta	Mężczyzna	Kobieta
Nigdy lub prawie nigdy	5,5% n=3	4,2% n=4	3,6% n=2	2,1% n=2
Raz w miesiącu lub rzadziej	34,6% n=19	29,5% n=28	-	7,4% n=7

Kilka razy w miesiącu	36,4% n=20	34,7% n=33	32,7% n=18	24,2% n=23
Kilka razy w tygodniu	14,6% n=8	27,4% n=26	41,8% n=23	38,9 n=37
Codziennie	7,3% n=4	2,1% n=2	18,2% n=10	24,2% n=23
Kilka razy dziennie	1,8% n=1	2,1% n=2	3,6% n=2	3,2% n=3

Przeprowadzone badanie wykazało, że analizowane warzywa są spożywane ze zbliżoną częstotliwością u obu płci. Czaja i in. [2009] podaje, że najchętniej spożywanymi warzywami przez młodzież są pomidory, marchew, ogórki i cebula. Wynika to najprawdopodobniej z ich całorocznej dostępności w sklepach oraz przystępnej ceny.

Badana grupa populacyjna spożywała zbyt małą ilość warzyw i owoców. Częstotliwość ich spożycia jest determinowana płcią – statystycznie większe ich ilości spożywają kobiety, co potwierdzono w badaniach Malczyk i in. [2017], która analizując częstotliwość spożycia wybranych produktów żywnościowych wykazała, że kobiety częściej spożywają m.in. warzywa i owoce. Warzywa i owoce są najlepszym źródłem antyoksydantów, które w odpowiednim spożyciu zmniejszają ryzyko wielu chorób dietozależnych i cywilizacyjnych. Autorytety światowe podają, że bezwzględne minimum spożycia warzyw i owoców dziennie to 400 g/dzień/osobę [Płocharski i in., 2013]. Lock i in. [2005] podaje, że zwiększenie ich konsumpcji do około 600 g/dzień/osobę skutkowałoby zmniejszeniem zachorowalności na choroby układu krążenia o 31% oraz nowotworów żołądka o 19%.

Badano częstotliwość spożycia kawy i herbaty względem płci. Najwięcej mężczyzn (prawie 42%) spożywało kawę z częstotliwością nigdy lub prawie nigdy, z kolei wśród kobiet tylko 19% wskazało tę kategorię częstotliwości spożycia kawy. Blisko 15% mężczyzn spożywało kawę z częstotliwością kilka razy w miesiącu, codziennie oraz kilka razy dziennie. Największy odsetek kobiet najczęściej udzielał odpowiedzi *codziennie* (32,6%) oraz *kilka razy dziennie* (22,1%). Rozkład odpowiedzi w przypadku częstotliwości spożycia herbaty kształtował się w podobnym zakresie. Największy odsetek mężczyzn wskazał odpowiedź *nigdy lub prawie nigdy* (25,5%) względem częstotliwości spożycia herbaty. Około 22% z nich zadeklarowało spożycie herbaty codziennie, a 18% - kilka razy w tygodniu. Ponad 80% kobiet spożywało kawę przynajmniej kilka razy w tygodniu, z czego odsetek 31% codziennie a 25% - kilka razy dziennie (tabela 4).

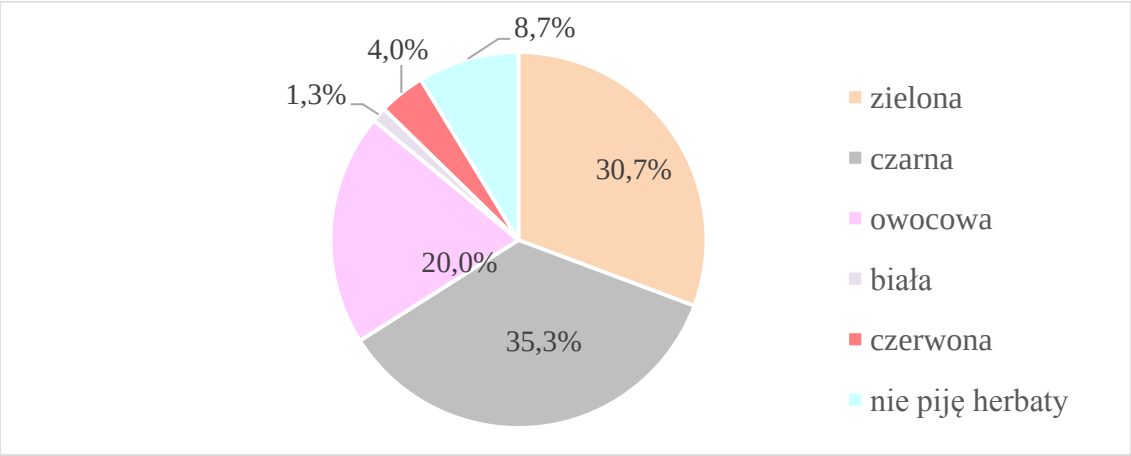
Tabela 4. Częstotliwość spożycia kawy i herbaty w zależności od płci (Źródło: badania własne)

Kategoria częstotliwości spożycia	Kawa		Herbata	
	Mężczyzna	Kobieta	Mężczyzna	Kobieta
Nigdy lub prawie nigdy	41,8% n=23	19% n=18	25,5% n=14	2,1% n=2
Raz w miesiącu lub rzadziej	5,5% n=3	4,2% n=4	14,6% n=8	4,2% n=4
Kilka razy w miesiącu	14,6% n=8	9,5% n=8	3,6% n=2	9,5% n=9
Kilka razy w tygodniu	9,1% n=5	12,6% n=12	18,2% n=10	28,4% n=27
Codziennie	14,6% n=8	32,6% n=31	21,8% n=12	30,5% n=29
Kilka razy dziennie	14,6% n=8	22,1% n=21	16,4% n=9	25,3% n=24

Kawa i herbata charakteryzują się znacznym poziomem aktywności przeciwutleniającej, dzięki dużej zawartości polifenoli. Napary kawy zawierają m.in. metyloksantyny, kwasy chlorogenowe, fenolokwasy, garbniki czy katechiny. Aktywność antyoksydacyjna kawy wynika głównie z zawartości w niej kwasu chlorogenowego, z którego po hydrolizie uzyskuje się kwas kawowy [Chłopicka i in., 2015]. Z kolei herbata zawiera katechiny – galusan epigalokatechiny (EGCG), epigalokatechinę (EGC), galusan epikatechiny (ECG), epikatechinę (EC), katechinę (C) czy galokatechinę (GC), które hamują generację wolnych rodników, chelatują jony metali i wychwytują wolne rodniki tlenowe [Ostrowska, 2008]. Z przeprowadzonej analizy wynika, iż napoje takie jak kawa i herbata są częściej spożywane przez kobiety. Zarówno w przypadku kawy jak i herbaty wykazano statystyczną zależność między ich spożyciem a płcią ($p \leq 0,05$). W badanej grupie spożycie kawy i herbaty było wysokie. Rusinek – Prystupa i wsp. [2013] w badaniach dotyczących preferencji spożycia herbaty wykazała, że respondenci najczęściej spożywali herbatę codziennie i kilka razy dziennie. Wierzbicka i wsp. [2010] podaje, że częściej herbatę spożywały kobiety – taki sam wynik uzyskano w badaniach własnych. W przypadku spożycia kawy, odmienne wyniki uzyskała Malczyk i wsp. [2017], która podaje, że najczęściej spożywana ona była z częstotliwością raz do kilka razy w tygodniu. Z kolei, Skibniewska i in. [2009] w badaniach wykazała, że ponad połowa badanych piła kawę często, a tylko znikomy odsetek nie spożywał jej w ogóle. Wyniki publikowane przez Malczyk i wsp. [2017] i Duda [2005] potwierdzają wyniki przeprowadzonych badań własnych - statystycznie częściej kawa spożywana była przez kobiety.

Na diagramie (Rys. 1) przedstawiono jakie rodzaje herbat spożywała badana grupa populacyjna. Największy odsetek osób wskazało herbatę czarną (35,3%) oraz zieloną (30,7%), a 20% grupy spożywało herbatę owocową. Ponad 8% nie spożywało herbaty

w ogóle. Inne rodzaje herbat wskazane przez respondentów to czerwona (4%) oraz biała (1,3%) (rys. 1). Podobne wyniki badań uzyskali Kozirok i Sitkiewicz [2015], którzy podają, że największą popularnością spożycia cieszy się herbata czarna oraz zielona.



Rysunek 1. Spożycie herbaty w badanej grupie populacyjnej (Źródło: badania własne)

W dalszej części, analizowano częstotliwość spożycia kawy i herbaty w odniesieniu do miejsca zamieszkania. Zauważono różnice w wskazywanych przez respondentów odpowiedziach. Mieszkańcy miast powyżej 100 tysięcy mieszkańców najczęściej spożywali kawę codziennie (40,7%), miast poniżej 100 tysięcy mieszkańców codziennie (25,8%) i kilka razy dziennie (18,5%), z kolei mieszkańcy wsi – nigdy lub prawie nigdy (35,4%). Znacznie niższy odsetek mieszkańców miast powyżej 100 tysięcy mieszkańców i powyżej 100 tysięcy mieszkańców (kolejno 20,4% i 22,6%) spożywał kawę z częstotliwością nigdy lub prawie nigdy. W przypadku spożywania herbaty, mieszkańcy miast powyżej i poniżej 100 tysięcy mieszkańców, spożywali ją najczęściej z częstotliwością kilka razy w tygodniu (29,6%, 19,4%), codziennie (24,1%, 35,5%) oraz z częstotliwością kilka razy dziennie (29,6%, 19,4%). Największy odsetek mieszkańców wsi spożywał herbatę z częstotliwością nigdy lub prawie nigdy (21,5%), codziennie (26,2%) oraz kilka razy dziennie (16,9%) (tabela 5).

Tabela 5. Częstotliwość spożycia kawy i herbaty w zależności od miejsca zamieszkania (Źródło: badania własne)

Kategoria częstotliwości spożycia	Kawa			Herbata		
	Miasto > 100 tys. mieszkańców	Miasto < 100 tys. mieszkańców	Wieś	Miasto > 100 tys. mieszkańców	Miasto < 100 tys. mieszkańców	Wieś
Nigdy lub prawie nigdy	20,4% n=11	22,6% n=7	35,4% n=23	1,9% n=1	3,2% n=1	21,5% n=14
Raz w miesiącu lub rzadziej	1,9% n=1	-	9,2% n=6	7,4% n=4	12,9% n=4	6,2% n=4
Kilka razy w miesiącu	3,7% n=2	19,4% n=6	13,9% n=9	7,4% n=4	9,7% n=3	6,2% n=4

Kilka razy w tygodniu	14,8% n=8	9,7% n=3	9,2% n=6	29,6% n=16	19,4% n=6	23,1% n=15
Codziennie	40,7% n=22	25,8% n=8	13,9% n=9	24,1% n=13	35,5% n=11	26,2% n=17
Kilka razy dziennie	18,5% n=10	22,6% n=7	18,5% n=12	29,6% n=16	19,4% n=6	16,9% n=11

Przeprowadzona analiza pozwala wywnioskować, że częstotliwość spożycia kawy i herbaty, a szczególnie kawy, jest wyższa wśród mieszkańców miast. Wykazano korelację między spożyciem kawy i herbaty względem miejsca zamieszkania ($p \leq 0,05$). Bartkowicz i Rybowska [2016] podają, że kawę najczęściej kupowały kobiety z miast liczących powyżej 200 tysięcy mieszkańców, z kolei mieszkanki wsi – dwukrotnie rzadziej. Podobnie wśród mężczyzn, około połowa badanych kupujących kawę zamieszkiwała większe miasta, z kolei mieszkańcy wsi stanowili odsetek około 6%. Kozirok i Sienkiewicz [2015] podają, że miejsce zamieszkania nie wywiera istotnego wpływu na częstotliwość spożycia herbaty.

W ostatniej części badań analizowano częstotliwość spożycia wina czerwonego wśród badanej grupy respondentów. Zauważono znaczące różnice w jego spożyciu względem płci. prawie 60% mężczyzn deklarowało spożycie wina czerwonego z częstotliwością nigdy lub prawie nigdy, z kolei wśród kobiet tę kategorię częstotliwości spożycia wskazało niecałe 30% kobiet. Ponadto, wysoki odsetek kobiet spożywał wino czerwone z częstotliwością kilka razy w miesiącu (28,4%) oraz kilka z nich kilka razy w tygodniu (10,5%) (tabela 6).

Tabela 6. Częstotliwość spożycia wina czerwonego w zależności od płci (Źródło: badania własne)

Kategoria częstotliwości spożycia	Wino czerwone	
	Mężczyzna	Kobieta
Nigdy lub prawie nigdy	58,2% n=32	27,4% n=26
Raz w miesiącu lub rzadziej	27,3% n=15	33,7% n=32
Kilka razy w miesiącu	12,7% n=7	28,4% n=27
Kilka razy w tygodniu	1,8% n=1	10,5% n=11

Wykazano, że z większą częstotliwością wino czerwone jest konsumowane przez kobiety ($p \leq 0,05$). Podobne wyniki badań uzyskały Czarniecka-Skubina i in. [2012], w których wykazano, iż statystycznie częściej wino wybierały kobiety, z kolei mężczyźni preferowali wysokoprocentowe napoje alkoholowe. Badania Bieżanowskiej-Kopeć [2012] wykazują, że respondenci spożywali wino czerwone rzadziej niż w przeprowadzonych badaniach własnych – w ogóle bądź kilka razy w miesiącu. Umiarkowane spożycie wina wiąże się z korzystnym wpływem na organizm. Badania kliniczne potwierdzają efekt przeciwmiażdżycowy, obniżenie ryzyka zastoinowej choroby serca czy choroby niedokrwiennej o nawet 37%

[Wiciński i in., 2015]. Wino czerwone, spożywane w umiarkowanych ilościach, dzięki obecnym w nim polifenolom zmniejsza ryzyko chorób układu krążenia, poprawia pracę układu pokarmowego oraz wpływa pozytywnie na ogólne samopoczucie psychiczne [Kudełka i Hajduk, 2006]. Konsumenci polscy coraz częściej doceniają smak i właściwości prozdrowotne wina, przez co produkt ten obecnie zajmuje ważną pozycję na rynku [Czarniecka-Skubina i in., 2012]. Najodpowiedniejsza dawka spożycia to 30 g czystego alkoholu dla mężczyzn (ok. 2 lampki wina) i 20 g czystego alkoholu dla kobiet (ok. 1 lampka wina) [Błaszczyk i in., 2016].

4. Wnioski

1. Dieta badanej grupy populacyjnej nie jest wystarczająco bogata w żywność stanowiącą źródło przeciwutleniaczy.
2. Dieta kobiet jest bogatsza w produkty żywnościowe będące źródłem przeciwutleniaczy.
3. Miejsce zamieszkania wywiera istotny wpływ na częstotliwość spożycia wybranych produktów żywnościowych będących źródłem przeciwutleniaczy.

Bibliografia:

1. Bartkowicz J., Rybowska A. (2016). Zachowania konsumentów województwa pomorskiego na rynki kawy naturalnej jako przesłanka działań marketingowych. Studia i Prace Wydziału Nauk Ekonomicznych i Zarządzania, 43(3), s. 7-19.
2. Bieżanowska-Kopeć R., Stańczyk A., Kopeć A., Leszczyńska T. (2012). Częstotliwość spożycia wybranych produktów bogatych w przeciwutleniacze przez studentów wyższych uczelni województwa małopolskiego. Bromat. Chem. Toksykol., XLV(3), s. 1082-1086.
3. Błaszczyk J., Kucharczyk M., Seruga P., Piekara A., Zimny S., Krzywonos M. (2016). Właściwości zdrowotne wina. Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Wybrane zagadnienia z bioekonomii, 461, s. 11-18.
4. Chłopicka J., Niedziela A., Bartoń H. (2015). Aktywność antyoksydacyjna i całkowita zawartość polifenoli w naparach kawy w zależności od rodzaju kawy i sposobu jej przygotowania. Bromat. Chem. Toksykol., 3, s. 278-282.
5. Czaja J., Rypina M., Lebiedzińska A. (2009). Ocena częstotliwości spożycia warzyw i owoców wśród studentów trójmiejskich uczelni. Roczn. PZH, 1, s. 35-38.
6. Czarniecka-Skubina E., Szczepańska A., Leśniewska M., Murawska S. (2012). Czynniki wyboru win i preferencje polskich konsumentów. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 570, s. 31-44.
7. Czyżewska-Majchrzak Ł. (2004). Ocena stężenia wybranych antyoksydantów drobnocząsteczkowych i stanu odżywienia u osób stosujących diety wegetariańskie. Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, s. 8.
8. Duda B. (2005). Sposób żywienia wśród młodzieży akademickiej, Ann. UMCS Sectio D. Medicina, 60(85), s. 135-138.
9. Grajek W. (2004). Rola przeciwutleniaczy w zmniejszaniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób układu krążenia. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1(38), s. 3 -11.

10. Kozirok W., Sitkiewicz M. (2015). Postawy i zachowania konsumentów wobec herbat i herbatek. Handel Wewnętrzny, 2(355), s. 222-233.
11. Kudełka W., Hajduk K. (2006). Struktura spożycia wina w Polsce. Zeszyty Naukowe, Akademia Ekonomiczna w Krakowie, 705, s. 101-110.
12. Lock K., Pomerleau J., Causer L., Altman D.R., McKee M. (2005). The global burden of disease attributable to low consumption of fruit and vegetables: implications in the global strategy on diet. Bulletin of the World Health Organization, 83, s. 100–108.
13. Malczyk E., Całyniuk Z., Syc M. (2016). Ocena częstości spożycia warzyw i owoców przez studentów Uniwersytetu Medycznego w Lublinie. Bromat. Chem. Toksykol., XLIX (4), s. 780-787.
14. Malczyk E., Zołoteńko-Synowiec M., Całyniuk B., Malczyk A., Synowiec J. (2017). Częstotliwość spożycia wybranych produktów spożywczych przez studentów opolskich, śląskich i dolnośląskich uczelni. Piel Zdr Publ, 26(1), s. 35-43.
15. Ostrowska J. (2008). Herbaty – naturalne źródło antyoksydantów. Gazeta Farmeceutyczna, 1, s. 46-50.
16. Płocharki W., Markowski J., Nosecka B., Pytasz U., Rutkowski K., Stoś K. (2013). Owoce, warzywa, soki – ich kaloryczność i wartość odżywcza na tle zapotrzebowania na energię i składniki odżywcze. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 4, s. 22-29.
17. Płocharski W., Markowski J., Rutkowski K.P., Konopacka D. (2017). Wartości odżywcze i zdrowotne owoców i warzyw. Insystut Ogrodnictwa, Skierniewice, 9, s. 11
18. Rusinek-Prystupa E., Samolińska W. (2013). Preferencje konsumenckie dotyczące spożycia herbaty i kawy wśród respondentów zamieszkałych w Lublinie i okolicach – doniesienia wstępne. Probl Hig Epidemiol, 94(3), s. 653-657.
19. Sadowski A., Świderski F., Kromołowska R. (2011). Polifenole – źródło naturalnych przeciwutleniaczy. Postępy techniki przetwórstwa spożywczego, 1, s. 108 – 110.
20. Sikora E., Cieślik E., Topolska K. (2008). The sources of natural antioxidants. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment, 7(1), s. 5-17.
21. Skibniewska K.A., Radzymińska M., Jaworska M.M., Babicz-Zielińska E. (2009). Badania zwyczajów żywieniowych studentów Polskich i Belgijskich. Żywn Nauk Techn Jakość, 4(65), s. 250-258.
22. Stolarzewicz I.A., Ciekot J., Fabiszewska A.U., Białecka- Florjańczyk E. (2013). Roślinne i mikrobiologiczne źródła przeciwutleniaczy. Postępy Hig Med. Dosw, 67, s. 359 – 1373.
23. Traczyk I. (2008). Warzywa i owoce w codziennym jadłospisie (w:) Zasady prawidłowego żywienia dzieci i młodzieży oraz wskazówki dotyczące zdrowego stylu życia (red.) Jarosz M. Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa, s. 79.
24. Wądołowska L. (2013). Zasady obliczania i interpretacji wyników (w:) Przewodnik metodyczny badań sposobu żywienia, (red.) Gronowska – Senger A. Komitet Nauki Żywienia Człowieka Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, s. 43-44.
25. Wiciński M., Soroko A., Niedźwiedzki P., Ciemna K., Malinowski B., Grześk E., Szadujkis-Szadurska. (2015). Wpływ alkoholu na wybrane jednostki chorobowe. Wino czerwone – fakty i mity. Przegląd badań klinicznych (według EBM) (w:) Współczesne kierunki działań prozdrowotnych (red.) Wolska-Adamczyk A., Warszawa, s. 161.

26. Wierzbicka E., Gałkowska K., Brzozowska A. (2010). Ocena spożycia kofeiny z całodzienną racją pokarmową w wybranej grupie dorosłych osób. Probl Hig Epidemiol, 91(4), s. 564-571.

10. ENZYM KATECHOLO-O-METYLOTRANSFERAZA (*COMT*) W ZESPOŁACH PSYCHOTYCZNYCH

Łukasz Grabowski
Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Filozofii i Nauk Społecznych
Instytut Psychologii
ul. Podmurna 74, 87-100 Toruń
Email: lukaszgrabowski99@o2.pl

1. Wprowadzenie – biochemiczne i funkcjonalne właściwości katecholo-o-metylotransferazy

Katecholo-O-metylotransferaza (*COMT*) jest to enzym degradujący katecholaminy, który w obecności jonów Mg2+ katalizuje przenoszenie rodnika metylowego z *S*-adenozylo-*L*-metioniny do grupy *3*-hydroksylowej amin katecholowych. Powstałe produkty tej reakcji, *3*-metoksypochodne dopaminy, noradrenaliny i adrenaliny, to: metoksytyramina, normetadrenalina oraz metadrenalina. W wyniku oksydatywnej dezaminacji zarówno amin katecholowych, jak i ich *3*-metoksypochodnych, katalizowanej przez enzym monoaminooksydazę (*MAO*) powstają odpowiednie aldehydy. Zaznaczyć trzeba, iż *MAO* może katalizować również oksydatywną dezaminację innych monoamin (serotoniny, tyraminy, tryptaminy). Sprawność wychwytu i unieczynniania enzymatycznego katecholamin zależy także od szybkości przepływu krwi przez tkanki unerwione adrenergicznie [Gryglewski 1982].

COMT występuje w większości tkanek ssaków, a największą jej aktywność stwierdzono w wątrobie oraz jelicie cienkim. W mózgu znajduje się w wyrostkach astrocytów otaczających synapsy, ścianach kapilarnych oraz postsynaptycznych kolcach dendrytycznych. Nie stwierdzono aktywności *COMT* w neuronach presynaptycznych [Karhunen i wsp. 1995]. Kluczowe w kontekście zaburzeń psychotycznych jest to, iż enzym ten odgrywa istotną rolę w metabolizmie *3*,*4*-dihydroksy-*L*-fenyloalaniny (*L-DOPA*, lewodopa), która jest bezpośrednim prekursorem dopaminy. Nadczynność dopaminergiczna jest uważana za jeden z najważniejszych czynników etiologicznych schizofrenii [Pużyński, Rybakowski 2017].Szlak metaboliczny katecholamin rozpoczyna się od *L*-fenyloalaniny lub *L*-tyrozyny. *L*-tyrozyna w reakcji katalizowanej przez hydroksylazę tyrozyny jest przekształcana w lewodopę, następnie w wyniku reakcji katalizowanej przez dekarboksylazę *DOPA* powstaje dopamina [Kuhar, Minneman, Muly 2006]. Widać więc, iż w przypadku nadczynności *COMT* nie byłoby możliwości nagromadzenia się wystarczającej ilości dopaminy, ponieważ najważniejszy substrat biosyntezy, jakim jest lewodopa, byłby unieczynniany przez *COMT*. Na dopaminie oczywiście szlak metaboliczny katecholamin się nie kończy, bowiem jest ona substratem w biosyntezie noradrenaliny (norepinefryny).Hormon ten powstajew reakcji, której katalizatorem jest *β*-hydroksylaza dopaminy. Następnie z noradrenaliny powstaje adrenalina (epinefryna) w reakcji katalizowanej przez *N*-metylotransferazę fenyloetanoloaminy. W przypadku niewystarczającej ilości któregoś z substratów istnieje więc ryzyko wytrącenia z równowagi całego szlaku biosyntetycznego. Tego typu zachwianie

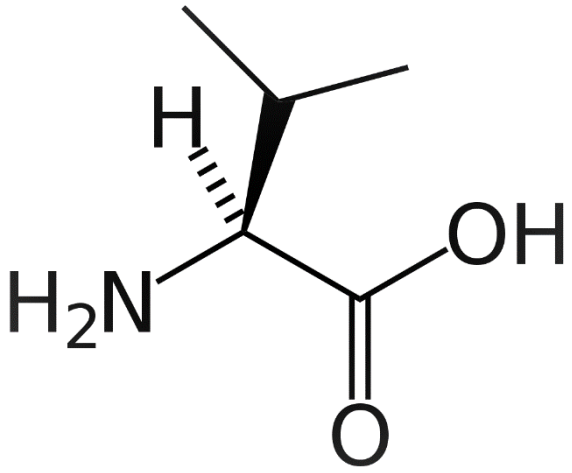
homeostazy mogłoby być jednym z czynników nieprawidłowej pracy między innymi narządów zmysłów i integracji pozyskanych za ich pomocą informacji przez korę mózgową. Skutkiem tego z kolei byłaby interakcja z kolejnymi nieprawidłowościami, takimi jak zaburzona czynność błon komórkowych i w konsekwencji ujawnianie się objawów psychotycznych zarówno pozytywnych, jak i negatywnych.

COMT występuje w dwóch izoformach. Pojedynczy gen kodujący te izoformy mapuje się w okolicy 22q11 (patrz dalej), której delecja powiązana jest z występowaniem zespołu podniebienno-sercowo-twarzowego (VCFS), dla którego charakterystyczne jest częste ujawnianie się objawów psychotycznych. W niniejszym artykule omówiono ryzyko wystąpienia zespołów psychotycznych w przypadku delecji tej części chromosomu 22. Kolejną kwestią, którą tutaj poruszono jest funkcjonalny polimorfizm, którym cechuje się *COMT*, w kodonie 108/158. Polega on na podstawieniu guaniny (G) zamiast adeniny (A).Skutkuje to przejściem waliny (Val) w metioninę (Met). Zmiana ta wpływa istotnie na aktywność *COMT*, co znajduje odzwierciedlenie w czynności kory przedczołowej i hipokampa [de Frias i wsp. 2004; Egan i wsp. 2001; Goldberg i wsp. 2003] oraz reakcji na leki neuroleptyczne u pacjentów cierpiących na schizofrenię [Bertolino i wsp. 2004].

W niniejszej pracy używane jest pojęcie „zespół psychotyczny" jako określony stan zaburzeń psychicznych, składający się z objawów stałych i ewentualnie dodatkowych, który charakteryzuje się często określonym przebiegiem [Jaroszyński 1994]. Objawy z kolei są wycinkami zaburzeń sztucznie wydzielonymi od całego zespołu.

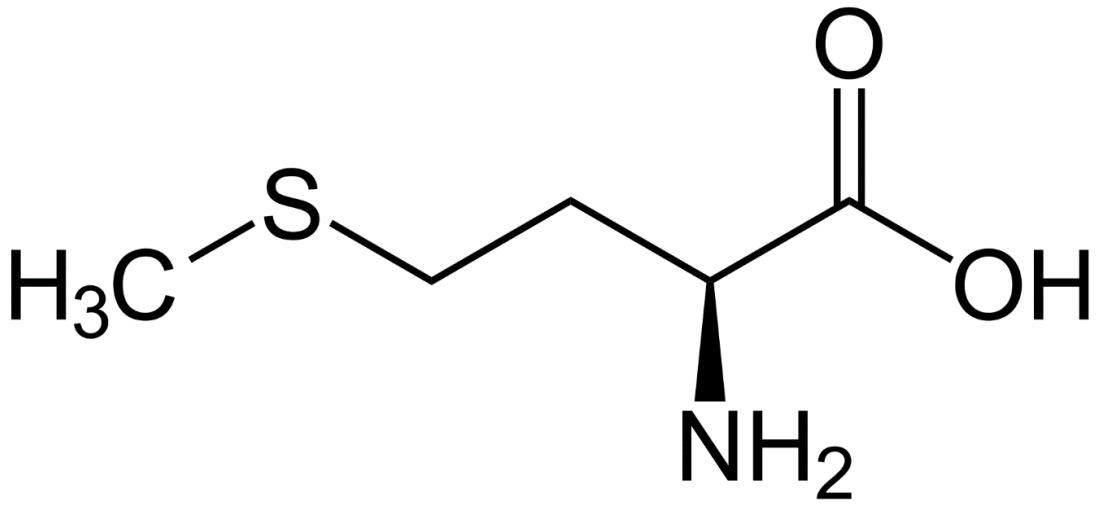
2. Funkcjonalny polimorfizm walina/metionina w białkach S-katecholo-O-metylotransferazy i MB-katecholo-O-metylotransferazy

Locus genu*COMT* zlokalizowane jest na długim ramieniu chromosomu 22, licząc od centromeru w prążku 11, w subprążku 2 (22q11.2). W wyniku mutacji, polegającej na zamianie aminokwasu waliny metioniną w kodonie 108 (*rs165688*), obserwujemy tę zmianę w białku w formie S-*COMT*(S-katecholo-O-metylotransferaza; Val108Met). Jest to postać rozpuszczalna *COMT*, spotykana w hepatocytach, komórkach nerek i krwi. Drugą formą tego enzymu jest MB-*COMT* (MB-katecholo-O-metylotransferaza) i tutaj wspomniany polimorfizm występuje w kodonie 158 (Val158Met) [Lindsay, Goldberg, Jurecic 1995; Tylec, Stryjecka-Zimmer, Kucharska-Pietura 2007]. Forma ta zlokalizowana jest natomiast w błonach komórkowych neuronów ośrodkowych. Z polimorfizmem Val158Met, którego skutkiem jest zwolnienie katabolizmu dopaminy, powiązano lepsze funkcjonowanie kory przedczołowej u osób dorosłych [Egan i wsp. 2001], gdzie *COMT* odpowiada za około 60% całkowitego metabolizmu dopaminy w tym rejonie [Karoum, Chrapusta, Egan 1994].



Rycina 1. Wzór strukturalny L-waliny

Obecnie najwięcej danych dotyczących występowania tego polimorfizmu pochodzi z badań nad schizofrenią [Schifman i wsp. 2002]. Jest to uzasadnione, ponieważ istnieją dane wskazujące na występowanie nadczynności przekaźnictwa dopaminergicznego w zespole schizofrenicznym [van Rossum 1966]. Hipoteza dopaminowa schizofrenii pochodzi głównie z badań nad farmakologicznymi właściwościami agonistów i antagonistów receptorów dopaminergicznych[Pużyński, Rybakowski 2017]. Badania wykazały, że leki neuroleptyczne głównie blokują receptor D2 w ośrodkowym układzie nerwowym, a leki bezpośrednio pobudzające układ dopaminergiczny mogą wywoływać zespoły psychotyczne (na przykład psychoza amfetaminowa), lub wzmagać objawy psychotyczne u chorych [Laruelle i wsp. 1996]. Zwiększenie nasilenia tych symptomów wiąże się ze wzmożonym uwalnianiem dopaminy w prążkowiu [Tamminga, Shad, Ghose 2012]. W brzusznej części tejże struktury u pacjentów ze schizofrenią nieleczonych wcześniej neuroleptykami wykazano zwiększenie ilości receptorów D3 [Gurevich i wsp. 1997], która to ilość podczas wdrożenia leczenia ulegała zmniejszeniu.W korze czołowej zaś wykazano nieprawidłowości w rozmieszczeniu receptorów D1 [Karlsson i wsp. 2002].

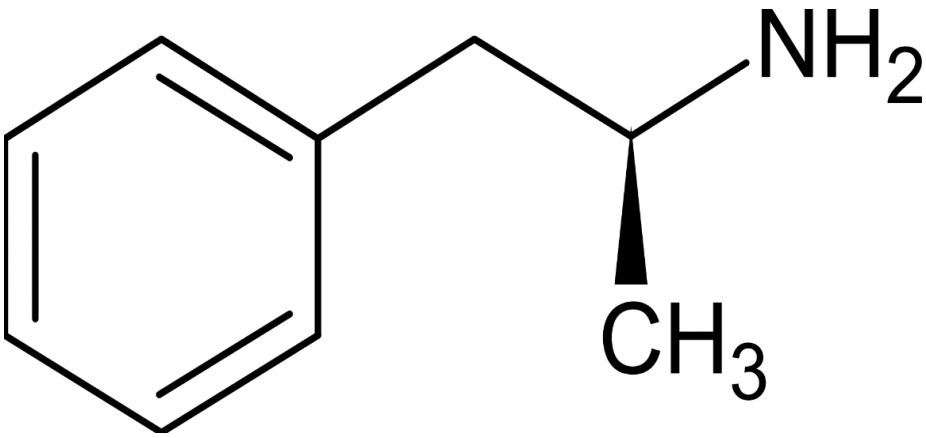


Rycina 2 Naturalny izomer optyczny metioniny, L-metionina

Nicholas i wsp. (2003) podjęli się sprawdzenia hipotezy mówiącej o wyżej opisanym haplotypie jako czynniku warunkującym ryzyko wystąpienia zespołu schizofrenicznego. Opierając się na wcześniej przeprowadzonych badaniach (między innymi Schifman i wsp. 2002) założyli, iż polimorfizm Val/Met, który jest związany z podłożem genetycznym schizofrenii, może też być przyczyną zmniejszonej ekspresji *COMT*. Do weryfikacji tej hipotezy użyli tkanki pobranej *post mortem* od 60 dorosłych osób. Analizowana była kora mózgowa pochodząca z płatów czołowych, ciemieniowych i skroniowych. Rezultatem analiz było wykrycie zmienionej ekspresji allelicznej transkryptów genu *COMT* w mózgu. Ponadto badacze wykazali zwiększenie tego efektu w ekspresji genu *COMT* w locus SNP*rs4633*[Meloto i wsp. 2015], kolejnego w którym zaobserwowano polimorfizm Val/Met. Widzimy więc, iż nadczynność dopaminergiczna, mogąca występować w schizofrenii może mieć przyczynę nie w zwiększonej syntezie tego neurotransmittera, a w niewydolności jego metabolizowania i rozkładu enzymatycznego. W związku z tym nie do końca poprawne może być porównywanie zespołów psychotycznych endogennych i zespołów psychotycznych wywołanych substancjami, które zwiększają syntezę tego neuroprzekaźnika lub same bezpośrednio uczestniczą w pobudzaniu receptorów. Przykładem może być amfetamina, która na drodze dyfuzji biernej i selektywnie wnika do zakończeń neuronów dopaminergicznych w procesie aktywnym z transporterem dopaminowym. Łącząc się z tym transporterem staje się substratem dla transportu komórkowego [Parker, Cubeddu 1988]. Przy większych stężeniach i wysyceniu transporterów dopaminowych, przenika ona do wnętrza komórki dyfuzją bierną, następnie powoduje wzmożone uwalnianie dopaminy z pęcherzyków synaptycznych, co zwiększa stężenie tak zwanej wewnątrzkomórkowej dopaminy cytoplazmatycznej [Stefański 2001]. Duże jej stężenie skutkuje przesunięciem gradientu stężeniowego błony neuronu i następuje uwolnienie neurotransmittera do szczeliny synaptycznej. Widzimy więc pewne różnice między podłożem biochemicznym psychozy amfetaminowej a schizofrenicznej. Niemniej jednak nie zmniejsza to wartości modelu porównawczego, a raczej skłania ku bardziej szczegółowemu dopracowaniu.

Izomer *D*-amfetaminy badany był w celu znalezienia wpływu jego podania na efektywność funkcji wykonawczych w poszczególnych genotypach *COMT*. Wardle i wsp. (2013), opierając się między innymi na wynikach uzyskanych przez Mattay i wsp. (2003), postanowili powtórzyć to badanie na większej próbie, używając do oceny efektywności funkcji wykonawczych *(Berg) Wisconsin Card Sorting Task* (b-WCST) oraz eksperymentu *N-back* mierzącego efektywność pamięci operacyjnej. Wykazano, że polimorfizm Val158Met nie jest powiązany zarówno po podaniu placebo, jak i *D*-amfetaminy, z poziomem wykonania wyżej wymienionych testów, a więc z funkcjonowaniem procesów wykonawczych. W innym badaniu (Hamidovic i wsp. 2010) założono, iż badani z genotypem val/val będą popełniać mniej błędów od badanych z genotypem met/met w zadaniach mierzących szybkość i efektywność uwagi oraz funkcjonowania wzrokowo-przestrzenno-motorycznego w sytuacji braku eksperymentalnej manipulacji farmakologicznej; natomiast w warunkach podania *D*-amfetaminy badani z genotypem val/val powinni wykazać się większą poprawą wydajności od badanych z genotypem met/met. Wyniki potwierdziły hipotezy: nosiciele genotypów val/val i val/met polimorfizmu *COMT* Val158Met popełniali mniej błędów w zadaniach badających sprawność uwagi bez podania D-amfetaminy oraz ich wydajność wzrastała po podaniu tego leku. Poza tym, badani val/val uzyskiwali więcej punktów na skali mierzącej

ekstrawersję jako cechę osobowości, w porównaniu do badanych val/met i met/met. Co ciekawe, pacjenci cierpiący na schizofrenię z genotypem met/met są sprawniejsi pod względem funkcji wykonawczych [Egan i wsp. 2001].Widać więc słuszność badań w nurcie farmakologii genetycznej nad omawianym polimorfizmem i odpowiedzią organizmu na psychostymulanty pobudzające syntezę dopaminy. Wyniki te mogą okazać się kluczowe jeśli chodzi o przebieg zespołu psychotycznego po zatruciu amfetaminą, jak również częściowo wyjaśniać indywidualne zróżnicowanie w zakresie jakości funkcjonowania poznawczego w schizofrenii, w obszarach zależnych od aktywności *COMT*.



Rycina 3. D-amfetamina (dekstroamfetamina), prawoskrętny enancjomer amfetaminy (C9H13N)

Poza amfetaminami badano również wpływ używek pozyskanych z roślin z rodziny *cannabis* na ryzyko wystąpienia zespołów psychotycznych. Badacze są zgodni co do tego, że taki związek istnieje [Moore i wsp. 2007]. Ze zwiększonym ryzykiem ujawnienia się zaburzenia schizofrenoformicznego (zaburzenie pod postacią schizofrenii) starano się powiązać *locus* SNP *rs4680* oraz używanie *cannabis* [Caspi i wsp. 2005], jednak dane co do tego nie są spójne [Costas i wsp. 2011]. Zammit i wsp. [2011] sprawdzili związek *rs4680*z doświadczeniami psychotycznymi. Procedura eksperymentalna polegała na określeniu, jak używanie *cannabis* przez badanych w wieku 15 lat, u których występuje ten polimorfizm, wpływa na pojawianie się incydentów psychotycznych w wieku 16 lat. Wyniki nie wskazały na żadną istotną interakcję pomiędzy występowaniem SNP *rs4680*, używaniem *cannabis* a rozwojem zespołów psychotycznych. Istotnej zależności nie wykazano także w przypadku innych SNP (m.in. *rs6269-rs4818-rs4680*). Warto jednak wskazać, iż badanie potwierdziło, że używanie *cannabis* może spowodować w przyszłości rozwój zespołu psychotycznego, co jest zgodne z innymi doniesieniami na ten temat.

Jest możliwe, że żadnego związku w tym przypadku nie wykryto, ponieważ *COMT* nie bierze bezpośredniego udziału w metabolizowaniu kannabinoidów. Najważniejszym szlakiem metabolicznym jest utlenianie węgla 11 w tetrahydrokannabinolu (THC) i utworzenie 11-hydroksy-THC. Dalsze przemiany prowadzą do powstania nieczynnego biologicznie kwasu 11-nor-9-karboksy-Δ^9-tetrahydrokannabinolu (11-COOH-THC), który ilościowo jest dominującym metabolitem THC wykrywanym w moczu. Alifatyczny łańcuch przy C-3 w 11-COOH-THC ulega hydroksylacji z utworzeniem 5’-hydroksypochodnej

i utlenieniu do grupy karboksylowej. Dekarboksylacja tej grupy skutkuje skróceniem łańcucha oraz ponownym utlenieniu do grupy karboksylowej. Po podwójnej dekarboksylacji powstanie kwas 4',5'bisnor-Δ^9-THC-11,3'dikarboksylowy, również wykrywalny w moczu i drugi najważniejszy metabolit THC po 11-COOH-THC [Szukalski, 1997]. Oprócz THC istotny może być również kannabinol (CBN), wykazujący u ludzi około 10% aktywności THC.Jest metabolizowany między innymi do 9-karboksy-CBN. Natomiast kannabidiol (CBD) nie wykazuje właściwości psychozomimetycznych, ale za to działa przeciwdrgawkowo.W dużych ilościach receptory CB-1, do których kannabinoidy wykazują niezwykle silne powinowactwo [Devane i wsp. 1992], znajdują się w zwojach podstawy, hipokampie i korze mózgowej. Zaznaczyć należy, iż lokalizacja receptorów ma wpływ na zmiany w funkcjach powiązanych z daną strukturą, w obszarze której się znajdują. W kontekście zespołów psychotycznych wywoływanych przez nadużywanie *cannabis* zainteresowanie wzbudzić powinny szczególnie miejsca wiążące znajdujące się w okolicy hipokampa, bowiem kojarzy się je z zaburzeniami poznawczymi, takimi jak zaburzenia pamięci różnego rodzaju. U osób uzależnionych mogą pojawiać się luki w pamięci oraz osłabienie zdolności zapamiętywania. Zastanowić się więc należy, czy okres ostrych objawów psychotycznych w zespole wywołanym zażywaniem *cannabis* jest przez pacjenta pamiętany (amnezja wsteczna). Badacze wykazali, że im silniejsze ma związek powinowactwo do tego receptora, tym mocniejsze farmakologicznie wykazuje działanie [Compton i wsp. 1993]. Receptory obwodowe CB-2 znajdują się w makrofagach śledziony i są one strukturalnie oraz czynnościowo różne od CB-1. Endogennym ligandem zarówno typu pierwszego, jak i typu drugiego tych receptorów jest arachidonyloetanolamid (anandamid) [Devane i wsp. 1992], którego działanie jest podobne do THC, jednak ma krótszy czas półtrwania (T1/2) oraz słabsze działanie. Należy wspomnieć, iż nie jest to jedyny taki związek, a istnieje cała rodzina związków typu anandamidu [Mechoulam i wsp. 1994].

3. Zespół mikrodelecji 22q11.2 – objawy psychotyczne a poziomy katecholo-O-metylotransferazy.

Zespołem mikrodelecji 22q11.2 (ang. VCF, velo-cardio-facial syndorme) nazywamy wrodzone zaburzenie genetyczne, charakteryzujące się występowaniem dysmorfii twarzowej, wady serca, niedorozwojem grasicy, rozszczepem podniebienia, niedoczynnością gruczołów przytarczycznych i zaburzeniami psychicznymi [Paśnik, Cywińska-Bernas, Piotrowicz 2007]. Z wad czaszki trzewnej największe znaczenie dla rozwoju dzieci z tym zaburzeniem ma niewydolność podniebienno-gardłowa. Jest to wynik nieprawidłowości w pracy mięśnia zwieracza podniebienno-gardłowego, co skutkuje niecałkowitym oddzieleniem jamy ustnej i części ustnej gardła od części nosowej gardła [Narożny, Pilarska, Kozłowski, Kuczkowski, Lemka 2013]. Powoduje to między innymi problemy z mową, oddychaniem czy połykaniem. Natomiast wrodzone wady serca, najczęściej związane z drogą wypływu z lewej komory [Oskarsdottir, Perrson, Eriksson, Fasth 2005] są konsekwencją zaburzeń podziału stożka i pnia naczyniowego. Kolejny objaw, hipokalcemia, wraz ze współwystępującym obniżonym poziomem parathormonu, powiązany jest z niedorozwiniętymi przytarczycami. U pacjentów z tym zespołem często diagnozowany jest przejściowy niedobór odporności, szczególnie limfocytów z cząsteczkami różnicującymi CD3.

Pacjenci z tym zespołem charakteryzują się zwykle zdolnościami intelektualnymi na pograniczu normy, zdarzać się może również niepełnosprawność intelektualna o stopniu lekkim i umiarkowanym [Swillen, Devriendt, Legius i wsp. 1999]. W związku z tym obserwowane są także trudności w nauce. Należy wspomnieć, że cechą tego zespołu jest właśnie występowanie zaburzeń psychotycznych u nastolatków i dorosłych [Dunham, Collins, Wadey, Scambler 1992].

Ważne jest, jak już wcześniej wspomniano, iż w obrębie delecji 22q11.2 zlokalizowano gen kodujący *COMT*. Mianowicie zwrócono tutaj uwagę na sekwencję *HP500,* wykrytą z zastosowaniem sztucznych chromosomów drożdżowych (YACs), często wyłączoną w zespole VCF [Scambler i wsp. 1992]. Badania wskazują, że delecja 22q11.2 występuje częściej u osób z chorobami psychicznymi, niż w populacji ogólnej [Pawłowska, Tomankiewicz-Zawadzka, Ilnicka i wsp. 2007]. Co więcej, zespół 22q11.2 jest powiązany ze zredukowaną ekspresją genu *COMT* w komórkach obwodowych. Redukcja mRNA, białka *COMT* i aktywności enzymatycznej wyniosła około 50% w porównaniu do grupy kontrolnej [Gothelf i wsp. 2014]. Wykazano ponad to, że wariant Gpolimorfizmu pojedynczego nukleotydu (SNP) rs165599, znajdujący się w niepodlegającym translacji rejonie 3' (3'UTR – 3' untranslated region) genu kodującego *COMT* jest powiązany z zespołem psychotycznym występującym w syndromie 22q11.2 orazze schizofrenią [Shifman i wsp. 2002]. Sugeruje się również jego powiązania z deficytami poznawczymi w VCF [Gothelf i wsp. 2014]. Zauważono, że badani z niższym poziomem ekspresji *COMT* mRNA charakteryzowali się niższym poziomem IQ i wyższym ryzykiem wystąpienia zespołu psychotycznego. Nie jest więc wykluczone, że polimorfizm ten ma swój udział w nasileniu objawów deficytowych w schizofreniach, które są zależne od *COMT*. W zaburzeniach schizoafektywnych objawy te nie są tak bardzo nasilone, jak w schizofrenii [Grabowski, 2020].

Dane pozostają niespójne w kontekście powiązań polimorfizmu Val158Met w syndromie VCF a zespołem psychotycznym. W jednym badaniu związek taki wykryto [Gothelf i wsp. 2005], natomiast inne badania dały wyniki negujące taką korelację [Murphy, Jones, Oewn 1999; Gothelf i wsp. 2014]. Należy więc podejść do tych danych z dystansem. Istotny wpływ na te różnice mogą mieć rozbieżności metodologiczne między wyżej wymienionymi badaniami, przykładowo w zakresie doboru i wielkości badanej próby.

4. Uwagi końcowe

Na koniec wspomnieć należy, iż gen *COMT,* podobnie jak geny neureguliny-1 (*NRG-1*), dysbindyny (*DTNBP-1*) czy białka *disrupted-in schizophrenia* (*DISC-1*), nie jest jak mogłoby się wydawać genem „swoistym" dla schizofrenii a ma swój udział w warunkowaniu predyspozycji do zachorowania także na chorobę afektywną dwubiegunową [Badner, Gershon 2002]. Co więcej, gen *COMT* powiązany jest również z predyspozycją do zaburzenia schizoafektywnego [Hamshere i wsp. 2005]. Dane te wspierają hipotezę o kontinuum, na którym miałyby się znajdować te trzy zaburzenia, w kolejności od największych do najmniejszych deficytów poznawczych i ubytkowych: schizofrenia → zaburzenia schizoafektywne → choroba afektywna dwubiegunowa. Hipoteza ta jest też wspierana przez fakt, że w chorobie afektywnej jednobiegunowej (depresji jednobiegunowej), która nie jest zaliczana do tego kontinuum, obszar 22q11 nie jest powiązany z jej etiologią [Craddock, Forty 2006; Craddock, Owen, O'Donovan 2006]. Jest to dosyć spójne z objawami, bowiem

przy niedoczynności *COMT*,przykładowo w płatach czołowych a szczególnie części przedczołowej, powinniśmy obserwować nadczynność dopaminergiczną, co mogłoby być predyspozycją bardziej do objawów psychotycznych, niż depresyjnych (o ile nie mówimy o depresji psychotycznej).Jest jednak możliwe, iż oprócz tych trzech jednostek do kontinuum powinno się zaliczyć jeszcze inne zaburzenia. Biologiczne podstawy do tego mogą dać właśnie badania genetyczne. Zastanawiać się można więc, czy gen *COMT* byłby do takich badań dobrym kryterium włączenia.Od razu trzeba zaznaczyć, że na pewno nie należy traktować jednego genu jako wystarczającego.

Pomimo, iż polimorfizm *COMT* Val158Met występuje zarówno w schizofrenii, jak i w chorobie afektywnej dwubiegunowej, to w schizofrenii genotyp val/val jest powiązany bardziej z silnymi pozytywnymi objawami, natomiast w chorobie afektywnej dwubiegunowej jest z nimi mocniej związany genotyp met/met [Goghari, Sponheim 2008]. W związku z tym widać, iż występują między tymi jednostkami pewne zasadnicze różnice we wpływie tego polimorfizmu na ujawniające się objawy. Należy w takim razie uwzględnić w badaniach również genotyp, nie tylko samo występowanie tego polimorfizmu. Na tym jednak istota genotypu *COMT* się nie kończy. Badania wskazują, iż pacjenci z genotypem *COMT* met/met, u których aktywność *COMT* jest około 4-5 razy niższa (podobnie jest z genotypem val/met) [Lachman i wsp. 1996], wykazują zachowania bardziej niebezpieczne i agresywne. W próbie badawczej Kotlera i wsp. [1999] 28 z 30 badanych mężczyzn cechujących się impulsywnością i agresją było nosicielami tego genotypu. Badacze wykazali, iż niska aktywność *COMT* jest istotnie powiązana z tego typu zachowaniami. Wskazują ponad to, że jest mało prawdopodobne, aby *COMT* pośredniczyło *per se* w morderstwie popełnionym przez osobę ze schizofrenią, ale bardziej ma swój udział w zachowaniu gwałtownym, które może ulec kumulacji i przerodzić się w morderstwo. Jasne jest oczywiście, iż rola *COMT* w takich kwestiach nie jest jeszcze w pełni poznana i raczej zachodzą tutaj interakcje, na które należało będzie zwrócić uwagę.

W artykule tym przedstawiono zarys obecnych wiadomości na temat możliwej roli *COMT* w niektórych zespołach psychotycznych. Badań tego typu zapewne pojawi się więcej, ponieważ poszukiwanie markerów biochemicznych w szlakach biosyntezy i degradacji katecholamin nie straciło na aktualności. Szczególnym kandydatem jest od dawna dopamina: zarówno jej substraty, jak i metabolity. Mimo, iż hipoteza dopaminowa w schizofrenii nie przetrwała w swoim pierwotnym kształcie a doczekała się pewnych modyfikacji, to dzięki niej zaczęto więcej wagi przywiązywać również do katalizatorów reakcji metabolicznych. Niewątpliwie nieprawidłowości w obrębie cyklów *COMT*, poziomów jej aktywności i mocy katalitycznej stanowią o predyspozycji do niektórych zespołów psychotycznych. Jak wskazano, są one także powiązane z bardziej elementarnymi objawami a wystąpienie polimorfizmu można potraktować bardziej ogólnie. Za tym, iż *COMT* jest jednym z czynników, które predysponują do zespołów psychotycznych przemawia również obraz, jaki obserwuje się w VCF. Zaburzenia w obrębie omawianego enzymu mogą mieć więc wpływ nie tylko na objawy pozytywne, ale także na objawy deficytowe. Wobec tego następne badania winny skupić się i rozwinąć również ten aspekt. Niemniej jednak wiedza na ten temat ciągle się poszerza i kwestią czasu będzie dynamiczny rozwój dziedziny, jaką jest biochemia zespołów zaburzeń psychicznych.

5. Posłowie

Chciałbym złożyć szczere podziękowania mojemu przyjacielowi Konradowi Gogolinowi za sprawdzenie tekstu i cenne uwagi na temat pracy.

Bibliografia:

1. Badner, J.A., Gershon, E.S. (2002). Meta-analysis of whole-genome linkage scans od bipolar disorder and schizophrenia. Mol. Psychiatry, 7, 405-411.
2. Bertolino, A., Caforio, G., Balsi, G. i wsp. (2004). Interaction of COMT (Val(108/158)Met) genotype and olanzapine treatment on prefrontal cortical function in patients with schizophrenia. Am. J. Psychiatry, 161, 1798-1805.
3. Caspi, A., Moffitt, T.E., Cannon, M. i wsp. (2005). Moderation of the effect of adolescent-onset cannabis use on adult psychosis by a functional polymorphism in the catechol-O-methyltransferase gene: longitudinal evidence of a gene x environment interaction. Biol. Psychiatry, 57, 1117-1127.
4. Compton, D.R., Rice, K.C., De Costa, B.R. i wsp. (1993). Cannabinoid structure – activity relationships: Correlation of receptor binding and in vivo activities. J. Pharmac. Exper. Therap., 265, 218-226.
5. Costas, J., Sanjuan, J., Ramos-Rios, R. i wsp. (2011). Interaction between COMT haplotypes and cannabis in schizophrenia: a case-only study in two samples from Spain. Schizophr. Res., 127, 22-27.
6. Craddock, N., Forty, L. (2006). Genetics of affective (mood) disorders. Eur. J. Hum. Genet., 14, 660-668.
7. Craddock, N., Owen, M.J., O'Donovan, M.C. (2006). The catechol-O-methyltransferase (COMT) gene as a candidate for psychiatric phenotypes: evidence and lessons. Mol. Psychiatry, 11, 446-458.
8. De Frias, C.M., Annerbrink, K., Westberg, L. i wsp. (2004). COMT gene polymorphism is associated with declarative memory in adulthood and old age. Behav. Genet., 34, 533-539.
9. Devane, W.A., Dysan, F.A., Johnson, M.R. (1992). Isolation and structure of a brain constituent that binds to the cannabinol receptor. Science, 258, 1946-1949.
10. Dunham, I., Collins, J., Wadey, R., Scambler, P. (1992). Possible role for COMT in psychosis associated with velo-cardio-facial syndrome. The Lancet, 340, 1361-1362.
11. Egan, M., Goldberg, T., Kolachana, B. i wsp. (2001). Effect of COMT Val108/158 Met genotype on frontal lobe function and risk for schizophrenia. Proc. Nat. Acad. Sc. USA, 98, 6917–6922.
12. Goghari, V.M., Sponheim, S.R. (2008). Differential Association of the COMT Val158Met Polymorphism with Clinical Phenotypes in Schizophrenia and Bipolar Disorder. Schizophr. Res., 103 (Author Manuscript).
13. Goldberg, T.E., Egan, M.F., Gscheidle, T. i wsp. (2003). Executive subprocesses in working memory: relationship to catechol-o-methyltransferase Val158Met genotype and schizophrenia. Arch. Gen. Psychiatry, 60, 889-896.
14. Gothelf, D., Eliez, S., Thompson, T., Hinard, C., Penniman, L., Feinstein, C. i wsp. (2005). COMT genotype predicts longitudinal cognitive decline and psychosis in 22q11.2 deletion syndrome. Nat Neurosci., 8, 1500–1502.

15. Gothelf, D., Law, A.J., Frisch, A. i wsp. (2014). Biological Effects of COMT Haplotypes and Psychosis Risk in 22q11.2 Deletion Syndrome. Biol Psychiatry, 75, 406-413.
16. Grabowski, Ł. (2020). Psychozy schizoafektywne – zmiany wykrywalne biochemicznie. W: M. Bogusz, M. Wojcieszak, P. Rachwał (red.), *Poszerzamy Horyzonty Tom XX Część 1* (s. 201-211). Słupsk: Wydawnictwo Mateusz Weiland Network Solutions.
17. Gryglewski, R. (1982). Leki układu autonomicznego. W: A. Danysz, R. Gryglewski (red.), *Farmakologia* (s. 146-211). Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich.
18. Gurevich, E.V., Bordelon, Y., Shapiro, R.M. i wsp. (1997). Mesolimbic dopamine D3 receptors and use of antipsychotics in patients with schizophrenia. A postmortem study. Arch. Gen. Psychiatry, 54, 225-232.
19. Hamidovic, A., Dlugos, A., Palmer, A.A., de Wit, H. (2010). Catechol-O-methyltransferase val158met genotype modulates sustained attention in both the drug-free state and in response to amphetamine. Psychiatr. Genet., 20, 85-92.
20. Hamshere, M.L., Bennett, P., Williams, N. i wsp. (2005). Genome-wide linkage scan in schizoaffective disorder: significant evidence for linkage (LOD = 3.54) at 1q42 close to DISC1, and suggestive evidence at 22q11 and 19q13. Arch. Gen. Psychiatry, 62, 1081-1088.
21. Jaroszyński, J. (1994). Zespoły Zaburzeń Psychicznych. Biblioteka Psychiatry Tom 1. Instytut Psychiatrii i Neurologii.
22. Karhunen, T., Tilgmann, C., Ulmanen, I., Panula, P. (1995). Catechol-O-methyltransferase (COMT) in rat brain: immunoelectron microscopic study with an antiserum against rat recombinant COMT protein. Neurosci. Lett., 187, 57-60.
23. Karlsson, P., Farde, L., Halldin, C. i wsp. (2002). PET study of D1 dopamine receptor binding in neuroleptic-naive patients with schizophrenia. Am. J. Psychiatry, 159, 761-767.
24. Karoum, F., Chrapusta, S.J., Egan, M.F. (1994). 3-Methoxytryramine is the major metabolite of released dopamine in the rat frontal cortex: reassessment of the effects of antipsychotics on the dynamics of dopamine release and metabolism in the frontal cortex, nucleus accumbens, and striatum by a simple two pool model. J. Neurochem., 63, 972–979.
25. Kotler, M., Barak, P., Cohen, H. (1999). Homicidal Behavior in Schizophrenia Associated With a Genetic Polymorphism Determining Low Catechol O-Methyltransferase (COMT) Activity. American Journal of Medical Genetics (Neuropsychiatric Genetics), 88, 628-633.
26. Kuhar, M.J., Minneman, K., Muly, E.Ch. (2006). Catecholamines. W: G.J. Siegel, R.W. Albers, S.T. Brady, D.L. Price (red.), Basic Neurochemistry. Molecular, Cellular and Medical Aspects(s. 211-225). Academic Press.
27. Lachman, H.M., Papolos, D.F., Saito, T. i wsp. (1996). Human catechol-o-methyltransferase pharmacogenetics: Description of a functional polymorphism and its potential potential application to neuropsychiatric disorders. Pharmacogenetics, 6, 243-250.
28. Laruelle, M., Abi-Dragham, A., van Dyck, C.H. i wsp. (1996). Single photon emission computerized tomography imaging of amphetamine-induced dopamine release in drug-free schizophrenic subjects. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 93, 9235-9240.

29. Lindsay, E., Goldberg, R., Jurecic, V. (1995). Velo-cardio-facial syndrome: frequency and extent of 22q11 deletions. Am. J. Med. Genet., 57, 514–522.
30. Mattay, V.S., Goldberg, T.E., Fera, F., Hairi, A.R., Tessitore, A., Egan, M.F., Kolachana, B., Callicott, J.H., Weinberger, D.R. (2003). Catechol-O-methyltransferase Val158Met genotype and individual variation in the brain response to amphetamine. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100, 6186-6191.
31. Mechoulam, R., Hanus, L., Martin, B.R. (1994). Search for endogenous ligands for the cannabinoid receptor. Biochem. Pharmacol., 48, 1537-1544.
32. Meloto, C.B., Segall, S.K., Smith, S. i wsp. (2015). COMT gene locus: new functional variants. Pain, 156, 2072-2083.
33. Moore, T.H., Zammit, S., Lingford-Hughes, A. i wsp. (2007). Cannabis use and risk of psychotic or affective mental health outcomes: a systematic review. Lancet, 370, 319-328.
34. Murphy, K.C., Jones, L.A., Owen, M.J. (1999). High rates of schizophrenia in adults with velo-cardio-facial syndrome. Arch Gen Psychiatry, 56, 940–945.
35. Narożny, W., Pilarska, E., Kozłowski, J., Kuczkowski, J., Lemka, M. (2013). Nagła przemijająca funkcjonalna niewydolność podniebienno-gardłowa u 5-letniego dziecka. Forum Medycyny Rodzinnej, 7, 43-46.
36. Nicholas, J.B., Buckland, P.R., Williams, N.M. i wsp. (2003). A Haplotype Implicated in Schizophrenia Susceptibility Is Associated with Reduced COMT Expression in Human Brain. Am. J. Hum. Genet., 73, 152-161.
37. Oskarsdottir S., Persson C., Eriksson B.O., Fasth A. (2005). Presenting phenotype in 100 children with the 22q11 deletion syndrome. Eur. J. Pediatr., 164, 146–153.
38. Parker E.M., Cubeddu L.X. (1988). Comparative effects of amphetamine, phenylethylamine and related drugs on dopamine efflux, dopamine uptake and mazindol binding. J. Pharmacol. Exp. Ther. 245, 199-210.
39. Paśnik, J., Cywińska-Bernas, A., Piotrowicz, M. (2007). Zespół mikrodelecji 22q11.2 – zagadnienia immunologiczne. Postepy Hig Med. Dosw. (online), 61, 361-368.
40. Pawłowska, B., Tomankiewicz-Zawadzka, A., Ilnicka, A., Bogdanowicz, J., Wciórka, J., Szafrański, T., Woźniak, P., Meder, J., Szaniawska-Bartnicka, A., Zdzienicka, E., Szirkowiec, W., Zaremba, J. (2007). Badania nad występowaniem delecji 22q11.2 u osób z chorobą psychiczną. Psychiatria Polska, 41, 251-260.
41. Pużyński, S., Rybakowski, J. (2017). Neurobiologia zaburzeń psychicznych. W: J. Rybakowski, S. Pużyński, J. Wciórka (red.), Psychiatria Tom 1. Podstawy Psychiatrii, s. 150-176. Edra Urban & Partner.
42. Scambler, P.J., Kelly, D., Lindsay, E. i wsp. (1992). Velo-cardio-facial syndrome associated with chromosome 22 deletions which encompass the DiGeorge syndrome locus. Lancet, 339, 1138-1139.
43. Shifman, S., Bronstein, M., Sternfeld, M., Pisante-Shalom, A., Lev-Lehman, E., Weizman, A. i wsp. (2002). A Highly Significant Association between a COMT Haplotype and Schizophrenia. Am. J. Hum. Genet., 71, 1296-1302.
44. Stefański, R. (2001). Uzależnienie od amfetaminy: charakterystyka neurobiologiczno-kliniczna. Alkoholizm i Narkomania, 14, 93-119.

45. Swillen, A., Devriendt, K., Legius, E., Prinzie, P., Vogels, A., Ghesquiere, P., Fryns, J.P. (1999). The behavioural phenotype in velo-cardio-facial syndrome (VCFS): from infancy to adolescence. Genet. Couns.,10, 79–88.
46. Szukalski, B. (1997). Kannabis – biochemia, farmakologia i toksykologia. Alkoholizm i Narkomania, 27, 123-145.
47. Tamminga, C.A., Shad, M.U., Ghose, S. (2012). Neuropsychiatryczne aspekty schizofrenii. W: S.C. Yudofsky, R.E. Hales (red.) Neuropsychiatria (red. tłum. pl. Jacek Wciórka), s. 451-477. Elsevier Urban & Partner.
48. Tylec, A., Stryjecka-Zimmer, M., Kucharska-Pietura, K. (2007). Polimorfizm genu COMT w zaburzeniach psychicznych. Psychiatria Polska, 41, 473-483.
49. Wardle, M.C., Hart, A.B., Palmer, A.A., de Wit, H. (2013). Does COMT genotype influence the effects of d-amphetamine on executive functioning? Genes Brain Behav., 12, 13-20.
50. Van Rossum, J.M. (1966). The significance of dopamine-receptor blockade for the mechanism of action of neuroleptic drugs. Arch. Int. Pharmacodyn. Ther, 160, 492-494.

11. POLIETIOLOGICZNOŚĆ SYNDROMU ODDECHOWEGO CIELĄT

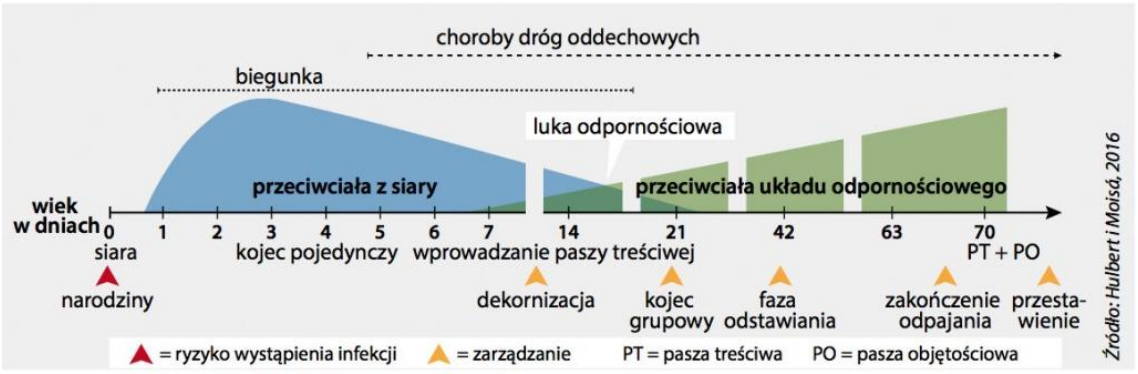
Karolina Grabowska[1], Estera Hul[1], Magdalena Kimla[1], Agnieszka Jankowska[1]
[1]Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
Wydział Medycyny Weterynaryjnej
ul. Akademicka 15, 20-400 Lublin
Email: grabkara@gmail.com

1. Wstęp

Zespół oddechowy cieląt określany jako BRDC (*bovine respiratory disease complex)* to najczęstsza choroba dróg oddechowych u cieląt powodowana przez grupę licznych czynników przyczynowych. Nazywany jest również jako syndromem oddechowym cieląt, enzootyczną bronchopneumonią bydła, zapaleniem płuc cieląt, a przez wzgląd na czynniki środowiskowe także chorobą załadunkową lub chorobą z zatłoczenia. Profilaktyka w postaci szczepień chroni tylko przed częścią patogenów pozostawiając otwarte wrota dla pozostałych czynników infekcyjnych. Brak specyficzności czynników wirusowych i bakteryjnych w swoich objawach zdecydowanie utrudnia podjęcie leczenia i wymusza na lekarzu weterynarii zastosowanie całego kompleksu leków by jak najszybciej osiągnąć poprawę stanu pacjenta. Istotną kwestią w podjęciu leczenia stad w których stwierdzono BRDC jest zastosowanie metafilaktyki opierającej się na zapobiegawczym zastosowaniu dozwolonych antybiotyków w okresie wylęgania choroby. BRDC przez swą polietiologiczność powoduje kolosalne straty nie tylko na terenie Polski. Biorąc pod uwagę całą Unię Europejską średni roczny koszt szacuje się na około 600mln euro, zaś w Stanach Zjednoczonych straty wynoszą w ciągu roku około 624mln dolarów. Główne koszty w przypadku jałówek mlecznych dotyczą zwiększonego przedwczesnego brakowania, a także obniżonej płodności i wydajności. Biorąc pod uwagę stada mięsne można zaobserwować tam obniżenie masy tuszy, mniejsze przyrosty, a także znacznie gorszą jakość mięsa.

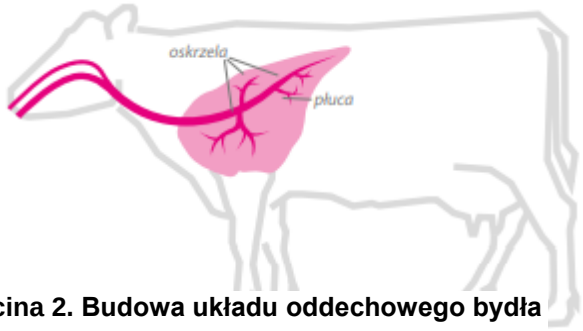
2. Podatność na zakażenie

Syndrom oddechowy dotyka osobniki znajdujące się w każdej grupie wiekowej, jednak najczęściej stwierdza się go u cieląt w czasie intensywnego tuczu, to jest od 2-6 tygodnia do 5-6 miesiąca życia. Mimo iż uznaje się, że na BRDC podatne są głównie stada o mięsnym profilu produkcji, jednak ogromny odsetek upadków notuje się także w stadach mlecznych. W przypadku bydła mięsnego zakażenie dotyczy około 80-100% cieląt, natomiast w stadach mlecznych osiąga 30% cieląt. Ze względu na tzw. lukę odpornościową najbardziej podatne są cielęta w wieku od 14 do 21 dnia. Związane jest to faktem, iż odporność bierna wynikająca z siary zaczyna w tym okresie słabnąć, natomiast odporność aktywna jest budowana dopiero od 14 dnia.



Rycina 1. Schemat funkcjonowania układu odpornościowego u cieląt

Predyspozycje cieląt do chorób układu oddechowego wynika przede wszystkim z jego budowy anatomicznej. Niekorzystny stosunek wielkości płuc i dróg oddechowych do masy i rozmiarów ciała cielęcia wynika między innymi z braku konieczności dużej mobilności bydła. Prowadzi to do zwiększonej częstotliwości oddechów, a także konieczności wentylowania większej objętości płuc. Same oskrzela krów są wąskie, a płuca mają małą zdolność oczyszczania.



Rycina 2. Budowa układu oddechowego bydła

Dodatkowym problemem jest niedobór surfaktantu u cieląt, który odpowiada za zapobieganie nadmiernemu rozszerzaniu się pęcherzyków płucnych w czasie wdechu oraz niedopuszczenie do zapadania i sklejania się pęcherzyków płucnych w czasie wydechu.

3. Różnorodność czynników infekcyjnych

Polietiologiczność BRDC wynika z występowania czynników wirusowych, bakteryjnych, mykoplazm, chlamydii, a także wikłających się we wszystko czynników środowiskowych. Szereg czynników może powodować infekcje pierwotne, wtórne, a także infekcje mieszane w których objawy nasilone są przez kilka patogenów.

Do najważniejszych czynników wirusowych BRD zaliczamy:

- Wirus biegunki bydła i choroby błon śluzowych (BVD-MD);
- Herpeswirus bydła typu 1 (BoHV-1);
- Wirus parainfluenzy 3 (PI3V);
- Syncytialny wirus oddechowy bydła (BRSV).

Istotnymi wirusami, które również przyczyniają się do występowania syndromu oddechowego u cieląt, są:

- Adenowirus bydła (BAV);
- Rhinowirus bydła;
- Reowirus bydła;
- Enterowirus bydła;
- Koronawirus bydła (BCoV).

Do czynników bakteryjnych zaliczamy:
Drobnoustroje z rodziny *Pasteurellaceae, tj:*

- *-Pasteurella multocida;*
- *-Mannheimia haemolytica;*
- *-Histophilus somni.*

Mykoplazmy:

- *-Mycoplasma bovis;*
- *-Mycoplasma bovirhinis;*
- *-Mycoplasma dispar;*
- *-Mycoplasma argini;*
- *-Mycoplasma alkalescens;*
- *-Mycoplasma bovigenitalium;*
- *-Mycoplasma canis;*
- *- Ureaplasma* sp.;
- *- Acholeplasma.*

oraz chlamydie

- *-Chlamydophila pecorum;*
- *-Chlamydophila psittaci.*

Mimo tak licznej grupy patogenów, część z nich posiad właściwości predysponujące do infekcji mieszanych co może prowadzić do poważniejszego i mniej specyficznego przebiegu infekcji, utrudniając tym samym profilaktykę, metafilaktykę oraz leczenie.

Niezwykle istotne są również czynniki środowiskowe, które poprzez swoje oddziaływanie na organizm cielęcia otwierają bramę dla wnikających patogenów. Osłabiają układ immunologiczny i sprawiają, że patogeny znacznie szybciej rozprzestrzeniają się po organizmie siejąc spustoszenie. Brak lub opóźnienie odpowiedzi immunologicznej daje drobnoustrojom możliwość swobodnego rozwoju infekcji bez działania mechanizmów odpornościowych zabezpieczających fizjologicznie organizm. Do najważniejszych czynników środowiskowych zaliczamy:

- Transport;
- Stres odsadzeniowy;
- Zagęszczenie zwierząt;
- Stres związany z ustalaniem hierarchii w stadzie;
- Błędy żywieniowe;
- Przedłużająca się akcja porodowa;
- Wilgoć;
- Przeciągi.

4. Czynniki wirusowe

4.1. Wirus biegunki bydła i choroby błon śluzowych (BVD-MD)

Wirus BVD-MD należy do rodziny *Flaviviridae,* rodzaju *Pestivirus*. Do tego rodzaju zaliczamy wirus biegunki bydła BVDV-1, wirus biegunki bydła BVDV-2, wirus choroby granicznej owiec BDV, a także wirus klasycznego pomoru świń. Wirus biegunki bydła

i choroby błon śluzowych zawiera materiał genetyczny w postaci RNA, co warunkuje jego dużą zmienność. (2).

Zakażenie wirusem BVD-MD przybiera różne formy w zależności od stanu immunologicznego zwierzęcia i stada, okresu ciąży, genotypu oraz biotypu wirusa, a także jego zjadliwości. Wyróżnić można następujące formy zakażenia:

- *Przejściowa infekcja postnatalna*, która występuje u zwierząt o prawidłowym statusie immunologicznym, w tym przypadku najczęściej zakażenie ma przebieg podkliniczny, z przejściową immunosupresją doprowadzając do ewentualnych infekcji wtórnych, np. **chorób układu oddechowego**
- *Wewnątrzmaciczna infekcja płodu*, która prowadzi do obumarcia płodu, poronienia, zaburzenia rozwojowego lub trwale zakażonego płodu co związane jest z chorobą błon śluzowych (1.658). Zakażenie trwałe możliwe jest tylko w przypadku zakażenia płodu w ciąży i nie jest możliwe rozwinięcie się trwałego zakażenia, u cielęcia, które urodziło się zdrowe. (2)

Biorąc pod uwagę dzisiejszy stan wiedzy, BVD-MD nie jest samodzielnie patogenny dla układu oddechowego, jednak ze względu na immunosupresyjne zdolności wirusa w stosunku do komórkowych mechanizmów obronnych należy niewątpliwie do grupy czynników zwiększających prawdopodobieństwo rozwoju i nasilających kliniczne objawy już trwającego zapalenia oskrzeli i płuc. Wykazano synergistyczny efekt działania wirusa BVD-MD wraz z: PI3, BHV, BRSV, *Mannheimia haemolitica* oraz *Mycoplasma bovis*. (1) Obraz kliniczny BVD-MD jest zróżnicowany i w przebiegu zakażenia możemy obserwować podwyższenie w.c.c. do 41^{o}C, kaszel, duszności, wypływ z oczu i nosa, biegunkę, krwawienia. U zwierząt ciężarnych możemy zaobserwować jako następstwo zakażenia ronienia, wczesne zamieranie zarodków lub trwałe zakażenie płodu, który w następstwie będzie stanowił źródło wirusa w stadzie. U osobników trwale zakażonych dodatkowo rozwija się choroba błon śluzowych (MD). (3).

4.2. Herpeswirus bydła typu 1 (BoHV-1)

Herpeswirus bydła typu 1 odpowiada za zakaźne zapalenie nosa i tchawicy bydła (IBR/ IPV). Wirus ten posiada materiał genetyczny DNA i należy do rodziny *Herpesviridae*. (3)

Zakażenie następuje przede wszystkim drogą aerogenną, w wyniku aspiracji patogenów wraz z aerozolem (IBR) lub poprzez narządy rozrodcze tj. kopulacja, sztuczna inseminacja (IBV/IPB). Wydzielinami zawierającymi wirusa mogą być łzy, wydzielina z nosa, pochwy oraz nasienie, a także ślina. IBR w stadzie rozwija się w wyniku zakażenia od nowo przybyłych osobników. Przy pierwszym kontakcie z wirusem, po około 2-4 dniowym okresie inkubacji dochodzi do masowego namnażania się wirusa w komórkach nabłonka błony śluzowej dróg oddechowych i następnie rozprzestrzenia się po organizmie drogą hematogenną, nerwową lub przez ciągłość z komórki na komórkę. W przypadku drogi hematogennej mówimy o wtórnym zasiedleniu wirusem innych narządów- głównie narządów rozrodczych i gruczołu mlekowego, co w konsekwencji może prowadzić do poronienia, rodzenia martwych cieląt lub zaburzeń cyklu płciowego i mastitis.

Infekcja górnych dróg oddechowych wirusem BHV1 może powodować rozwój choroby o wyjątkowo ciężkim przebiegu, ze względu na spadek ilości rzęsek pokrywających

błonę śluzową układu oddechowego, a także negatywnego wpływu wirusa na odporność komórkową i funkcjonowanie płuc. (1. 312-318) Typowymi objawami dla IBR jest nagła osowiałość, zmniejszenie lub nawet całkowite zatrzymanie produkcji mleka, wysoka gorączka oraz pojawienie się śluzowego wypływu z nosa, który z czasem staje się śluzowo- ropny. Występuje także łzawienie i silny ślinotok. W badaniu klinicznym można stwierdzić silne zaczerwienienie, obrzęk: spojówek, nozdrzy i śluzawicy, na której pojawiają się pęcherzyki surowicze, z których po pewnym czasie rozwija się owrzodzenie. (4)

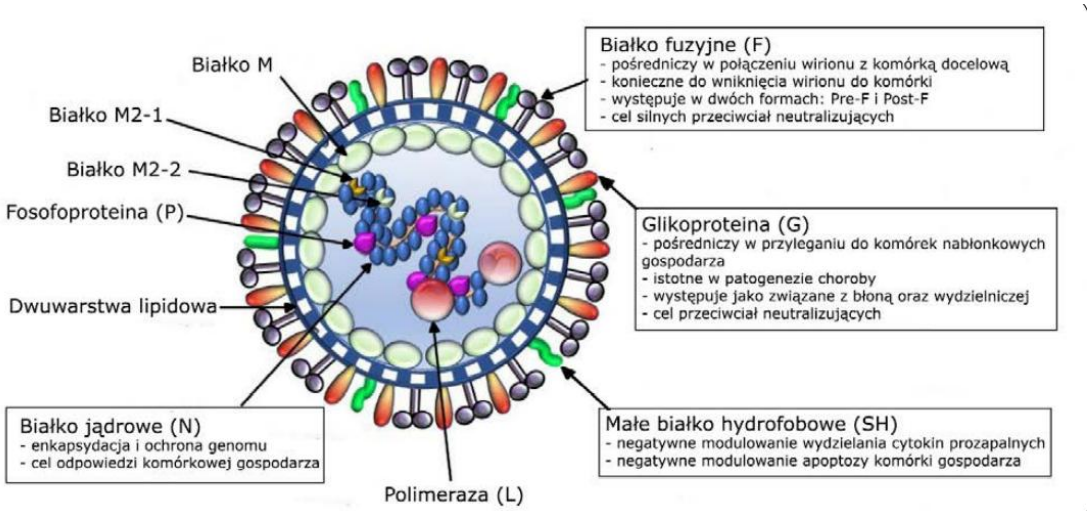
W nieszczepionych stadach krów mlecznych zachorowalność wynosi 10-30%, a śmiertelność <3%. W przypadku nieszczepionych stad mięsnych zachorowalność wynosi 100%, a śmiertelność 10%.

4.3. Wirus parainfluenzy 3 (PI3V)

Wirus parainfluenzy bydła typu 3 należy do rodziny *Paramyxoviridae* i wywołuje tzw. paragrypę. Jest to wirus mniej patogenny niż BRSV, a sam przebieg jest często łagodny lub subkliniczny. (4) Jest szeroko rozpowszechniony w całym świecie, a wiosna i jesień to pory roku o największej częstotliwości zakażeń. Wraz z wiekiem rośnie odsetek dodatnio reagujących zwierząt. Wirus jest groźny przede wszystkim dla niezabezpieczonych siarą cieląt, a także dla młodych i dorosłych zwierząt mających dziedziczny poziom przeciwciał we krwi. Do zakażenia dochodzi głównie drogą aerogenną, a zwykle następuje to po wstawieniu wrażliwych cieląt do zapowietrzonego obiektu lub podczas grupowania zwierząt pochodzących z różnych środowisk w stanie silnego stresu. (3) Powoduje zmiany martwicze w obrębie rzęsek błony śluzowej układu oddechowego i wpływa na funkcjonowanie makrofagów pęcherzyków, w związku z czym przyczynia się do wikłania choroby i zakażeń wirusem BRS, mykoplazmami, pasterelami, bakteriami ropotwórczmi. (1) Ponadto PI3V w porównaniu do innych wirusów zasiedlających górne drogi oddechowe zachowuje długo zjadliwość, zwłaszcza w wydzielinie z nosa, gdy temperatura otoczenia jest niska.

4.4. Syncytialny wirus oddechowy bydła (BRSV)

Bovine Respiratory Syncytial Virus (BRSV) ze względu na tropizm do dolnych dróg oddechowych należy jest jednym z najważniejszych wirusów powodującym Zespół Oddechowy Bydła (BRD). (5) Zaliczany jest do pneumowirusów *Paramyxoviridae,* podrodziny *Pneumoviridae,* rodzaju *Pneumowirus.* Genomem wirusa jest RNA co warunkuje jego dużą zmienność. (7) Odpowiedzialny jest na całym świecie za problemy oddechowe młodych cieląt i opasów, jak również bydła dorosłego. Morfologicznie przypomina ludzki wirus RSV i wirusa zapalenia płuc myszy. Izolowany jest od cieląt w Polsce, Ameryce Północnej, Australii, Japonii oraz Afryce Północnej. (3) Ocenia się, że nawet 70% zakażeń układu oddechowe cieląt może mieć związek z BRSV, na co potwierdzeniem są badania dokonane w USA, których wyniki przed zastosowaniem szczepień antyBRSV wykazywały zakażenie u 65-81% badanych zwierząt. (7) U polskiego bydła wykazano obecność przeciwciał na poziomie od 29,6% do 80,4% zależnie od regionu. (6) W warunkach naturalnych choroba wraz z objawami klinicznymi występuje głównie u młodego bydła, tj. poniżej pierwszego roku i w tej grupie wiekowej zakażenia przebiegają najciężej, często prowadząc do zejścia cielęcia. (7)



Rycina 3. Schematyczne przedstawienie struktury i organizacji wirionu BRSV uwzględniające występujące białka

Do zakażenia dochodzi drogą aerogenną, a wirus replikacji ulega w tkankach układu oddechowego, doprowadzając w pierwszej kolejności do uszkodzenia urzęsionych komórek nabłonka śluzówki nosa. Następnie BRSV atakuje dolne drogi oddechowe i tam, w pneumocytach typu II również dochodzi do replikacji. (6) Kliniczne objawy choroby pojawiają się już 2-5 dni od zakażenia. Początkowo, obserwujemy spadek apetytu i pobierania wody, suchy kaszel, a także surowiczy wypływ z nosa i oczu. Po 2-3 dniach łagodnego przebiegu objawy się nasilają. Pojawia się przyspieszony oddech, tachykardia oraz gorączka sięgającą nawet do 42,5 ^{o}C. Zwierzęta przyjmują postawę ulgową, z szeroko rozstawionymi nogmi i wyciągniętą do przodu szyją oddychając przez otwartą jamę ustną. (7) W początkowej fazie choroba ustępuje stosunkowo szybko, natomiast w następnej fazie dochodzi do infekcji wikłanych m.in. BVD-MD, BAV, BPI3, a przede wszystkim *Mannheimia haemolytica.* (1) Ogromny wpływ na zakażenie prócz wieku zwierząt (bardziej wrażliwe są cielęta między 3, a 9 miesiącem życia) mają także warunki utrzymania zwierząt. Wyższy odsetek cieląt z ciężkim przebiegiem obserwuje się u zwierząt znajdujących się na pastwisku w okresie od października do stycznia, jednak w ostatnim czasie wybuchy choroby notuje się także latem i wiosną. (3)

4.5. Adenowirus bydła (BAV)

Adenowirusy bydlęce należą do rodziny *Adenoviridae* i odpowiedzialne są za choroby zarówno układu oddechowego jak i pokarmowego. (4) BAV należą do dziewięciu różnych grup antygenowych i dwóch podgrup serologicznych. Występowaniu tej choroby służy nie tylko obecność nosicieli w stadzie, ale także nieprawidłowa immunizacja siarą cieląt w pierwszym okresie życia. (1) Ze względu na dużą zmienność, bierna odporność cieląt pochodzących z różnych stad w odchowie grupowym nie zabezpiecza ich przed zakażeniem szczepami heterogenicznymi, a jedyną ochroną dla cieląt są przeciwciała matczyne homologiczne do typu BAV powodującego infekcje. (3) W przebiegu choroby obserwujemy wypływ z nosa i oczu, duszność, gorączkę, tachykardię, apatię i utratę masy ciała. Gdy dojdzie do rozwinięcia *pneumoeteritis* BAV cechuje się znacznie wyższym odsetkiem śmiertelności. (1) Jednak adenowirusy najczęściej atakują układ pokarmowy doprowadzając

do krwotocznego zapalenia jelita grubego. Charakterystyczne dla infekcji adenowirusowych sa wtręty wewnątrzkomórkowe lokalizujące się najczęściej w komórkach nabłonkowych. Typowy obraz choroby rozwija się w ciągu 1-2 tygodni. Cechą typową dla adenowirusowych zakażeń jest obecność wirusa w kale oraz moczu, w którym znajduje się nawet do 10 tygodni po ustaniu objawów klinicznych.

4.6. Rhinowirus bydła

Rinowirusy należą do pikornawirusów i znajdują się ba błonie śluzowej dróg oddechowych zdrowych i chorych cieląt. Infekcje powodowane przez te patogeny występują bardzo często, jednak ich patogenność nie jest wysoka i z reguły przebiega podklinicznie, jednak w przypadku wrażliwych osobników należy liczyć się z typowymi dla infekcji układu oddechowego objawami (wypływ z nosa, kaszel, gorączka.)

4.7. Reowirus bydła

Na podstawie badan serologicznych i wirusologicznych stwierdzono, że reowirusy są szeroko rozpowszechnione u bydła. Zakażenia spontaniczne jak również eksperymentalne przebiegają zazwyczaj bezobjawowo. Zwiększoną patogenność zauważa się jedynie w przypadku równoczesnego występowania reowirusów i pastereli. (1)

4.8. Koronawirus bydlęcy BCV

Koronawirusy należące do rodziny *Coronaviridae* odpowiadają głównie za biegunki u cieląt i młodych osobników, jednak potwierdzono także jego wpływ na układ oddechowy bydła. (4) Zakażeniu ulegają bardzo młode osobniki w wieku 1-3 dni, rzadziej kilkudniowe. Cielęta, które przechorowały są nosicielami zarazka i rozprzestrzeniają go do stad niezakażonych. Zachorowania pojawiają się nagle u dużej grupy zwierząt, a śmiertelność spada wraz z wiekiem i częstotliwością wtórnych zakażeń. (3)

5. Czynniki bakteryjne

5.1. Rodzina *Pasteurellaceae*

a) Mannheimia haemolytica

Mannheimia haemolytica jest uważana za jeden z najważniejszych bakteryjnych czynników etiologicznych syndromu oddechowego bydła. Jest to patogen warunkowo chorobotwórczy. (8) Fizjologicznie zasiedla on górne drogi oddechowe, nie wywołując żadnych objawów chorobowych. Pod wpływem czynników środowiskowych różnego pochodzenia, a także pierwotne infekcje wirusowe czy mykoplazmowe może dochodzić do kolonizacji przez tę bakterię dolnych dróg oddechowych, a także jej namnażania i wybuchu choroby. (9) Zakażenie *Mannheimią* określa się jako *shipping fever,* czyli gorączka transportowa, co związane jest z transportem jako czynnikiem stresogennym odpowiadającym za patogenność bakterii. Chorobotwórczość *Mannheimia haemolytica* możliwa jest dzięki jej licznym czynnikom wirulentnym. Jednym z nich jest lipopolisacharyd (LPS), który posiada on zdolność aktywacji układu dopełniacza i procesów krzepnięcia krwi. Gatunkowo specyficznym dla tej bakterii czynnikiem wirulencji jest leukotoksyna (LKT). W wyniku

stresu powodowanego transportem dochodzi do zwiększenia wrażliwości leukocytów bydlęcych na działanie LKT. (8)

Zakażenie *M. haemolytica* u bydła prowadzą najczęściej do stanów zapalnych płuc i opłucnej, którym towarzyszy obecność włóknika i martwicy. Do zakażenia dochodzi poprzez kontakt nos- nos, czy też poprzez zanieczyszczoną paszę lub wodę. Objawy choroby zależą od tego, czy u danego cielaka występuje postać nadostra lub ostra. Postać nadostra powoduje nagłe zejście śmiertelne zwierzęcia spowodowane intoksykacją lub ciężką niewydolnością oddechową. Co ciekawe, w tej postaci zmiany na płucach są często niezauważalne. W przypadku postaci ostrej mówimy o mało specyficznych objawach, które doprowadzają do podwyższenia wewnętrznej ciepłoty ciała oraz wypływu włóknikowo-ropnego z nosa. Dobrze słyszalne są również szmery oddechowe w postaci rzężeń lub tarć. Zmienione chorobowo płuca są najczęściej kruche i twarde. (8) Objawy obserwowane w przebiegu zakażenia mogą utrzymywać się nawet kilka dni. Dodatkowo u cieląt może rozwinąć się włóknikowe zapalenie płuc i opłucnej, które prowadzi nawet do śmierci. (4)

b) *Pasteurella multocida*

Podobnie jak *M. haemolytica* również uznany jest za drobnoustrój warunkowo chorobotwórczy. Najczęściej bytuje w górnych drogach oddechowych, nie powodując żadnych objawów. Uaktywniony zostanie w momencie, gdy inne czynniki patogenne dróg oddechowych zaatakują organizm. Patogeneza zakażenia nie jest do końca poznana i wiadomo jedynie, że czynnikiem sprzyjającym infekcji jest zmiana warunków środowiskowych. Istotne jest gwałtowne obniżenie temperatury otoczenia przy dużym zagęszczeniu zwierząt na małej powierzchni w pomieszczeniu o nieprawidłowej wentylacji. Wysokie stężenie NH_3, H_2S, oraz CO_2 jest czynnikiem predysponującym do uszkodzenia śluzówki układu oddechowego, co otwiera wrota dla potencjalnych patogenów.

c) *Histophilus somni*

Podobnie jak dwa wcześniejsze patogeny *H. somni* również jest komensalem błon śluzowych bydła. W normalnych, zgodnych z założeniami dobrostanu warunkach, bytuje w jamie nosowej, jednak ma on wyraźne cechy bakterii oportunistycznej. (4) *H. somni* to małe, pleomorficzne, niewytwarzające spor kokopałeczki. Z reguły choroba dotyczy całego stada, a jej obraz kliniczny przedstawia stan zapalny w obrębie górnych dróg oddechowych lub ciężkie włóknikowe zapalenie płuc w połączeniu z zapaleniem opłucnej. Najistotniejszą cechą *H. somni* jest zdolność przenikania przez ściany naczyń krwionośnych do krwi, czego następstwem może być posocznica. (1) Jako wynik zatorowego zapalenia mózgu i opon mózgowych możemy stwierdzić objawy neurologiczne, które nazywane są **zespołem śpiącego bydła**. Możemy zaobserwować charakterystyczne zmiany obejmujące zaleganie, osłabienie, senność, przechylenie głowy, a także oczopląs, zez, ślepotę, śpiączkę i drgawki. W przypadku zakażenia ciężarnych krów- efektem będzie śmierć płodu na każdym etapie rozwoju. Sporadycznie występuje także zapalenie spojówek oraz zabarwienie na żółto kanału słuchowego.

5.2. Mykoplazmy

W ostatnich latach opisano ponad 20 gatunków *Mycoplasma* sp., *Ureoplasma* sp., a także *Acholepla* sp. Zakażenia tymi patogenami są zwykle wtórnymi zakażeniami, a jedynie *Mycoplasma bovis* uznawana jest za czynnik pierwotny zakażeń bydła, (3)Niska masa cząsteczkowa, genom, stosunkowo słaba przeżywalność w niekorzystnych warunkach środowiska oraz wysokie wymagania wzrostowe zdecydowanie utrudniają skuteczna diagnozę tego patogenu. Dodatkowo, brak jest patognomonicznych objawów co utrudnia identyfikację patogenu w terenie. (10) Zapalenie płuc powodowane przez *Mycoplasma* spp. może mieć dwojaki przebieg:

- pneumonia bydła wywołana przez *Mycoplasma mycoides* v. *mycoides*
- enzootyczna bronchopneumonia cieląt powodowana przez inne niż wymieniony wyżej szczep mykoplazm (3)

Dodatkowo zakażenie przez mykoplazmy może również powodować zapalenie gruczołu mlekowego bądź stawów. *Mycoplasma bovis* samodzielnie powoduje postać przewlekłą zapalenia płuc, która występuje u bydła w każdym wieku. Do objawów zaliczymy podwyższoną wewnętrzną ciepłotę ciała, apatię, brak apetytu, duszność, kaszel, wyciek z worka spojówkowego oraz przyspieszony oddech. Możemy zaobserwować również opuszczenie małżowin usznych połączone z jednostronnym skrzywieniem głowy jako następstwo zapalenia ucha wewnętrznego lub środkowego występującego przy infekcjach *H. somni* oraz *M. bovis.* (4)

5.3. Chlamydie

Chlamydie mogą wywołać groźną w przebiegu dla układu oddechowego psitakozę, która równocześnie jest ważną zoonozą o grypopodobnych objawach. Czasami jest ona izolowana z zapaleń płuc, jednak najczęściej są to infekcje subkliniczne, którym towarzyszy spadek parametrów produkcyjnych.

6. Czynniki środowiskowe

Biorąc pod uwagę czynniki środowiskowe należy zwrócić uwagę na odpowiednie odpojenie cieląt siarą w pierwszych godzinach życia. Przyjmuje się iż w ciągu pierwszych 2 godzin noworodek powinien przyjąć około 1,5 l siary dobrej jakości. Kolejną porcję powinien otrzymać do 6 godzin po porodzie. Jakość siary można uprzednio sprawdzić siaromierzem, co pozwoli na określenie ilości przeciwciał i ewentualne jej wzbogacenie.

Zbyt duże zagęszczenie zwierząt oraz brak dezynfekcji zagrody przed kolejnym obsadzeniem, może zwiększać ryzyko rozprzestrzeniania patogenów.Pojedyncze zagrody dla cieląt znacznie ograniczają możliwość rozprzestrzeniania patogenów między poszczególnymi zwierzętami przy równoczesnym zachowaniu dobrostanu zwierząt- utrzymany jest bezpośredni kontakt wzrokowy z innymi osobnikami. Dodatkowo materiał z którego wykonane są budki typu „iglo” jest łatwy do dezynfekcji. Należy jednak pamiętać, że temperatura w zagrodach dla noworodków (cielęta do 2 tygodni) nie powinna być niższa niż 10-15°C.

Czynniki zakaźne wywołujące syndrom oddechowy u cieląt charakteryzują się preferencją niższych temperatur i wyższej wilgotności powietrza, co sprowadza się do wzrostu ilości zakażeń na zapalenia płuc w okresie jesieni. Niedostosowany system

wentylacyjny powodujący zbyt duże przeciągi, a także zbyt niskie temperatury odchowu również mają negatywny wpływ na zdrowie cieląt, gdyż prowadzą do wychłodzenia organizmu i osłabienia ich systemu immunologicznego.

7. Podsumowanie

Mnogość czynników etiologicznych w Zespole Oddechowym Bydła (BRD) nadal stanowi olbrzymi problem w zapobieganiu i leczeniu chorób oddechowego bydła. Mimo dostępnych na rynku szczepionek, umożliwiają one zabezpieczenie stada tylko przed konkretnym patogenem. Nie wyklucza to jednak wystąpienia w danym stadzie choroby powodowanej przez inny czynnik etiologiczny. Polietiologiczność syndromu oddechowego, w znaczny sposób utrudnia szybkie podjęcie leczenia w sytuacji zagrożenia życia i wymusza na lekarzu weterynarii zastosowanie szeregu leków oddziałujący w podobny sposób zarówno na bakterie jak i wirusy.

Bibliografia:

1. Colin Lindsay MRCVS, BVM&S, MIoD. Syncytialny wirus oddechowy bydła (BRSV) – znaczenie w syndromie BRD.
2. Dirksen G., Grunder H., Stober M. *Choroby wewnętrzne i chirurgia bydła* Tom 1. Łódź, wyd. III 2015. Wydawnictwo Galaktyka. [s. 348-363; 658-668]
3. Dudek K., Bednarek D. *Zakażenia Mannheimia haemolytica- ważny problem w odchowie bydła*. Weterynaria w terenie – Choroby zakaźne układu oddechowego bydła.
4. Dudek K., Bednarek D. *Bovine Respiratory Disease (BRD) associated with Mannheimia haemolytica.* Weterynaria w terenie – Choroby zakaźne układu oddechowego bydła.
5. Dudek K., Bednarek D., *The basis principles of the assessment of laboratory findings in the diagnosis od Mycoplasma spp. infection in bovine. The most common pre-analytic and interpretative errors.* Weterynaria w terenie – Choroby zakaźne układu oddechowego bydła.
6. Lachowicz-Wolak A., Rypuła K., Klimowicz-Bodys M., *Wirus syncytialny układu oddechowego bydła (BRSV) − aktualne poglądy na etiologię i zwalczanie.* Weterynaria w Terenie nr. 4/2019
7. Polak M., Rola J. *Wyzwania diagnostyczne oraz trudności w kontrolowaniu zakażeń bydła wirusem BVD-MD*. Weterynaria w Terenie nr 2/2020
8. Rola J., Socha W., *Syncytialny wirus oddechowy bydła – ważny czynnik chorobotwórczy bydła w Polsce.* Weterynaria w Terenie nr. 3/2013
9. Rypuła K., Bednarski M. *Diagnostyka przyczynowa schorzeń układu oddechowego cieląt* Zakład Chorób Zakaźnych Zwierząt i Administracji Weterynaryjnej. Wydział Medycyny Weterynaryjnej UP we Wrocławiu, 2018.
10. Szacawa E., Bednarek D., *Ważne czynniki zakaźne układu oddechowego bydła.* Weterynaria w terenie – Choroby zakaźne układu oddechowego bydła.

Bibiografia rycin:

11. ryc .1 https://elita-magazyn.pl/articles/cieleta-mlode-bydlo/odpowiednie-odpajanie-cielat-buduje-przyszly-potencjal-krowy/
12. ryc.2 https://www.zoetisus.com/global-assets/private/pah_synrdoddechorazbiegunki_0.pdf

13. ryc. 3 lek. wet. Agnieszka Lachowicz-Wolak, dr hab. Krzysztof Rypuła, prof. nadzw. UPWr, dr n. wet. Małgorzata Klimowicz-Bodys. Wirus syncytialny układu oddechowego bydła (BRSV) − aktualne poglądy na etiologię i zwalczanie. Weterynaria w Terenie nr. 4/2019

12. RESUSCYTACJA KRĄŻENIOWO - ODDECHOWA I OPTYMALIZACJA OPIEKI PORESUSCYTACYJNEJ

Estera Hul, Agnieszka Jankowska, Karolina Grabowska, Magdalena Kimla
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
Wydział Medycyny Weterynaryjnej
ul. Akademicka 13, 20-033 Lublin
Email: esterahul@gmail.com

1. Wstęp: definicja oraz cel RKO

Resuscytację krążeniowo- oddechową wykonuje się w stanie nagłego zagrożenia życia. Jednakże zagadnieniu temu media nie poświęcają na tyle dużo uwagi, by dla opiekunów zwierząt były to oczywiste. Tymczasem nagłe zdarzenia w przypadku zwierząt mają miejsce równie często i wówczas opiekun zdany jest tylko na siebie. Dlatego też temat dotyczący pierwszej pomocy przedweterynaryjnej powinien być jak najczęściej udostępniany dla właścicieli zwierząt, tak aby w stresującej sytuacji potrafili sobie poradzić i podjąć odpowiednie działania zanim przejmie je lekarz weterynarii.

Resuscytacja krążeniowo oddechowa (RKO), (ang. CPR cardiopulmonary resustitation) są to działania mające na celu podtrzymanie czynności życiowych u pacjenta, u którego doszło do zatrzymania akcji oddechowej i serca (CPA– cardiopulmonary arrest).
Resuscytacja krążeniowo - oddechowa obejmuje podstawowe (BLS – basic life support) oraz zaawansowane techniki (ALS – advanced life support) umożliwiające powrót krążenia i oddychania oraz opiekę po resuscytacji.
Generalnie do części składowych RKO należą podstawowe techniki **ABC**: udrożnienie dróg oddechowych, prowadzenie wentylacji manualnej, wykonanie zewnętrznego lub wewnętrznego masażu serca. **DE**: obejmujące leczenie farmakologiczne, defibrylację oraz ocenę EKG podczas resuscytacji.

Celem resuscytacji jest zapewnienie maksymalnego przepływu krwi oraz dostarczenie tlenu do serca i mózgu, aż do powrotu samoistnego krążenia i rozpoznania przyczyny zatrzymania akcji serca.

2. Część teoretyczna

Przyczyny zatrzymania oddechu i krążenia, objawy zbliżającego się CPA, wyposażenie stanowiska do reanimacji i leki przydatne podczas resuscytacji krążeniowo-oddechowej (RKO) i opieki poresuscytacyjnej

Przyczyny zatrzymania oddechu i krążenia

Zatrzymanie oddechu i krążenia u zwierząt może nastąpić w wyniku urazu komunikacyjnego, pogryzienia, złamania, udaru cieplnego, krwotoku, rany ciętej, wstrząśnienia mózgu, podduszenia, podtopienia, śpiączki cukrzycowej, porażenia prądem, niewydolności serca, zadławienia, zatrucia, wstrząsu.

U psów i kotów najczęściej występującą przyczyną CPA jest:

- hipotensja/hipowolemia na skutek poważnego krwotoku, tamponady serca,

sepsy (endotoksyny uwalniane podczas sepsy), niedotlenieniana skutek niedrożności górnych dróg oddechowych,

- odmy opłucnowej,
- ciężkiego zapalenia płuc,
- stanu padaczkowego,
- przedawkowania leków anestetycznych,
- obecność toksyn (azotemia),
- toksyn egzogennych np. metaldehydu,
- zaburzenia równowagi kwasowo-zasadowej (przede wszystkim kwasica metaboliczna) i elektrolitowej (głównie hiperkaliemia, hipokalcemia, hipernatremia),
- pobudzenie nerwu błędnego np. na skutek częściowej niedrożności dróg oddechowych,
- zwiększonego ciśnienia śródczaszkowego, zespołu niewydolności wielonarządowej.

Objawy zbliżającego się CPA

Do najczęstszych objawów „cardiopulmonary arrest'' należy:

- zapaść,
- zmniejszona reaktywność na bodźce- otępienie, śpiączka, sztywność mięśni i opisthotonus,
- oddanie moczu, kału,
- bezdech, zmiany w sposobie oddychania – „chwytanie oddechów" – oddech przerywany – oddech agonalny (oddechy o zmiennej częstotliwości i głębokości, często z głośniejszymi i pogłębionymi wdechami),
- centralna pozycja gałki ocznej, rozszerzone źrenice (źrenice ulegają rozszerzeniu w ciągu 1–2 minut od momentu zatrzymania akcji serca),
- brak reakcji nerwów czaszkowych,
- brak tętna, nieregularna lub niesłyszalna lub spowolniona praca serca, brak pracy serca,
- blade lub sine błony śluzowe,
- wydłużony lub niemierzalny czas kapilarny (CRT),
- brak krwawienia z rany (jeśli do CPA doszło w trakcie zabiegu chirurgicznego),
- nagłe obniżenie wartości EtCO (końcowo-wydechowe stężenie CO2).

Wyposażenie stanowiska do reanimacji i leki przydatne podczas resuscytacji krążeniowo-oddechowej (RKO) i opieki poresuscytacyjnej

W trakcie prowadzenia zabiegów RKO potrzebne są materiały, sprzęt i środki farmakologiczne.

Materiały i sprzęt do których należą:

- Tlen pod ciśnieniem (koncentrator lub butla z tlenem z zestawem do tlenoterapii,
- Laryngoskop,
- Dodatkowe źródło światła (najwygodniej: latarka czołówka),

- Rurki intubacyjne o różnej średnicy (+ przewiązka do umocowania i strzykawka do wypełnienia mankietu powietrzem),
- Worki Ambu (co najmniej dwa rozmiary: dla kotów i dużych psów),
- Golarka,
- Kaniule dożylne,
- Plastry,
- Roztwór krystaloidu izotonicznego,
- Roztwór sztucznego koloidu,
- Roztwór glukozy,
- Cewniki do podawania leków drogą dotchawiczą,
- Woda do iniekcji,
- Strzykawki i igły,
- Długie kleszczyki naczyniowe do usuwania ciał obcych z jamy ustnej,
- Zestaw do nakłucia klatki piersiowej,
- Zestaw do tracheotomii,
- Skalpel i nici chirurgiczne,
- Ssak medyczny,
- Glukometr (+ paski do glukometru),
- Elektrokardiogram,
- Aparat do mierzenia ciśnienia,
- Kapnograf,
- Pulsoksymetr,
- Defibrylator,
- Tabela z dawkowaniem leków (wyliczone objętości dla środków w konkretnych stężeniach na kg masy ciała),
- Karta resuscytacyjna.

Leki:

- adrenalina,
- atropina,
- lidokaina,
- amiodaron, dwuwęglan sodu,
- glukonian wapnia,
- furosemid,
- antagoniści wybranych leków (atipamezol, nalokson, flumazenil),
- środki o działaniu inotropowo dodatnim (np. dobutamina, dopamina)

Leki i materiały powinny znajdować się w wózku reanimacyjnym bądź innym łatwym do szybkiego przeniesienia pojemniku.

3. Część szczegółowa

Przeprowadzenie resuscytacji krążeniowo- oddechowej, ocena sytuacji i stanu zwierzęcia poprzez podstawowe zasady – schemat ABCD oraz zaawansowane zasady resuscytacji krążeniowo-oddechowej, schemat RKO

Podstawowe zasady – schemat (A) Airways, (B) Breathing, (C) Circulation, (D) Disability

Pomoc przedweterynaryjna

Kolejność działań wyznacza schemat ABCD, dzięki któremu w prosty i szybki sposób możemy ocenić sytuację i stan zwierzęcia.

- **A.** Airways (ocena drożności dróg oddechowych) – jeżeli zwierzę jest nieświadome, sprawdzamy drożność jamy ustnej, otwierając pysk, chwytając za spodnią stronę żuchwy i wierzchnią szczęki. Oglądamy wnętrze pyska, sprawdzając obecność ciała obcego, płynów, krwi itp. Jeżeli jest to konieczne, udrożniamy drogi oddechowe, usuwając wszelkie przedmioty (patyki, piłki, kamienie, kości) lub odsączając płyny (krew, ślinę) za pomocą gazy opatrunkowej, szalika, bluzy itp. Wykonujemy to tylko u zwierząt nieświadomych. W trosce o własne bezpieczeństwo nie wkładamy rąk do pyska zwierzęcia bez względu na to czy to jest nasze czy obce zwierzę, gdy jest ono świadome.
- **B.** Breathing (ocena oddechu) – sprawdzamy, czy zwierzę oddycha. Możemy to zrobić na kilka sposobów: przykładając grzbiet dłoni do nosa zwierzęcia lub przykładając telefon, lusterko, kartkę albo źdźbło trawy do trufli nosa (sprawdzając pojawienie się pary wodnej) czy obserwując ruch klatki piersiowej.
- **C.** Circulation (ocena krążenia) – tętno sprawdzamy w ten sposób, że przykładamy dłoń do klatki piersiowej zwierzęcia na wysokości łokcia i dodatkowo przykładamy dłoń wygiętą w literę U od wewnętrznej strony uda, mniej więcej na wysokości kolana (cztery palce wchodzą od strony wewnętrznej uda, kciuk zostaje na zewnątrz).
- **D.** Disability (ocena neurologiczna) – sprawdzamy reakcję na bodźce, np. wołając zwierzę, dotykając je w okolicę grzbietu lub kończyn (najlepiej z dala od pyska).

Jeżeli po przeprowadzeniu działań według schematu ABCD stwierdzamy brak oddechu oraz czynności serca, należy przystąpić do reanimacji i resuscytacji. Jeśli stwierdzimy czynność serca, a oddech będzie nieobecny, należy odnaleźć przyczynę braku oddechu oraz zadbać o utrzymanie zastępczej wentylacji. Resuscytację krążeniowo - oddechową u zwierząt przeprowadzamy na dwa sposoby, w zależności od wielkości zwierzęcia. Zawsze rozpoczynamy od sprawdzenia oddechu, a dopiero później przeprowadzamy masaż serca. W przypadku małego psa – poniżej 5 kg – i kotów chwytamy zwierzę, obejmując dłonią klatkę piersiową na wysokości zgiętego stawu łokciowego, i rozpoczynamy energiczne uciśnięcia, utrzymując tempo około 100–120 na minutę. Dokonujemy wentylacji poprzez obustronny ucisk klatki piersiowej pośrednio, dlatego u małych zwierząt nie ma konieczności wykonywania wdechów ratowniczych. U większych zwierząt bardzo istotne jest, aby były co najmniej dwie osoby gotowe do działania. Większego psa należy ułożyć na prawym boku, z głową skierowaną lekko w dół. Ważne jest, aby głowa była wyprostowana – należy zwracać uwagę, aby nie zaginać szyi, to uniemożliwiłoby bowiem prawidłowe dotlenianie podczas resuscytacji. Jedna osoba powinna zaprzeć plecy psa swoimi kolanami (ewentualnie możemy wykorzystać ścianę, drzewo, krawężnik itp.), a druga, będąc naprzeciwko, rozpoczyna działania od oddechu ratowniczego. Aby prawidłowo wykonać wdech, należy ułożyć dłoń, ściśle okalając nos (tworząc tzw. tutkę), i wdmuchać powietrze przez nos zwierzęcia. Kiedy mamy psa z obfitymi faflami, zaciskamy je mocno wokół pyska. Następnie pora na masaż, który wykonujemy w pozycji klęczącej: uciskamy klatkę piersiową,

splatając dłonie w pozycji na wyprostowanych przedramionach. Rozpoczynamy uciśnięcia klatki piersiowej u psa leżącego na prawym boku, a miejsce ucisku wyznaczymy, zginając prawy łokieć. Masujemy, utrzymując tempo ok. 100 – 120 uciśnięć na minutę w rytmie 30 uciśnięć na dwa wdechy ratownicze. Jeżeli nie mamy nikogo do pomocy, musimy pozostać w ułożeniu, w którym pies oparty jest plecami o nasze kolana, a my, zapierając go o siebie jesteśmy za plecami psa, zaczynamy wdech i masaż. Co kilka sekwencji (3–4) sprawdzamy, czy akcja serca i oddech powracają. Im więcej osób do pomocy przy resuscytacji krążeniowo - oddechowej, tym lepiej dla pacjenta, gdyż jedna osoba nie będzie w stanie wykonywać wszystkich czynności takich jak wykonywanie masażu, oddechów, rozmowy telefonicznej z lekarzem weterynarii , ponownej oceny pacjenta i podejmowania dalszych działań mających na celu ratowanie życia.

Pomoc lekarza weterynarii

Resuscytacja krążeniowo oddechowa jest zabiegiem ratującym życie, a osiągnięcia optymalnego wyniku wymaga przygotowania, właściwej koordynacji i komunikacji. Szanse na skuteczną reanimację rośnie, jeśli zatrzymanie akcji serca będzie szybko rozpoznane i zidentyfikowana zostanie odwracalna przyczyna. Reanimacja krążeniowo-oddechowa ma większą szanse powodzenia, kiedy prowadzona jest przez zespół ratowników stosujących techniki reanimacyjne, członkowie zespołu skutecznie się ze sobą komunikują i reanimacja przebiega dobrze wyposażonym szpitalu.

Pomoc w szpitalu: Podstawowe zabiegi ratujące życie

Parametry oceniane podczas podstawowych technik resuscytacyjnych są podstawą wszystkich czynności reanimacyjnych.

Drogi oddechowe

Pierwszym krokiem w podejmowaniu działań reanimacyjnych jest udrożnienie dróg oddechowych, wykonuje się intubację dotchawiczą za pomocą laryngoskopu i/ lub prowadnika. W przypadku stwierdzenia wydzieliny lub krwi ograniczających uwidocznienie krtani należy zastosować ssak. Kiedy głośnia nie jest widoczna, należy bezpośrednio wymacać krtań i wyprowadzić rurkę dotchawiczo pod kontrolą palców. Rzadko konieczne jest zastosowanie rurki tracheostomijnej. Powinno ono trwać krócej niż 30 sekund po szybkim wygoleniu i przygotowaniu brzusznej części szyi. Należy wykonać nacięcie w linii pośrodkowej i odpreparować tkanki celem uwidocznienia tchawicy. Należy zwracać uwagę, aby podczas preparowania trzymać się linii pośrodkowej pomiędzy mięśniami mostkowo-gnykowo-tarczowymi by nie uszkodzić struktur naczyniowych. Kiedy tchawica zostanie uwidoczniona, należy wykonać poprzecznie nacięcie pomiędzy pierścieniami tchawiczymi (około 50% średnicy) oraz wprowadzić rurkę tracheostomijną z mankietem. W tej sytuacji można zastosować także standardowo rurkę dotchawiczą. Po umieszczeniu rurki w drogach oddechowych należy potwierdzić prawidłowe jej położenie. Można tego dokonać poprzez bezpośrednią obserwację, badanie palpacyjne szyi, osłuchiwanie płuc oraz obserwowanie ruchów ściany klatki piersiowej. Pomocny może być także pomiar dwutlenku węgla w powietrzu wydychanym, trzeba jednak pamiętać, że powietrze wychodzące z tchawicy zawiera więcej dwutlenku węgla niż powietrze wychodzące z przełyku. Po potwierdzeniu

właściwego położenia należy zabezpieczyć rurkę dotchawiczą, ponieważ w przypadku reanimacji często dochodzi do jej przemieszczenia. W razie problemów w trakcie reanimacji (niemożność wysłuchania szmerów oddechowych, brak ruchów klatki piersiowej podczas wentylacji) należy natychmiast ponownie ocenić położenie rurki dotchawiczej. Trzeba się upewnić, że mankiet został napełniony - często tu właśnie tkwi źródło kłopotów podczas reanimacji. Jeśli po wykluczeniu tych problemów trudności z wentylacją pacjenta się utrzymują wówczas trzeba podejrzewać ciężką chorobę opłucnej, dróg oddechowych lub tkanki miąższowej płuc.

Oddychanie

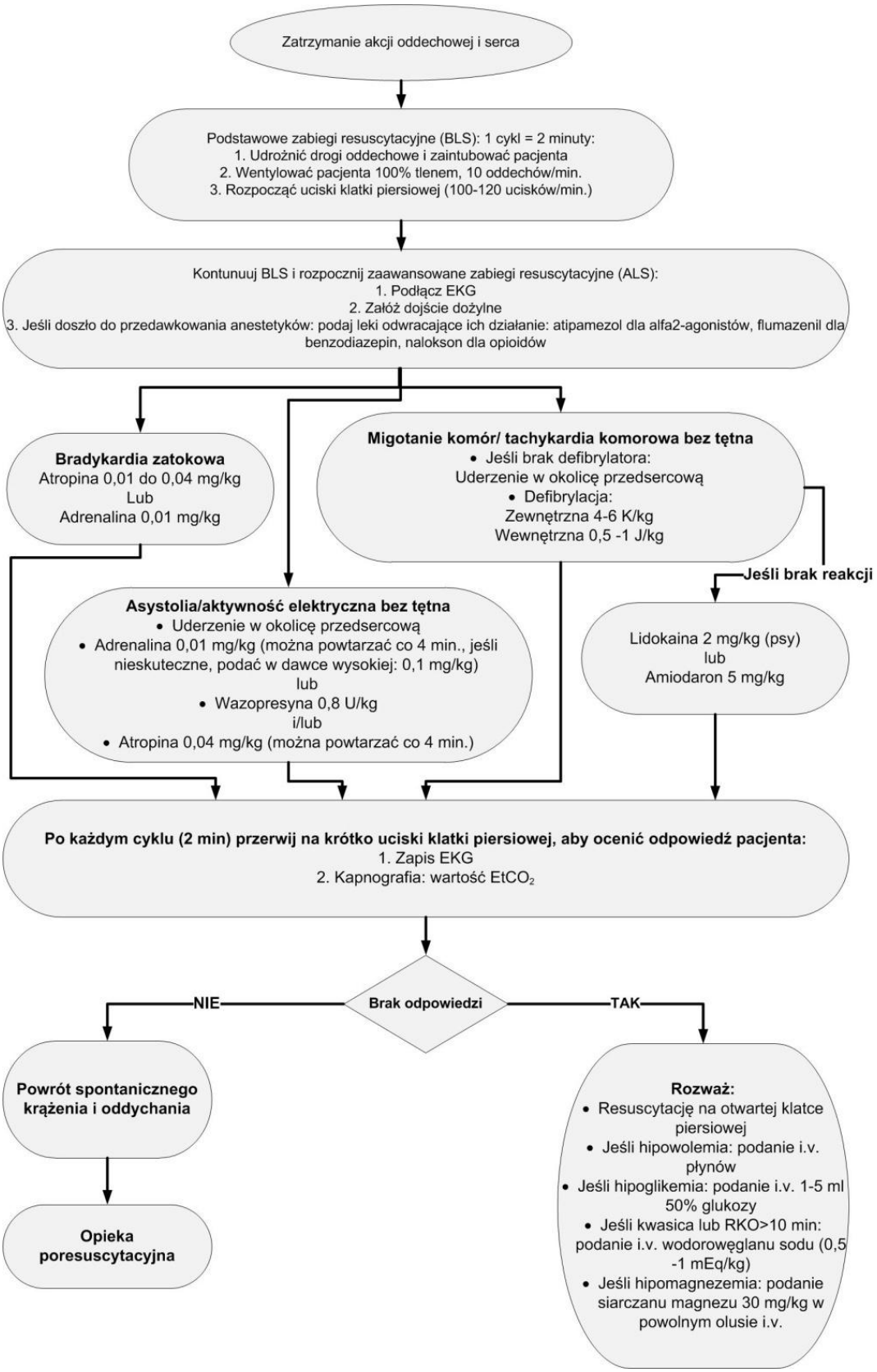
Pacjenci weterynaryjni powinni być wentylowani ręcznie za pomocą 100% tlenu. W celu zapewnienia wentylacji dodatnim ciśnieniem w trakcie reanimacji potrzeba worka ambu lub respiratora. Rytm oddechu w zaprogramowany na respiratorze i powinien wynosić 10-24 oddechy/min. Należy pamiętać, że w trakcie reanimacji często dochodzi do nadmiernej wentylacji pacjenta. Zwiększona częstość oddychania powoduje wzrost ciśnienia wewnątrz klatki piersiowej, zmniejszenie perfuzji krwi oraz spadek przeżywalności. Powinno się obserwować prawidłowe ruchy klatki piersiowej i starać się zapewnić szczytowe ciśnienie mniejsze niż 20 cm H2O. Problemy ze zmniejszoną podatnością lub zmniejszonymi ruchami klatki piersiowej mogą być wynikiem zatkania dróg oddechowych, ciężką chorobą śródmiąższową lub chorobą opłucnej (np. odma opłucnej, płyn w jamie opłucnej, przepuklina przeponowa, guzy i deformacje z efektem masy).

Krążenie

Wspomagane krążenie w trakcie CPR można zapewnić dzięki zewnętrznemu uciskowi klatki piersiowej lub wewnętrznemu masażowi serca. Celem tej techniki jest uzyskanie maksymalnego przepływu krwi do naczyń wieńcowych i mózgowych. Ciśnienie perfuzji mięśnia serca jest najlepszym wskaźnikiem powrotu spontanicznego rytmu serca. Ciśnienie perfuzyjne mózgu zapewnia przepływ krwi przez mózg. Zewnętrzny ucisk klatki piersiowej należy stosować u pacjentów znajdujących się w pozycji bocznej. Klatka piersiową u małych pacjentów poniżej 15 kg może być uciskana okrężnie bezpośrednio nad sercem, a u większych pacjentów powyżej 15 kg — w najszerszym wymiarze klatki piersiowej. Częstość uciskania klatki piersiowej powinna wynosić od 100-120/min, ze stosunkiem ucisku do rozprężenia 50:50. Uciskanie powinno być przeprowadzone z taką siłą, która doprowadzi do zmniejszenia wymiaru klatki piersiowej od 25 do 33%. W celu poprawy skuteczności zewnętrznego uciskania klatki piersiowej można zastosować przeciwstawne uciskanie jamy brzusznej. W tej metodzie brzuch jest uciskany podczas „rozkurczu" (faza relaksacji i uciskania klatki piersiowej), co zwiększa gradient ciśnień ułatwiających powrót żylny do klatki piersiowej, poprawiając w ten sposób pojemność minutową serca, ciśnienie tętnicze oraz ciśnienie perfuzji mięśnia serca i mózgu. Nawet optymalny zewnętrzny masaż klatki piersiowej powoduje wytworzenie około 20% prawidłowej pojemności minutowej. Jeżeli ucisk klatki piersiowej nie zapewnia wystarczającego przepływu krwi, oraz przedłużona reanimacja >2-5 minut nie doprowadza do powrotu spontanicznego rytmu serca wówczas są wskazania do przeprowadzenia resuscytacji z otwarciem klatki piersiowej.

Resuscytacja z otwarciem klatki piersiowej i wewnętrzny masaż serca pozwalają na uzyskanie 100% pojemności minutowej ze znacznym wzrostem przepływu krwi do serca i mózgu. Wśród wskazań do resuscytacji z otwarciem klatki piersiowej znajdują się choroby: opłucnej (np. odma opłucnej, płyn w jamie opłucnej, przepuklina przeponowa), płyn w worku osierdziowym, rany penetrujące, uszkodzenia ściany klatki piersiowej, zatrzymanie krążenia w trakcie operacji, krew w jamie otrzewnej. Aby uzyskać dostęp do serca poprzez boczne nacięcie klatki piersiowej po lewej stronie (lub przez przeponowo u pacjentów poddawanych operacji w obrębie jamy brzusznej) należy szybko wygolić i przygotować lewą stronę klatki piersiowej – nacięcie powinno być przeprowadzone w ciągu około 30 s. Nacięcie skóry przebiega w czwartej lub piątej przestrzeni międzyżebrowej i jest przedłużane wzdłuż mięśniówki ściany klatki piersiowej. Na krótko wstrzymuje się wentylację wspomaganą i uzyskuje dostęp do jamy opłucnowej. Do odciągnięcia żeber używa się rozszerzacza. Po ukazaniu się serca należy uciskać go jedną lub dwoma rękami, w zależności od wielkości pacjenta – zalecane jest uciskanie z częstością 100 do 120/min. Łatwiej jest wykonać bezpośredni ucisk serca, gdy worek osierdziowy jest nacięty (poniżej nerwu przeponowego). Resuscytacja z otwarciem klatki piersiowej umożliwia uciśnięcie aorty zstępującej lub założenie na niej klamer naczyniowych w celu ukierunkowania przepływu krwi do serca i mózgu oraz unikania utraty dodatkowej objętości krwi w razie krwotoku do jamy brzusznej. Przy braku atraumatycznych klamer naczyniowych można uścisnąć aortę ręcznie lub zacisnąć na niej dren Penrose'a lub gumowy cewnik. Po pewnym czasie można stopniowo przywrócić przepływ przez aortę (w ciągu 5 - 10 min).

Resuscytacja z otwarciem klatki piersiowej wymaga właściwego zaopatrzenia oraz profesjonalnej opieki po reanimacji, a także umiejętnego postępowania w przypadku torakotomii w stanach nagłych. Parametry oceniane podczas podstawowych technik resuscytacyjnych są podstawą wszystkich czynności reanimacyjnych.



Schemat 1. Algorytmu resuscytacji krążeniowo-oddechowej u pacjentów weterynaryjnych. Przejście z podstawowego postępowania resuscytacyjnego do zaawansowanego

Źródło: Rycina 17.1 str. 374 „ Kardiologia psów i kotów" Larry P Tilley, F.W.K Smith Jr., M.A. Oyama, M.M Sleeper [2011].

Pomoc w szpitalu: Zaawansowane zabiegi ratujące życie

Do zaawansowanych metod ratujących życie należą podawanie leków oraz defibrylacja.

Pozwalają one zwiększyć skuteczność podstawowych czynności ratujących życie.

Należy uzyskać szybki dostęp do krążenia najlepiej do żyły centralnej np. żyły szyjnej co skraca czas dostarczania leków do układu krążenia. Jeśli nie uda się uzyskać przezskórnego dostępu do naczynia to należy natychmiast przeprowadzić wenesekcję polegającą na nacięciu skóry i wyizolowaniu żyły. W celu wyłonienia żyłę należy odpreparować na tępo z użyciem kleszczy naczyniowych i wprowadzić cewnik do naczynia. Cewnik powinno się zabezpieczyć za pomocą szwu i bandaża. U małych szczeniąt lub kociąt alternatywą jest uzyskanie dostępu doszpikowego w miejscu na dole między krętarzami kości udowej, bliższej części kości ramiennej , bliższej części kości piszczeli. Gdy niemożliwe jest uzyskanie dostępu dożylnego wówczas metoda podawania leków jest droga dotchawicza. Tą drogą można podawać większość leków oprócz dwuwęglanów. Należy podwoić dawkę leku i rozcieńczyć go w 2- 5 ml w zależności od wielkości pacjenta oraz podać przez czerwony gumowy cewnik przechodzący przez rurkę dotchawiczą na wysokości rozdwojenia tchawicy. Cewnik można przedmuchać powietrzem.

W resuscytacji krążeniowo – oddechowej nie zaleca się podawania leków dosercowo ponieważ istnieje wówczas ryzyko uszkodzenia płuc i wielkich naczyń.

Nie zaleca się również podawania leków domięśniowo, które w przypadku adrenaliny może nasilić zaburzenia rytmu serca lub niedokrwienie.

W przeprowadzaniu zaawansowanego RKO niezbędne jest monitorowanie EKG. Rodzaj i kolejność podejmowanych kroków RKO jest zależna od bieżącego rytmu serca oraz zmian tego rytmu podczas lub/i w wyniku akcji reanimacyjnej. U pacjentów weterynaryjnych do najczęściej występujące rytmów na początku zatrzymania krążenia należą: aktywność elektryczna bez tętna, asystolia, migotanie komór, bradykardia zatokowa.

Jeżeli występuje migotanie komór wówczas stosuje się defibrylację. Wskazana jest również przy częstoskurczu komorowym bez tętna.

Defibrylację przeprowadza się u pacjenta ułożonego najlepiej w pozycji bocznej ponieważ ułożenie na grzbiecie może doprowadzić do kontaktu kończyn zwierzęcia z członkami zespołu co naraża personel na niebezpieczeństwo porażenia prądem. Ważne jest, aby zastosować duże ilości żelu kontaktowego celem zabezpieczenia przed powstaniem „łuku" prądu na powierzchni skóry. Łuk prądu jest nieskuteczny w reanimacji, może być niebezpieczny, szczególnie jeśli na ciele pacjenta znajduje się alkohol. Z uwagi na ryzyko zapalenia podczas defibrylacji nie należy w reanimacji stosować alkoholu. Żel kontaktowy do EKG jest dużo bezpieczniejszy. Osoba wykonująca defibrylację powinna ostrzec resztę zespołu o zamiarze jej przeprowadzenia oraz upewnić się przed dokonaniem wyładowania, że nikt nie dotyka ani pacjenta ani stołu. Dawka energii przy pierwszej próbie defibrylacji wynosi 3-5 J/kg – odpowiada to dawce 10-15 J dla kota, 30-100 J dla małego psa, 100-200 J dla średniego psa, 200-300 J dla dużego psa. Jeśli pierwsze wyładowanie nie jest skuteczne, należy wykonać jeszcze do 2 wyładowań zwiększając energie o 50%. Jeżeli po trzech wyładowaniach nie ma powrotu rytmu należy przed ponowną próbą defibrylacji prowadzić resuscytację przez 1–5 minut. Reasumując każda defibrylacja powinna przebiegać według opracowanego schematu:

1. Potwierdzenie migotania komór lub częstoskurczu komorowego bez tętna.
2. Nałożenie żelu kontaktowego.
3. Naładowanie kondensatora.
4. Przerwanie resuscytacji krążeniowo oddechowej.
5. Wypowiedzenie na głos ,, uwaga defibrylacja''.
6. Upewnienie się, że nikt z członków personelu nie dotyka pacjenta, a szczególnie jego kończyn ani również stołu.
7. Przeprowadzenie defibrylacji.
8. Ocena skuteczności defibrylacji.

Podawanie leków przy wykonywaniu defibrylacji – leczenie farmakologiczna

Lekami których używa się podczas defibrylacji są:

- adrenalina – obkurcza naczynia, co jest niezwykle ważne podczas przywracania krążenia,
- wazopresyna - kurczy naczynia krwionośne,
- lidokaina – zwiększa próg defibrylacji,
- amiodaron – działa jak lidokaina, bardziej preferowany przy migotaniu komór opornych na defibrylację.

Optymalizacja opieki poresuscytacyjnej

Nawet gdy początkowa reanimacja zakończyła się sukcesem, to u wielu pacjentów w ciągu kilku pierwszych godzin, a nawet minut po przywróceniu krążenia następuje do ponownego zatrzymania krążenia i oddechu. Niezbędna jest jak najszybsza diagnostyka pozwalająca określić co spowodowało zatrzymanie krążenia i natychmiastowo wdrożyć leczenie przyczynowe. Odpowiednia opieka zwiększa szansę na skuteczność reanimacji, a intensywne monitorowanie i leczenie podtrzymujące są konieczne do identyfikacji i leczenia przyczynowego.

4. Wnioski

RKO jest działaniem ratującym życie. Jednak w przypadku pacjentów weterynaryjnych decyzja dotycząca sensu jej przeprowadzania może być trudna do podjęcia w sytuacji kryzysowej. W przypadku pacjentów przyjętych w stanie ciężkim zalecana jest rozmowa z właścicielem dotycząca celowości reanimacji – czy przeprowadzić reanimację całkowitą, częściową, czy nie przeprowadzać jej wcale. Rozmowa z właścicielem pozwala czasami na uniknięcie niepotrzebnej reanimacji i podjęcie odpowiedniej decyzji co do zakończenia życia zwierzęcia.

W świetle prawa zwierzę jest istotą żyjącą, która zdolna jest do odczuwania cierpienia. Jego życie jest równie wartościowe i godne ochrony, jednakże należy podjąć humanitarną decyzję o tym by nie przedłużać jego życia na siłę, a co za tym idzie narażać go na niepotrzebne, zbędne cierpienie.

Bibliografia:

1. Cole S.G Otto C.M., Hughes D.: Cardiopulmonary cerebral resuscitation in small animals: a clinical practice review. Part I, J Vet Emerg Crit Care (261-267), 2002.
2. Kass P.H., Haskins S.C.: Survival following cardiopulmonary resuscitation in dogs and cats (57-65), 1992.
3. Larry P. Tilley, Francis W.K. Smith Jr., M.A. Oyama, M.M.
4. Kardiologia psów i kotów (s. 370-379), Wrocław 2011.
5. Waldrop J.E., Rozanski E.A., Swanke E.D., et al; Causes of cardiopulmonary arrest, resuscitation management, and functional outcome in dogs and cats surviving cardiopulmonary arrest, J Vet Emerg Crit Care (22-29), 2004.

13. DYSPLAZJA U PSÓW

Agnieszka Jankowska, Karolina Grabowska, Estera Hul, Magdalena Kimla
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
Wydział Medycyny Weterynaryjnej
ul. Akademicka 13
20-033 Lublin
Email: agula1881@op.pl

1. Wstęp

1.1. Definicja, pochodzenie terminu, istota schorzeń

Dysplazja to schorzenie układu kostno-stawowego występujące u psów.Definicja pochodzi z greckiego, powstała z połączenia dwóch słów dys (zły) oraz plassein (tworzyć).Wyróżniamy najbardziej popularne patologie takie jak:dysplazja stawu biodrowego oraz dysplazja stawu łokciowego. Dysplazja stawu biodrowego to jedno z najczęściej występujących chorób ortopedycznych u psów. Istotą jej jest rozluźnienie struktur stawowych i ich nieprawidłowa budowa. Z kolei na dysplazję łokciową składają się osteochondroza oddzielająca przyśrodkowego kłykcia kości ramiennej, choroba przyśrodkowego wyrostka dziobiastego, niepołączenie wyrostka łokciowego dodatkowego, niedopasowanie powierzchni tworzących staw łokciowy określane są wspólną nazwą dysplazji łokciowej. W obydwu przypadkach dochodzi do rozwoju zmian zwyrodnieniowych i stanu zapalnego. Zwierzę odczuwa ból, ma problemy z poruszaniem się i wstawaniem.

2. Materiał i metody

2.1 Budowa stawu

Staw jest to ruchome połączenie między składnikami szkieletu. Staw w ujęciu anatomicznym składa się ze szpary stawowej, jest to przestrzeń między dwoma chrząstkami stawowymi zamknięta torebką stawową, wewnątrz znajduje się maź nazywana płynem maziowym, którego rolą jest zmniejszanie tarcia w stawach przez smarowanie powierzchni chrząstek. Staw biodrowy należy do stawu kulistego panewkowego będącego stawem wieloosiowym. Składa się z głowy kości udowej oraz panewki miednicznej. Za stabilność tej konstrukcji odpowiadają torebka stawowa, więzadło głowy kości udowej, więzadło panewkowe, mięśnie miednicy. Panewka obejmuje głowę kości powodując ograniczenie zakresu ruchów. Ta budowa pozwala na zginanie i prostowanie, odwodzenie i przywodzenie, skręt na zewnątrz i do wewnątrz oraz obwodzenie. Natomiast staw łokciowy jest stawem jednoosiowym, zawiasowym. Jest stawem złożonym z trzech połączeń objętych wspólną torebką stawową . Staw łokciowy składa się z trzech par powierzchni stawowych: części ramienno-łokciowej -tworzy ją powierzchnia stawowa bloczka kości ramiennej i wcięcie bloczkowe kości łokciowej; części ramienno-promieniowej zbudowanej przez powierzchnię stawową główki kości ramiennej i dołek stawowy głowy kości promieniowej;części promieniowo-łokciowej utworzonej przez wcięcie promieniowe kości łokciowej z obwodem

stawowym głowy kości promieniowej. Ruchy, które mogą być wykonywane w tym stawie to zginanie i prostowanie.

2.2. Ocena radiologiczna stawu

W ujęciu radiologicznym szpara stawowa jest to przestrzeń między dwoma sąsiednimi nasadami kostnymi, powierzchniami stawowymi nasad kostnych, ponieważ radiologicznie nie widzimy chrząstki stawowej nie jesteśmy w stanie odróżnić przestrzeni wypełnionej płynem maziowym od chrząstki stawowej. Widoczne są tylko kości biorące udział w tworzeniu stawu, nie są widoczne chrząstki stawowe, torebka stawowa, więzadła, maź , łąkotki (jeżeli nie są zmienione patologicznie, nie występuje w nich mineralizacja w wyniku zmian zwyrodnieniowych lub pourazowych). W takim przypadku należy zrobić badanie ultrasonograficzne, kontrastowe lub rezonans. W ocenie radiologicznej stawu należy wykonać dwie prostopadłe do siebie projekcje, najlepiej boczną i strzałkową, czasami można wykonać zdjęcie skośne stawu. Zdjęcie najwygodniej wykonać stosując obciążenie fizjologiczne, jednak jest to trudne ponieważ czworonóg musi wtedy stać na czterech łapach, czasami bardziej korzystne dla lekarza weterynarii jest zrobienie zdjęcia na stawie zgiętym lub wyprostowanym. Ocena rtg stawu dotyczy: ustawienia kości, czy nie są przesunięte względem siebie, tkanek miękkich sąsiadujących z badanym stawem,, może występować zwiększona objętość tych tkanek w sytuacjach zapalnych lub obrzękowych, kształtu i struktury kostnej przystawowych części kości – patologicznie zmieniona krawędź kości ulega zaostrzeniu następuje tworzenie się osteofitu brzeżnego, szpary stawowej, czy jest prawidłowej szerokości, jeżeli jest zwężona możemy podejrzewać że chrząstka stawowa została uszkodzona, jeżeli jest rozszerzona możemy podejrzewać zwiększenie objętości płynu w stawie; struktur okołostawowych- czy pojawiają się dodatkowe struktury patologiczne; rozmieszczeń uszkodzeń w stawie- czy sprawa dotyczy jednego stawu czy zmiany są rozłożone i których struktur bardziej dotyczą.

2.3. Istota dysplazji biodrowej

Jest to poligeniczne, czyli warunkowane przez wiele genów zaburzenie rozwoju stawu biodrowego, dotyczące głowy kości udowej, panewki, torebki stawowej i aparatu więzadłowego stawu biodrowego. Istotą dysplazji jest rozluźnienie struktur stawowych w wyniku czego może dochodzić do nadwichnięcia lub zwichnięcia głowy kości udowej. Patologia dotyczy najczęściej budowy panewki stawowej, a mianowicie jej spłycenia, przez co głowa kości udowej nie jest prawidłowo wpasowana w staw, powoduje to niestabilność stawu, a w konsekwencji do wymienionych wcześniej nadwichnięć lub zwichnięć. Można stwierdzić też nieprawidłowości w obrębie samej głowy, dochodzi do nieprawidłowego jej formowania , następuje zmiana jej kształtu. Głowa i panewka nie pasują do siebie, zakres ruchomości stawu jest nieprawidłowy. Więzadło obłe ulega nadmiernemu napięciu, torebka ulega pogrubieniu, powierzchnie stawowe ulegają uszkodzeniu, głowa wysuwa się ze stawu. Patologicznie zbudowany staw powoduje tarcie pomiędzy kośćmi podczas ruchu zwierzęcia. Dochodzi do zmian zwyrodnieniowych i stanów zapalnych, które powodują bolesność.

2.3.1. Etiologia

Etiologia schorzenia nie jest do końca poznana. Wiadomo jednak, że jest to choroba dziedziczna, która ma podłoże genetyczne i zależy od wielu genów. Nieprawidłowy rozwój stawów biodrowych rozpoczyna się kilka tygodni po urodzeniu czworonoga. Oznacza to, że w chwili urodzenia stawy biodrowe wykazują cechy stawów prawidłowych.Nie jest wiec to wada wrodzona, gdyż nie pojawia się bezpośrednio po urodzeniu - szczenięta rodzą się zdrowe.Dysplazja pojawia się , gdy zwierzę zaczyna intensywnie rosnąć. Za okres krytyczny dla rozwoju tego schorzenia uznaje się czas pomiędzy 8 a 20 tygodniem życia. Podczas intensywnego wzrostu głowa kości udowej i panewka wzajemnie na siebie oddziałują. Kolejnym czynnikami warunkującymi rozwój choroby są czynniki środowiskowe takie jak: zbyt intensywna podaż karmy w okresie wzrostu i zbyt kaloryczne żywienie; zbyt duża dawka ruchu w okresie intensywnego wzrostu ; również zbyt intensywna podaż wapnia i energii może prowadzić do rozwinięcia się dysplazji u psów genetycznie predysponowanych do tej choroby.

Prawdopodobieństwo wystąpienia dysplazji u szczeniąt z różnych skojarzeń:

- oboje rodzice wolni od dysplazji 24-37,5%
- jeden rodzic z dysplazja 44,7-50%
- oboje rodzice z dysplazja 84,1-93%

ale jeżeli rodzice i dziadkowie są wolni od dysplazji to prawdopodobieństwo jej wystąpienia spada do 8,7%.

2.3.2. Rasy predysponowane do choroby

Schorzenie nie występuje u zwierząt dzikich, powstało na skutek hodowli i selekcji zwierząt. Dysplazja biodrowa jest schorzeniem występującym głównie u psów ras dużych (powyżej 15 kg) takich jak:

- bernardyny,
- nowofunlandy,
- mastify,
- labradory,
- berneńskie psy pasterskie,
- rottweilery,
- dogi niemieckie,
- owczarki niemiecki,
- setery

2.3.3. Objawy

Objawy początkowo pojawiają się po większym wysiłku, jednak wraz z rozwojem choroby nasilają się. Pies dużo leży, niechętnie wstaje. Tylne kończyny podczas stania są nienaturalnie spionizowane. Obserwujemy skrócony wykrok i zakrok podczas chodzenia oraz zachwianie zadu na jedną ze stron. Podczas biegania możemy czasem zauważyć ,,królicze skoki'' czyli wyrzucanie obydwu kończyn na raz. Obserwowana jest równieżbolesność przy badaniu ortopedycznym stawu biodrowego. Przy zaawansowanym schorzeniu trwającym długi czas, pies przenosi ciężar ciała na przednie kończyny, co przyczynia się do

rozbudowania masy mięśniowej przedniej części ciała, z kolei w tylnej części występują zaniki mięśniowe lub mięśnie są słabo rozbudowane. Część psów nie wykazuje objawów klinicznych choroby, dlatego rozpoznanie opiera się przede wszystkim na badaniu radiologicznym stawów biodrowych przez odpowiednio przeszkolonych i upoważnionych do tego rodzaju badań lekarzy weterynarii.

2.3.4. Diagnostyka

Lekarz weterynarii przed postawieniem diagnozy powinien wykonać dokładne, palpacyjne badanie ortopedyczne. Badanie wykonuje się na psie stojącym i leżącym. Zawsze zaczyna się badanie od najniższych partii w tym przypadku palców. Po sprawdzeniu okolicy palców stopy, należy zbadać staw stępu, podudzie, staw kolanowy oraz udo. Należy ocenić zakres zginania i prostowania stawu. Ostatnim punktem podczas badania tej okolicy jest wykonanie testów: szufladowego przedniego i tylnegooraz testu kompresji piszczeli.Podczas diagnostyki różnicowej należy zawsze brać po uwagę choroby neurologiczne.
Główne postawienie diagnozy opiera się na badaniu radiologicznym. Wskazaniem do badania radiologicznego jest zarówno kulawizna jak i predyspozycja rasowa do tego schorzenia. Badanie najlepiej wykonać w 18-24 miesiącu życia. Rtg ma na celu wykazanie nieprawidłowego rozwoju główki i panewki oraz zmian zwyrodnieniowych powstałych w ich wyniku. U kilku tygodniowych szczeniąt może występować rozluźnienie stawów biodrowych które nie musi decydować o dysplazji.W wieku 6 miesięcy zdjęcie jest obarczone błędem 90%.Najkorzystniej jest więc wykonać zdjęcie w wieku 24 miesięcy, ale ze względów hodowlanych można wykonać je w wieku 18 miesięcy.

Zwierzę należy uprzednio przygotować do badania. Na 2 dni przed badaniem podawać karmę płynną oraz dzień przed zastosować głodówkę. Pies przed badaniem powinien być znieczulony farmakologicznie, aby rozluźnić mięśnie i znieść czucie bólu, jest to niezbędne do prawidłowego ułożenia pacjenta do zdjęcia. Pies powinien leżeć na grzbiecie oraz mieć wyciągnięte maksymalnie kończyny miedniczne do tyłu tak, by kości udowe były jak najbardziej równolegle do siebie oraz równolegle do długiej osi kręgosłupa. Na zdjęciu powinny znajdować się: cała miednica, kości udowe na całej długości do stawów kolanowych, ostatnie dwa kręgi lędźwiowe.

Pomocne w ocenie stopnia dysplazji jest obliczenie kąta Norberga. Ustalamy punkty środkowe głów kości udowej, łączymy je a z punktów prowadzimy linie proste do przednich brzegów panewki. Kąt ten przy prawidłowych stawach powinien wynosić ok 105 stopni.

Ze względu na stopień zaawansowania zmian wyróżniamy:

1) A-staw normalny- prawidłowo rozwinięte i ukształtowane stawy biodrowe. Głowa kości udowej i panewka dopasowane do siebie. Panewka otacza głowę kości udowej. Szpara stawowa wąska i równa. KątNorberga około 105^0.
2) B-staw prawie normalny- prawidłowo rozwinięte elementy stawu z nieznacznym odchyleniem na zewnątrz głowy kości udowej. Panewka i głowa kości udowej pasują do siebie lub nieznacznie nie pasują do siebie. Szpara stawowa nieznacznie poszerzona, brak zmian zwyrodnieniowych. Kąt Norberga około 105^0lub mniejszy niż 105^0.
3) C-dysplazja nieznaczna- nieznaczne zmiany zwyrodnieniowe w stawie biodrowym, niezgodność powierzchni stawowej głowy i panewki. Głowa kości udowej i panewka

niedopasowane do siebie. Możliwe nieznaczne zmiany zwyrodnieniowe. Kąt Norberga około 100^0.

4) D-dysplazja umiarkowana- zmiany zwyrodnieniowe w stawie biodrowym, niezgodność powierzchni stawowej głowy i panewki. Wyraźne niedopasowanie głowy kości udowej i panewki z nadwichnięciem. Kąt Norberga powyżej 90^0.
5) E- dysplazja ciężka- panewka nie obejmuje głowy, nadwichniecie lub zwichnięcie. Kąt Norberga poniżej 90^0. Wyraźne spłaszczenie i zniekształcenie panewki, deformacja głowy kości udowej - spłaszczona lub przyjmuje kształt grzyba. Bardzo dobrze widoczne zmiany zwyrodnieniowe, nadbudowy kostne. Szyjka staje się grubsza, sprawia wrażenie krótszej. Tworzenie się osteofitów na krawędziach panewki.

2.3.5. Leczenie

Obecnie znamy metody zachowawcze leczenia, metody nieoperacyjne i metody chirurgiczne.Do metod zachowawczych zaliczamy stosowanie leków regenerujących chrząstkę stawową oraz działających przeciwzapalnie i przeciwbólowo. Najpopularniejsze składniki preparatów działających na stawy to:

- siarczan chondroityny- nadaje chrząstce elastyczność,
- witamina c- która jest niezbędna do uaktywniania syntezy kolagenu,
- kolagen typu II- najnowsze badania wykazują jego najsilniejsze działanie w walce z chorobami układu kostno-stawowego, zmniejsza sztywność stawów i wpływa na poprawę ich zakresu ruchów,
- MSM- przyspiesza procesy regeneracji tkanki mięśniowej. Działa przeciwbólowo i łagodzi stany zapalne,
- czarci pazur- działa przeciwbólowo, przeciwreumatycznie i przeciwzapalnie,
- kwas hialuronowy- jest głównym składnikiem mazi stawowej,
- L-karnityna- pełni ważną rolę w funkcjonowaniu mięśni szkieletowych, skraca czas trwania fazy regeneracji po intensywnym wysiłku fizycznym,
- Jod i mangan- wspomagają procesy metaboliczne zwiększając witalność zwierząt,

Do metod zachowawczych leczenie zaliczamy również coraz bardziej rozwijającą się dziedzinę jaką jestfizjoterapia, akupunktura, hydroterapia. Umożliwiają polepszenie jakości życia pacjenta.Pozytywne skutki fizjoterapii są poparte wieloma badaniami klinicznymi. W przypadku dysplazji głównym celem fizjoterapii jest zapewnienie odpowiedniej ilości ruchu i obciążenia chorych kończyn. Odbarczanie kończyny przez zwierzę powoduje zmniejszony przepływ krwi, następująca degeneracja chrząstki może być zatrzymana dzięki zastosowaniu ćwiczeń biernych lub ćwiczeń aktywnych z częściowym obciążaniem kończyny. Celem jest przywrócenie odpowiedniego odżywiania chrząstki. Jeśli choroba jest przewlekła i trwa dłuższy czas dochodzi do zwyrodnień, powstaniu zwłóknień w torebce stawowej co przyczynia się do zmniejszenia ruchomości stawu. W tym przypadku pomocny może okazać się masaż, który uwalnia powstałe zrosty lub leczenie elektrostymulacją pomagającą zredukować ból i poprawić komfort życia pupila. Wyróżniamy różne techniki masażu, które poprawiają miejscowe krążenie krwi, usprawniają powrót krwi żylnej i chłonki. Elektrostymulacja zaś jest metodą fizykoterapeutyczną, przydatną w leczeniu zarówno chorób

ortopedycznych jak i neurologicznych. W terapii wykorzystuje się prądy o niskiej częstotliwości. Zastosowanie hydroterapii dzięki fizycznym właściwościom wody przynosi ogromną skuteczność w fizjoterapii. Ciało ma mniejszy ciężar w wodzie co zmniejsza obciążenie bolących stawów, ciśnienie wody pozwala zmniejszyć opuchliznę i obrzęki, natomiast opór wody wspomaga wzmacnianie mięśni.Podane właściwości wody pozwalają na wykonywanie ćwiczeń przez pacjenta, których nie byłby w stanie wykonać na lądzie. Metody zachowawcze polegają również na zlikwidowaniu ewentualnej nadwagi oraz unikaniu nadmiernego ruchu u chorych psów. Metoda zachowawcza nie leczy chorych stawów, a jedynie poprawia komfort życia pacjenta.

Do metod nieoperacyjnych należy Terapia Orthokine vet irap, która polega na wstrzyknięciu specjalnie przygotowanej mieszaniny własnych białek ochronnych wytworzonych z krwi pacjenta. Jest to skuteczna i bezpieczna metoda. Oprócz efektu przeciwbólowego, hamuje proces zapalny, hamuje proces zwyrodnienia stawów oraz działa regenerująco na staw. Kolejną możliwością jest Noltrex, czyli sztuczna endoproteza zawierająca poliakrylamid oraz jony srebra. Preparat służy do zastąpienia mazi stawowej, która zapobiega nadmiernemu tarciu poprzez smarowanie powierzchni chrząstek. Preparat wprowadzany jest do jamy stawowej.Działa przeciwbólowo i bakteriostatycznie. Jest bezpieczny ponieważ nie zawiera właściwości immunogennych, ani antygenowych, nie powoduje reakcji alergicznych.

Do metod chirurgicznych, rzadko stosowanych w leczeniu dysplazji biodrowej ze względu na trudność operacji, konieczność rehabilitacji i konieczność odpowiedniego wieku zwierzęcia zaliczamy: potrójną osteotomię miednicy (TPO); zespolenie spojenia łonowego (JPS); resekcję głowy i szyjki kości udowej (FHNE);pectinotomie; denerwację torebki stawowej;artroplastyke stawu biodrowego (THA); daroplastykę stawu biodrowego.

2.4. Istota dysplazji łokciowej

Terminem dysplazja stawów łokciowych należy określać wszelkie choroby okresu kostnienia, dotyczące stawu łokciowego, prowadzące do jego zwyrodnienia. Należy pamiętać że są to choroby procesu osteogenezy, które lubią występować łącznie. Na wspólną nazwędysplazji łokciowej składają się:

- **osteochondroza oddzielająca przyśrodkowego kłykcia kości ramiennej(OCD)** inaczej kostno-chrzęstna oddzielająca martwica jałowa- dotyczy kompleksu złożonego z chrząstki wzrostowej i stawowej. Komórki chrząstki wzrostowej dzielą się, ale nie różnicują się na kolejne warstwy i narasta zgrubiała chrząstka, dochodzi do pęknięcia na granicy chrząstki prawidłowej i nieprawidłowej chrząstka nieprawidłowa zaczyna się oddzielać. Część może oddzielić się całkowicie i pływać w stawie powodując ból.Może być jedno- lub obustronna. Pojawia się u pacjentów poniżej pierwszego roku życia;
- **choroba przyśrodkowego wyrostka dziobiastego (FCP)-** przerost kości łokciowej sprawia, że przyśrodkowy wyrostek dziobiasty naciska na przyśrodkowy bloczek kości ramiennej i ulega uszkodzeniu, fragmentacji. Fragmenty wyrostka uszkadzają przyśrodkowy bloczek kości ramiennej prowadząc do zmian zwyrodnieniowych w stawie. Wyrostki dziobiaste są strukturą chrzęstną, dlatego nie są uchwytne w badaniu rentgenowskim w początkowej fazie. Wyrostek ciężko zidentyfikować również z tego powodu, że jest on widoczny na tle bocznej części kości promieniowej. Dlatego przy

diagnostyce należy skupić się na rozwoju zmian zwyrodnieniowych. Możemy zobaczyć delikatną reakcję okostnej na wyrostku łokciowym dodatkowym, zagęszczenie we wcięciu bloczkowym za wyrostkiem dziobiastym kości łokciowej, na nadkłykciu, na głowie kości promieniowej. Czasami schorzenie możemy potwierdzić wyłącznie dzięki widocznemu zwyrodnieniu. Proces może dotyczyć obydwu kończyn. Zmiany rozwijają się powoli;

- **niepołączenie wyrostka łokciowego dodatkowego (UAP)-** Jest to choroba manifestowana wtórnym zwyrodnieniem stawu łokciowego, spowodowanym brakiem połączenia wyrostka łokciowego dodatkowego z kością łokciową. Schorzenie dotyczy często oby kończyn, dlatego zawsze należy badać obydwa łokcie. Centrum kostnienia wyrostka łokciowego pojawia się w 10-12 tygodniu życia, a połączenie z trzonem kości łokciowej następuje w około czwartym miesiącu życia u psów. Ostateczna diagnoza jest możliwa w około 5 miesiącu życia psa. Aby wyrostek łokciowy dodatkowy nie nakładał się na kość ramienną, należy wykonać zdjęcie rentgenowskie na stawie maksymalnie zgiętym. Należy zwrócić uwagę na to czy wyrostek łokciowy dodatkowy jest przyrośnięty do kości łokciowej czy nie;
- **niezgodność w stawie łokciowym (EI, JI)-inaczej inkongruencja,**przyczynami tej patologii mogą być zbyt długa kość promieniowa ,zbyt długa kość łokciowa, niedopasowanie powierzchni stawowych kości promieniowej i łokciowej do kształtu kłykcia kości ramiennej. To schorzenie występuje często razem z FCP lub UAP. Pojawia się po 6 miesiącu życia psa. Jeżeli niedopasowanie powierzchni stawowych jest stosunkowo małe, może nie dawać objawów klinicznych;
- **przetrwała chrząstka wzrostowa(RC)-** polega na braku przekształcania chrząstki wzrostowej w kość czego efektem jest zahamowanie wzrostu kości łokciowej na długość i deformacja kątowa obu kończyn. To zaburzenie ma miejsce miedzy nasada a przynasadą kości. Najczęściej dotyczy chrząstki wzrostowej dalszej kości łokciowej. Objawy dotyczą obu kończyn w stopniu jednakowym. Choroba jest obustronna i symetryczna. U pacjenta obserwowane wysuwanie palców kończyn przednich na zewnątrz i znaczna kulawizna.

2.4.1. Etiologia

Jest to schorzenie dziedziczne, dlatego też stwierdzenie obecności dysplazji łokciowej powinno eliminować zwierzę z hodowli. W rozwoju choroby ważną rolę odgrywają także czynniki środowiskowe, do których zalicza się czynniki żywieniowe nadmiar wysoko kalorycznej karmy co jest równoznaczne z otyłością, zbyt duża aktywność fizyczna, nadmierna podaż wapnia, urazy. Choroba częściej atakuje płeć męską.

2.4.2. Rasy predysponowane

Podobnie jak w przypadku dysplazji biodrowej do tej grupy należą przedstawiciele dużych ras, takie jak:

- rottweilery,
- berneńczyki,
- labradory,
- goldenretrievery,
- nowofundlandy,

- owczarki niemieckie,
- dogi niemieckie

2.4.3. Objawy

Pierwsze dolegliwości są zauważalne u zwierzęcia po większym wysiłku fizycznym, jednak w miarę upływu czasu i rozwoju choroby pies zaczyna mieć problemy z poruszaniem, wstawaniem z legowiska. Odbarcza jedną lub dwie łapy, co raz bardziej staję się widoczna kulawiza. Najczęściej niestety schorzenie obejmuje obydwa stawy. W miarę rozwoju choroby dolegliwości nasilają się i powodują coraz większy ból. Przy rozwiniętym schorzeniu pojawiają się zmiany zwyrodnieniowe, stawy są zgrubiałe i opuchnięte. Obserwowany jest sztywny, skrócony chód.

2.4.4. Diagnostyka

Pierwsze objawy dysplazji łokciowej można zauważyć już w wieku 4-5 miesięcy, natomiast pełna diagnostyka i ostateczne rozpoznanie stawiane są w wieku 12 miesięcy. Przed badaniem palpacyjnym należy zbadać zwierzę w pozycji stojącej, w ruchu oraz podczas określonych czynności takich jak wstawanie, chodzenie po schodach. Kulawiznę ocenia się według stopnia nasilenia jej, wyróżniamy: kulawiznę przy obciążaniu kończyny, kulawiznę w fazie przenoszenia lub mieszaną.

Należy wykonać badanie RTG w kierunku dysplazji łokciowej robiąc zdjęcia w 3 pozycjach: zdjęcie przyśrodkowo-boczne na maksymalnie zgiętym stawie, zdjęcie przyśrodkowo-boczne na maksymalnie wyprostowanym stawie i zdjęcie skośne przednio-tylne. Przydatna w diagnostyce może okazać się również tomografia komputerowa.

W zależności od stopnia zaawansowania schorzenia wyróżniamy stopnie dysplazji:

- 0/0 - normalne stawy , wolne od dysplazji,
- 0/1 - prawie normalne stawy, wolne od dysplazji,
- 1/1 - lekka dysplazja
- 1/2 - umiarkowana dysplazja
- 2/2 - ciężka dysplazja

2.4.5. Leczenie

Niestety samodzielne leczenie zachowawcze takie jak podawanie preparatów odbudowujących chrząstkę stawową przynoszą słabe rezultaty. Jedyną skuteczną metodą jest operacyjne usunięcie kawałków chrząstki. Niekiedy można stosować unieruchomienie stawu. Wskazane metody dotyczą tylko młodych psów, u których wyrostek nie jest całkowicie oddzielony i nie jest zmieniony chorobowo. Niestety należy brać pod uwagę to, że taka terapia nie daje pewności, co do efektu leczenia. Istnieje kilka możliwości co do zastosowania wybranych technik operacyjnych w przypadku UAP. Jeżeli wyrostek dodatkowy kości łokciowej ma prawidłowy kształt i nie ma zmian zwyrodnieniowych możliwe jest przytwierdzenie go do kości za pomocą specjalnych śrub ortopedycznych. W przypadku deformacji wyrostka, jedynym wyjściem jest całkowite jego usunięcie, jednak to łączy się z destabilizacją stawu. Możliwą metodą jest również przecięcie kości łokciowej pod różnymi kątami, tak żeby wydłużyć całą kość łokciową i umożliwić przyłączenie wyrostka do kości.

Bardzo ważna jest pooperacyjna rehabilitacja. Możemy zastosować ćwiczenia bierne takie jak: „rowerek'', ćwiczenia PROM, czyli biernego zakresu ruchu oraz stymulację odruchu cofania. Skuteczny może okazać się również masaż poprawiający krążenie krwi. Należy jednak zachować ostrożność wokół stawu. Na ból i obrzęk skuteczne jest zastosowanie krioterapii, czyli przykładanie zimnych okładów na operowaną okolicę.

3. Podsumowanie

Dysplazja jest schorzeniem układu kostno-stawowego często występującym u psów. Jest to choroba dziedziczna dlatego ważnym aspektem jest eliminowanie chorych osobników z dalszej hodowli. Jest tonadal aktualny oraz trudny w diagnostyce problem ortopedyczny, dotyczący głównie psów ras dużych i olbrzymich, co nie znaczy, że nie zdarza się u rasmałych. Postawą w rozpoznaniu zarówno dysplazji biodrowej i łokciowej jest badanie radiologiczne. Artykuł opisuje istotę obydwu schorzeń ortopedycznych, etiologię, objawy, schemat badania oraz możliwe metody leczenia.

Bibliografia:

1. Konig H.E. Liebich H. „Anatomia zwierząt domowych weterynaria Kolorowy atlas i podręcznik'', rok wydania 2015, Łódź, wydawnictwo: Galaktyka.
2. B. Bockstahler, D. Levine, D. Millis „Fizjoterapia psów i kotów. Rehabilitacja i zwalczanie bólu'' , Rok wydania: 2017, Łódź , Wydawnictwo Galaktyka.
3. K.M. Dyce, W.O. Sack, C.J.G.,Wensing ,Wrocław, 2019„„Anatomia weterynaryjna'' Wydawca: Edra Urban & Partner.
4. Fossum T.W.: Chirurgia małych zwierząt. Tom 3, Elsevier Urban & Partner, Wrocław, 2010.
5. Koch D.: Badanie ortopedyczne krok po kroku. „Magazyn Weterynaryjny", 2011, 167, 280-285.
6. Janicki A.M.: Pies. Dysplazja stawów biodrowych. Prawo złotej proporcji i tetralogia panewki- wartości diagnostyczne i prognostyczne. Galaktyka, Łódź, 2012.

Wykaz stron internetowych:

7. https://www.szkolnictwo.pl/szukaj,Staw_(anatomia)
8. https://weterynarianews.pl/radiologiczna-ocena-dysplazji-stawow-lokciowych-psow/
9. https://weterynarianews.pl/badanie-ortopedyczne-konczyny-miednicznej-psow-przeglad-interpretacja-badan/

14. SCHEMAT POSTĘPOWANIA PRZY PODEJRZENIU ROZSZERZENIA I SKRĘTU ŻOŁĄDKA U PSÓW

Magdalena Kimla, Agnieszka Jankowska, Karolina Grabowska, Estera Hul
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
Wydział Medycyny Weterynaryjnej
ul. Akademicka 15, 20-400 Lublin
Email: kimla@krakuf.pl

1. Wstęp

Rozszerzenie i skręt żołądka (GDV, gastric dilatation and volvulus) najczęściej dotyka starsze psy ras dużych i olbrzymich. Objawia się ono nadmiernym ślinieniem, występowaniem odruchu wymiotnego bez wymiotów oraz powiększeniem obrysu jamy brzusznej. Brzuch jest bolesny, a przy opukiwaniu jamy brzusznej słychać wypuk bębenkowy. Rozszerzenie i skręt żołądka mogą również wystąpić u przedstawicieli ras małych (np. jamniki czy pekińczyki), a także u kotów i innych gatunków zwierząt.

Pacjenci u których występuje podejrzenie skrętu żołądka powinni być natychmiast skierowani do gabinetu i poddani ocenie stanu klinicznego. Prawidłowe badanie dostarcza wiele cennych informacji niezbędnych do wdrożenia odpowiedniego schematu dla danego pacjenta, który może być na różnym etapie wstrząsu. Podstawą jest stabilizacja układu sercowo-naczyniowego, opanowanie wstrząsu i przywrócenie dopływu tlenu do tkanek, co ograniczy powstające zmiany martwicze. Rozpoznanie możemy postawić na podstawie zdjęcia rentgenowskiego oraz badania USG. Pomocne jest również wykonanie badań morfologicznych i biochemicznych krwi oraz koagulogramu.

Wyleczenie jest możliwe tylko za pomocą zabiegu chirurgicznego. Psy, u których objawy kliniczne występują krócej niż sześć godzin, oraz wchodzące do lecznicy o własnych siłach, mają większe szanse na powrót do zdrowia. Dokładna ocena stanu pacjenta oraz stabilizacja przedzabiegowa są jednymi z najważniejszych czynności prowadzących do pełnego wyzdrowienia.

2. Etiologia

Rozszerzenie i skręt żołądka jest najczęściej obserwowany u psów ras dużych i olbrzymich z wąską i głęboką klatką piersiową takich jak bloodhoundy, dogi, bernardyny, setery, retrievery, owczarki, berneńskie psy pasterskie, chart rosyjski borzoj, chart afgański, wilczarz irlandzki i rhodesian ridgeback. Do rozszerzenia żołądka dojść może w wyniku intensywnego ruchu psa w krótkim czasie po nakarmieniu i napojeniu, zwłaszcza przy karmieniu raz dziennie, jednak dokładna przyczyna tego zjawiska nie została jak dotąd w pełni wyjaśniona. Często rozwija się u psów jedzących nerwowo i łapczywie, co skutkuje połykaniem powietrza wraz z pokarmem. Gaz stwierdzany przy rozszerzeniu i skręcie żołądka ma w całości skład powietrza atmosferycznego i nie wynika z procesów fermentacyjnych. Do skrętu może także predysponować podawanie karm ciężkostrawnych. Wśród żołądkowych czynników ryzyka zalicza się zwiększone stężenie gastryny, zmniejszenie motoryki żołądka oraz jego opóźnione opróżnianie.

Zaburzenia budowy anatomicznej czy funkcjonowania układu nerwowego i mięśniowego w obrębie żołądka są czynnikiem zwiększającym ryzyko wystąpienia skrętu. Wydłużenie lub rozciągnięcie więzadeł wątrobowo-żołądkowych jest czynnikiem sprzyjającym rotacji żołądka. Istnieją również opisy przypadków, w których skręt żołądka wystąpił przy powiększeniu śledziony lub jej usunięciu, stwierdzeniu szczelin w przeponie, zwężeniu odźwiernika oraz po wypadkach.

3. Rozszerzenia czy skręt?

Rozszerzenie żołądka stwierdza się u psów bez współistniejącego skrętu żołądka, podobnie jak występowanie skrętu bez rozszerzenia żołądka. Rozszerzenie żołądka rozwija się wskutek gromadzenia się w tym narządzie powietrza, innych gazów oraz płynu. Gazy wytwarzane są przez bakterie w procesie fermentacji, płyn pojawia się na skutek obecności w żołądku spożytego pokarmu, wydzieliny gruczołów żołądkowych oraz przesięku związanego z rozwijającym się zastojem żylnym. Najprawdopodobniej przez wzrost ciśnienia wewnątrzżołądkowego dochodzi do dociśnięcia dolnego zwieracza przełyku do przepony, co uniemożliwia jego otwieranie. Postępująca fermentacja zwiększa ilość gazów i rozszerzanie żołądka. Jak dotąd nie wyjaśniono, czy najpierw dochodzi do skrętu, czy do rozszerzenia żołądka. Wydłużenie lub rozciągnięcie więzadeł wątrobowo-żołądkowych jest czynnikiem sprzyjającym rotacji żołądka, co także przemawia za tym, że to skręt, a nie rozszerzenie żołądka może być zjawiskiem pierwotnym. Efektem skrętu żołądka jest utrata drożności dolnego zwieracza przełyku oraz odźwiernika. W ten sposób przyczyną rozszerzenia żołądka stają się procesy fermentacji treści pokarmowej zachodzące w żołądku oraz brak drogi ujścia dla gazów.

Znacznie powiększony żołądek wywołuje ucisk na przeponę i płuca efektem czego jest rozwój niewydolności oddechowej. Ponadto, w wyniku kompresji dużych żył dochodzi do rozwoju zaburzeń hemodynamicznych wynikających ze zmniejszenia powrotu żylnego krwi do serca, oraz zmniejszenia pojemności wyrzutowej i minutowej serca. W wyniku skrętu żołądka dochodzi do niedokrwienia, a następnie martwicy ściany żołądka. Konsekwencjami tego stanu jest również rozwój ciężkich arytmii, wstrząs oraz zespół rozsianego wykrzepiania wewnątrznaczyniowego.

4. Patogeneza

Rozszerzenie żołądka jest stanem zagrażającym życiu o przebiegu ostrym do nadostrego. Zwykle odźwiernik obraca się z prawej strony jamy brzusznej, poniżej trzonu żołądka i lokalizuje się dogrzbietowo w stosunku do części wpustowej po stronie lewej. Przemieszczenie śledziony uzależnione jest od stopnia skrętu żołądka. Często obserwuje się również zakrzepicę w obrębie tętnicy śledzionowej. W większości przypadków dochodzi do obrotu żołądka o 180°, możliwa jest jednak jego rotacja nawet o 360°. Ze względu na fakt, że odźwiernik nie może przemieścić się w jamie brzusznej dogrzbietowo, skręt żołądka w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara w zasadzie jest niemożliwy lub co najwyżej ograniczony do maksymalnie 90°. Niedokrwienie, kwasica, MDF i powstające wolne rodniki powodują niedokrwienie mięśnia sercowego oraz obniżają kurczliwość serca. Niedotlenienie tkanek wynika ze zmniejszenia się pojemności minutowej serca i osłabienia pracy układu oddechowego.

5. Objawy kliniczne

Najczęściej obserwowanymi objawami są nasilone odruchy wymiotne bez ulewania treści pokarmowej, mdłości., nadmierne ślinienie się i powiększenie obrysu powłok brzusznych. Pacjenci z rozszerzeniem i skrętem żołądka często wykazują różne postacie reakcji wstrząsowych, które należy trafnie rozpoznać. We wczesnej fazie choroby występują objawy związane ze wstrząsem hiperdynamicznym, i hipowolemicznym na skutek sekwestracji dużej objętości krwi w doogonowej części ciała. W tym przypadku możemy zaobserwować częstoskurcz i przyspieszenie oddechów przy prawidłowym tętnie na tętnicy udowej, a także bladość błon śluzowych i wydłużony czas wypełniania naczyń włosowatych. W miarę pogarszania się stanu pacjenta pojawia się nastrzykanie błon śluzowych i osłabione tętno na tętnicy udowej przy przyspieszonej czynności serca i wzroście liczby oddechów. U pacjenta może też dojść do tak silnej dekompensacji, że występuje niedociśnienie i rzadkoskurcz, bladość błon śluzowych i obniżenie temperatury ciała. Psy najczęściej przyjmują pozycję leżącą na boku. W diagnostyce różnicowej rozszerzania i skrętu żołądka należy uwzględnić ciała obce w przewodzie pokarmowym, skręt śledziony, nowotwór żołądka lub śledziony, przepuklinę przeponową oraz wgłobienie jelita.

6. Schemat postępowania

6.1. Etapy

Pierwszym etapem jest prawidłowa ocena stanu klinicznego pacjenta. Należy określić stopnień wstrząsu, oraz dobrać odpowiedni sposób stabilizacji. Podczas tego etapu należy również założyć dwa dojścia dożylne w przedniej części ciała o możliwie jak największym rozmiarze, co ułatwi szybką infuzję płynów. Jednocześnie pobieramy krew do badań morfologicznych i biochemicznych krwi. Najważniejszym elementem stabilizacji pacjenta z rozszerzeniem i skrętem żołądka jest resuscytacja płynowa. Stosujemy krystaloidy: płyn Ringera z mleczanami, Plasmalyte lub 0,9% roztwór chlorku sodu, w początkowej dawce 40-90 ml/kg m.c. w ciągu pierwszych 30-60 minut. Płyny podajemy aż do uzyskania poprawy w zakresie częstotliwości uderzeń serca, ciśnienia krwi, częstości oddechów, koloru błon śluzowych oraz czasu włośniczkowego. Podczas leczenia pacjenta należy obserwować pod kątem nadmiernego nawodnienia i ewentualnego rozwoju obrzęku płuc. Rozszerzenie i skręt żołądka wiąże się z występowaniem silnego bólu, dlatego zaleca się stosowanie analgetyków opioidowych, a dokładniej czystych agonistów, ze względu na fakt, że agonisto-antagoniści oraz częściowi agoniści mogą wpływać na efekt czystych agonistów podawanych okołooperacyjnie. Dekompresja żołądka jest kolejnym etapem niezbędnym w stabilizacji pacjenta. Odprowadzenie powietrza z żołądka zmniejsza napięcie ściany żołądka, poprawia przepływ krwi w organizmie oraz poprawia komfort pacjenta. Możemy ją wykonać przez założenie sondy ustno-żołądkowej lub trokaryzację. Założenie sondy jest trudne u przytomnych i stojących psów, dlatego wykonuje się je na znieczulonych lub leżących pacjentach. Jest to jednak dużo skuteczniejsze niż trokaryzacja. Aby zapobiec zachłystowemu zapaleniu płuc należy wykonać intubację, jednak rurka może nie przejść przez dolny zwieracz przełyku z powodu skrętu i nie należy jej wprowadzać na siłę, gdyż może dojść do perforacji przełyku. Jeżeli nie mamy możliwość użycia sondy ustno-

żołądkowej należy wykonać trokaryzację nad miejscem największego wypuku bębenkowego. Zwykle po prawej bocznej stronie jamy brzusznej doogonowo od ostatniego żebra. Należy wygolić i odkazić skórę, wprowadzić po igle kateter i wyciągnąć igłę. Jeśli zabieg chirurgiczny ulega opóźnieniu musimy pamietać, że żołądek będzie nadal wypełniał się gazem i konieczna może być kolejna trokaryzacja.

6.2. Rozpoznanie

Zdjęcie rentgenowskie wykonane w projekcji prawobocznej i grzbietowo-brzusznej jest niezbędne do stwierdzenia przemieszczenia żołądka lub śledziony. Jednak należy je wykonać dopiero po stabilizacji stanu pacjenta. Nie można odróżnić ostrego rozszerzenia żołądka od rozszerzenia i skrętu tylko na podstawie możliwości wprowadzenia sondy ustno-żołądkowej. U pacjentów z rozszerzeniem i skrętem żołądka przed operacją powinno się wykonać badanie elektrokardiograficzne, ponieważ mogą wystąpić u nich zaburzenia rytmu serca, często pochodzenia komorowego. Należy wtedy podać lidokainę w powolnym bolusie dożylnym, a następnie w ciągłej infuzji dożylnej.

7. Postępowanie przedoperacyjne

Kwalifikacja do zabiegu obejmuje wykonanie zdjęcia rentgenowskiego. Ważne jest odróżnienie psów z rozszerzeniem żołądka od tych z rozszerzeniem i skrętem. Zdjęcie powinno również zostać ocenione pod kątem wolnego gazu w jamie otrzewnej. Jego obecność może wskazywać na perforację żołądka. Wstępne badanie krwi powinno obejmować hematokryt i stężenie białka całkowitego, stężenie glukozy oraz w miarę możliwości gazometrię krwi żylnej z elektrolitami (u chorych psów może występować zarówno kwasica, jak i zasadowica). U pacjentów przygotowywanych do zabiegu wskazane jest wykonanie badania morfologicznego krwi i badania biochemicznego surowicy, aby ocenić liczbę płytek krwi, leukogram, stan wątroby i nerek oraz stężenie albumin. Wyniki badania biochemicznego surowicy często wskazują na uszkodzenie komórek wątroby i zastój żółci, co przejawia się wzrostem aktywności transaminazy alaninowej, wzrostem stężenia bilirubiny całkowitej oraz mocznicą. Późne wdrożenie postępowania chirurgicznego może predysponować do występowania martwicy, obrzęku oraz zastoju żylnego ściany żołądka, zwłaszcza kiedy żołądek uległ skręceniu o 360°. Zwlekanie z zabiegiem może również sprzyjać rozwojowi arytmii. Pacjenci podczas przygotowania do zabiegu powinni pozostać jak najdłużej w ułożeniu bocznym, aby nie wywierać dodatkowego ucisku na żyłę główną doogonową. Zaleca się preoksygenację podczas czynności przygotowawczych. Do zabiegu odkażona musi zostać doogonowa połowa klatki piersiowej i cały brzuch aż do kości łonowej. Podczas znieczulania pacjentów z rozszerzeniem i skrętem żołądka należy skupić się na utrzymaniu ciśnienia krwi i utlenowania tkanek oraz unikać środków arytmogennych. Obecnie do premedykacji używa się benzodiazepiny i opioidu. Indukcja uzyskiwana jest przy zastosowaniu połączenia: ketamina – diazepam. U pacjentów znajdujących się dłuższy czas we wstrząsie dobre efekty przynosi połączenie fentanylu-diazepamu-etomidatu. Znieczulenie podtrzymuję się przy użyciu izofluranu i tlenu. Podanie w ciągłej infuzji fentanylu może zmniejszyć wymagane minimalne stężenie pęcherzykowe izofluranu. Z fentanylem można podawać lidokainę w ciągłym wlewie dożylnym – ma to podwójny efekt zwalczania arytmii serca i zapewnienia analgezji.

8. Postępowanie chirurgiczne

Nacięcie wykonujemy w linii pośrodkowej brzucha od wyrostka mieczykowatego do czwartej pary gruczołów mlekowych lub napletka. Aby odkręcić żołądek, konieczna może być jego ponowna dekompresja. Prawą ręką należy uchwycić odźwiernik, który zwykle leży dogrzbietowo od przełyku po lewej stronie pacjenta. Lewą rękę trzeba złożyć w pięść i nacisnąć dno żołądka, który nieprawidłowo leży po prawej stronie w kierunku dogrzbietowym, jednocześnie ciągnąc odźwiernik dobrzusznie i w prawo. Śledziona zwykle odkręca się razem z żołądkiem, ocenia się jej kolor. Można spodziewać się jej przekrwienia, ale po odkręceniu powinien wrócić ciemnopurpurowy kolor. Jeśli śledziona jest czarna i/lub doszło do zakrzepicy tętnicy śledzionowej, wskazana jest splenektomia. Po odkręceniu należy ocenić wygląd jamy brzusznej. Następnie ograniczamy ewentualne krwawienia z krótkich tętnic żołądka. Wykonujemy badanie palpacyjne żołądka w poszukiwaniu ciała obcego – wtedy wymagana jest gastrotomia.

Następnie należy ocenić kolor ściany żołądka, jej grubość, perystaltykę i krwawienie po nacięciu. Obszarem najczęściej dotkniętym niedokrwieniem jest dno żołądka wzdłuż krzywizny większej. Jeżeli po przywróceniu perfuzji ściana żołądka pozostanie czarna bez żadnej poprawy, powierzchnia błony surowiczej jest bladozielona lub szara, błona śluzowa nie ślizga się normalnie lub ściana jest bardzo cienka, a powierzchnia błony surowiczej nie krwawi po częściowym jej nacięciu, konieczna jest częściowa gastrektomia. Po wykonaniu gastrektomii należy przepłukać jamę brzuszną ciepłym jałowym roztworem soli fizjologicznej, a następnie go odessać.

Po wymianie rękawiczek i narzędzi na sterylny zestaw możemy wykonać gastropeksję w celu umocowania zatoki odźwiernika po prawej stronie jamy brzusznej. Najczęściej stosowanymi technikami jest wykonanie jej z użyciem pętli paskowej i z nacięciem. Gastropeksja z nacięciem jest technicznie prosta i wysoce skuteczna, a przeprowadzenie tego profilaktycznego zabiegu znacząco zmniejsza ryzyko nawrotów.

9. Postępowanie pooperacyjne

Postępowanie pooperacyjne obejmuje płynoterapię i leczenie przeciwbólowe. Należy monitorować pacjenta pod kątem arytmii z pomocą badania EKG (można podawać lidokainę w ciągłym wlewie, aby zapewnić analgezję i ograniczyć arytmię). Antybiotyki należy odstawić w ciągu 24 godzin po operacji chyba, że obecna jest martwica żołądka. Inhibitory pompy protonowej podawane są przez 7-10 dni u pacjentów z podejrzeniem urazów czy wrzodów żołądka. Objawy nudności czy bezproduktywnych wymiotów mogą zostać złagodzone podaniem leków prokinetycznych. Karma płynna podawana może być już po 12-24 godzinach po przeprowadzonym zabiegu, przez zgłębnik lub doustnie. Należy jednak pamiętać, że musi to być karma lekkostrawna lub specjalistyczna.

10. Podsumowanie

Dużą rolę w zapobieganiu tej chorobie odgrywa edukacja klientów na temat profilaktycznej gastropeksji i szybkiego rozpoznawania zaburzenia. Zabieg ten może być wykonany podczas rutynowego zabiegu sterylizacji lub kastracji, co ogranicza ilość użytych znieczuleń. Prewencyjna gastropeksja nie ma niekorzystnego wpływu na motorykę

żołądka, a sam zabieg można wykonać również laparoskopowo. Właściciele posiadający psy zagrożone występowaniem rozszerzenia i skrętu żołądka powinni unikać karmienia raz dziennie, zadbać o wolniejsze spożywanie posiłków ich pupili oraz unikać wzmożonej aktywności fizycznej po jedzeniu i przed nim. Musimy pamiętać, że im szybciej zostanie udzielona fachowa pomoc weterynaryjna, tym większe są szanse na pełny powrót do zdrowia.

Bibliografia:

1. Fullagar B. Rozszerzenie i skręt żołądka – nie wpadaj w panikę. Weterynaria po Dyplomie. Nr 04/2020.
2. Koch D. Skręt żołądka u psa. Magazyn Weterynaryjny. Nr 08/2012.
3. Macintire D.K., Drobatz K.J. , Haskins S.C. (2012). Podręcznik stanów nagłych oraz intensywnej opieki medycznej u małych zwierzą. Łódź: Wydawnictwo Galaktyka.
4. Monnet E. Rozszerzenie i skręt żołądka – opanowanie stanu krytycznego. Weterynaria po Dyplomie. Nr 04/2016.
5. Rordiguez J. (2016). Techniki chirurgiczne. Atlas procedur chirurgicznych krok po kroku. Wrocław: Edra Urban.
6. Wąchocka A. Rozszerzenie i skręt żołądka u psów – zawsze aktualny problem. Veterinary Life. Nr 03/2018.



Jesteś studentem, doktorantem, młodym naukowcem? Chcesz publikować w profesjonalnym piśmie naukowym, brać udział w konferencjach? Firma Konferencje Naukowe Piotr Rachwał umożliwi Ci start w świecie nauki za przystępną cenę. Organizujemy konferencje interdyscyplinarne, jak i specjalistyczne. Wydajemy monografie pokonferencyjne oraz współpracujemy z czasopismami z listy ministerialnej. Pomagamy w publikacji artykułów.

Piotr Rachwał
Konferencje Naukowe
ul. Gen Leopolda Okulickiego 51D/20
31-637 Kraków
NIP: 573-272-51-36
REGON: 365643034
E-mail: rachwal.konferencjenaukowe@gmail.com
www.konferencjenaukowe.com.pl