

POSZERZAMY HORYZONTY

TOM XX

CZEŚĆ II

Redakcja naukowa

Dr inż. Małgorzata Bogusz

Dr Monika Wojcieszak

Mgr Piotr Rachwał

MONOGRAFIA

SŁUPSK, SIERPIEŃ 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, prod. nadzw. UG - Uniwersytet Gdański, Wydział Filologiczny

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 inż. Agnieszka Piotrowska-Puchała - Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny

Dr Jan Zawadka - Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Nauk Ekonomicznych

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: 978-83-63216-35-1

SPIS TREŚCI

I NAUKI TECHNICZNE, ŚCISŁE ORAZ PRZYRODNICZE

1. WPLYW TEMPERATURY ZGRZEWANIA NA JAKOŚĆ POŁĄCZEŃ KOMPONENTÓW POLIMEROWYCH Aleksandra Kalwik, Katarzyna Mordal, Joanna Redutko	8
2. NOWOCZESNE METODY UTRWALANIA ŻYWNOSCI Agnieszka Marszałek	19
3. PRZEGLĄD WSPÓŁCZESNYCH ROZWIĄZAŃ TECHNOLOGII WYKORZYSTUJĄCYCH ZGAZOWANIE PALIW Mathias Romańczyk	26
4. PODZIAŁ PROCESÓW ZGAZOWANIA WĘGLA ZE WZGLĘDU NA POZIOM ZAAWANSOWANIA TECHNOLOGICZNEGO Mathias Romańczyk	39
5. ANALIZA EKONOMICZNA NOWOCZESNYCH BLOKÓW WĘGLOWYCH W TECHNOLOGII IGCC Mathias Romańczyk	55
6. WYTWARZANIE NARZĘDZI WSPOMAGANIA CHIRURGÓW RÓŻNYMI TECHNOLOGIAMI DRUKU 3D Joanna Redutko	70
7. WYZNACZENIE WSPÓŁCZYNNIKA OPORU AERODYNAMICZNEGO DLA MODELU POJAZDU AHMED BODY Dominik Wysocki	81
8. POLIMORFIZM W GENIE BIAŁKA WIĄŻĄCEGO WITAMINĘ D (VDBP) Dominika Rozmus, Alicja Ciesielska, Mikołaj Ciesielski, Roman Grzybowski, Janusz Płomiński, Anna Cieślińska	96
9. CZĄSTECZKA miRNA-21 JAKO CZYNNIK WZMAGAJĄCY PODZIAŁ KOMÓREK KOŚCIOTWÓRCZYCH (OSTEOBLASTÓW). BADANIA IN VITRO Z WYKORZYSTANIEM MODELU MYSICH PREOSTEOBLASTÓW LINII MC3T3 Krzysztof Data, Klaudia Buś	105

10. WITAMINA C, RETINOL, ARBUTYNA, KWAS FERULOWY - WŁAŚCIWOŚCI I METODY DOSTARCZANIA SUBSTANCJI AKTYWNYCH WYKORZYSTYWANYCH W KOSMETOLOGII	
Justyna Odrobińska, Dorota Neugebauer	117
11. ASOCJACJA JONÓW W WODNYCH ROZTWORACH CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM MCPA	
Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Katarzyna Materna	129
12. GRZYBY WIELKOOWOCNIKOWE ZASIEDLAJĄCE DREWNO LIŚCIASTE I IGLASTE NA TERENIE NADLEŚNICTWA LIDZBARK	
Alicja Ciesielska, Mikołaj Ciesielski, Dominika Rozmus	138
13. WPŁYW SPOSOBU ZAGOSPODAROWANIA SŁOMY PRZEDPLONU NA PLONOWANIE PSZENICY OZIMEJ	
Malgorzata Moskal	149
14. RASY BYDŁA OBJĘTE PROGRAMEM OCHRONY ZASOBÓW GENETYCZNYCH W POLSCE	
Ilona Strączek	158
15. SZKODLIWOŚĆ PRZĘDZIORKA CHMIELOWCA (<i>TETRANYCHUS URTICAE</i>) W UPRAWACH OGRODNICZYCH	
Anna Sybilska, Daria Maciejewska, Kamil Lutostański	166
16. ANALIZA ZAWARTOŚCI FOSFORU W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO W OBRĘBIE ZLEWNI RZEKI BUG (POLSKA) W LATACH 1995 - 2015	
Urszula Tarasiuk	175
17. ANALIZA ZAWARTOŚCI ŻELAZA W GLEBACH ORNYCH ZLEWNI RZEKI BUG (POLSKA) W LATACH 1995 - 2015	
Urszula Tarasiuk	185
18. BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ AZOTU W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO ZLEWNI RZEKI BUG (1995 – 2015)	
Urszula Tarasiuk	195
19. BADANIE WPŁYWU OCZYSZCZONYCH ŚCIEKÓW NA STOPIEŃ ZANIECZYSZCZENIA RZEKI NURZEC MIEDZIĄ – OSADY DENNE I ROŚLINY WODNE (2019)	
Urszula Tarasiuk	205

20. WPŁYW OCZYSZCZONYCH ŚCIEKÓW NA ZAWARTOŚĆ PB W OSADACH DENNYCH I ROŚLINACH WODNYCH RZEKI NURZEC (2019)	
Urszula Tarasiuk	217
21. WŁÓKNA WĘGLOWE I ICH MODYFIKACJA POWIERZCHNIOWA – PRZEGLĄD LITERATURY	
Katarzyna Mordal	228
22. INŻYNIERIA TKANKOWA JAKO OBSZAR WDROŻENIOWY BIOPOLIMERÓW NA PRZYKŁADZIE CHITOZANU	
Katarzyna Piekłarz	241
23. KRZYWA POGONI – WYBRANE PRZYPADKI	
Pilip Prątnicki	251
24. ZJAWISKO TUNELOWANIA PRZEZ BARIERY POTENCJAŁU NA WYBRANYCH PRZYKŁADACH	
Pilip Prątnicki	266
25. WYTWARZANIE ŚWIATŁA LASEROWEGO I CHARAKTERYSTYKA WIĄZKI LASEROWEJ	
Pilip Prątnicki	279
26. PROCESY FILTRACYJNE W ODWANIANIU OSADÓW ŚCIEKOWYCH	
Anna Tucholka-Sroka, Mariusz Kowalczyk	295

II NAUKI MEDYCZNE

1. CZĄSTECZKA MIR-21-5p, JAKO CZYNNIK MODULUJĄCY ŻYWOTNOŚĆ I AKTYWNOŚĆ METABOLICZNĄ KOMÓREK KOŚCIOTWÓRCZYCH	
Klaudia Buś, Krzysztof Data	306
2. ZASTOSOWANIE PEELINGU CHEMICZNEGO TCA W KOSMETOLOGII	
Małgorzata Glenc Ambroży	317
3. WPŁYW NADMIERNEJ PODAŻY CUKRU NA ZDROWIE. WYBRANE ZAGADNIENIA	
Karolina Kosmala, Katarzyna Kliniec, Marcin Dereziński, Krzysztof Przeorski, Mateusz Mendowski	326

4. ŚWIADOMOŚĆ ŻYWIENIOWA WYBRANEJ GRUPY POPULACYJNEJ DOTYCZĄCA PRZECIWUTLENIACZY W ŻYWNOŚCI	
Aleksandra Purkiewicz	336
5. WYKORZYSTANIE KAMERY TERMOWIZYJNEJ W MEDYCYNIE I FIZJOTERAPII – PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA	
Agnieszka Weremczuk, Damian Kwaśniewski	346
6. ZESPÓŁ CORNELII DE LANGE- OPIS PRZYPADKU	
Agnieszka Maj, Dominika Gniewek	353

I NAUKI TECHNICZNE, ŚCISŁE ORAZ PRZYRODNICZE

1. WPLYW TEMPERATURY ZGRZEWANIA NA JAKOŚĆ POŁĄCZEŃ KOMPONENTÓW POLIMEROWYCH

mgr inż. Aleksandra Kalwik^{*}, mgr inż. Katarzyna Mordal, mgr inż. Joanna Redutko

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Katedra Technologii i Automatyzacji

Al. Armii Krajowej 21, 42 - 201 Częstochowa

Email: *kalwik@itm.pcz.pl

1. Wstęp

Tworzywa polimerowe, ze względu na atrakcyjne właściwości mechaniczne, chemiczne, cieplne czy technologiczne, w wielu zastosowaniach wypierają klasyczne, metalowe, materiały konstrukcyjne, stwarzając wiele nowych możliwości ich wykorzystania w praktycznie każdej dziedzinie życia. Sprzyjają temu również pojawiające się metody ich modyfikacji i ulepszania, w tym techniki łączenia elementów z materiałów polimerowych, które z uwagi na dość złożone, zmienne wraz z temperaturą właściwości, nie należą do łatwych procesów. Ponadto wybór metody łączenia zależy nie tylko od struktury i właściwości cieplnych materiałów, ależ także od zastosowanych substancji dodatkowych. W przypadku tworzyw termoplastycznych, takich jak poli(propylen) PP czy poli(etylen) PE wykorzystywane są głównie metody spawania i zgrzewania, natomiast łączenie materiałów chemo- i termoutwardzalnych odbywa się poprzez klejenie i laminowanie [Du i in., 2020; Fabijański i Han, 2020; Fabijański, 2018; Jasiulek, 2014; Rydzkowski i Michalska-Požoga, 2015].

W przypadku instalacji rurowych z poli(propylenem) PP stosuje się czasami metody zgrzewania polifuzyjnego (oporowego). Proces ten polega na spajaniu elementów w wyniku uplastycznienia i stopienia tworzywa w miejscu ich połączenia z późniejszym zastosowaniem docisku. Proces ten odbywa się w wierzchnich warstwach łączonych materiałów, które pod wpływem ciepła przechodzą do stanu plastycznego, następnie ciekłego, przez co makrocząsteczki tworzyw wzajemnie się przeplatają, co usprawnia wzajemny docisk. W przypadku ww. zgrzewania polifuzyjnego do ogrzewania stosuje się elektryczne elementy grzejne oraz kształtki mufowe odpowiednio dopasowane do końcówek rur, zaś sama technika wymaga precyzyjnej kontroli parametrów procesu, gwarantując tym samym uzyskanie właściwej, trwałej i estetycznej zgrzeiny. Efekty tego połączenia są bowiem zależne od temperatury procesu (zbliżonej do temp. topnienia tworzywa), siły docisku wywieranej na łączone elementy, czasu zgrzewania oraz warunków i czasu ochładzania [Jasiulek, 2014; Rojek, Stabik, Muzia, 2010; Rydzkowski i Michalska-Požoga, 2015; Wróblewska, 2017]. Determinanty te powodują, że proces zgrzewania nie jest w pełni poznany i zrozumiały, stąd wymaga bardziej wnikliwych analiz np. opartych na skaningowej mikroskopii akustycznej pozwalającej wykryć rozbieżności i ocenić jakość uzyskanych zgrzein bez niszczenia próbek.

Ponadto ze względu na badanie zakresu temperatur, w którym należy łączyć materiały w celu uzyskania najlepszego, najbardziej optymalnego połączenia dla danego przypadku, stosuje się również termowizję. Technologia ta opiera się na zasadzie wykrywania/detekcji promieniowania podczerwonego emitowanego przez dany obiekt, które następnie jest przetwarzane przez wyspecjalizowane układy na elektryczny sygnał i przekształcane na tzw. termogram – obraz termiczny [Rai, Maity, Yadav, 2017; Vollmer i Mollmann, 2018]. Metody termowizyjne znalazły bowiem we współczesnym świecie wiele zastosowań, zarówno w obszarach komercyjnych, jak i przemysłowych, m.in. w ochronie przeciwpożarowej, gdzie tego typu urządzenia wspomagają działania ratownicze poprzez ocenę sytuacji pożarowej, poszukiwanie ofiar czy źródeł pożarów [Szajewska i Rybiński, 2017]. Z kolei w energetyce i budownictwie kamery termowizyjne pozwalają na weryfikację poprawności działania urządzeń zasilających z sieci lub ocenę stanu różnych budynków, wykrywając ewentualne ich wady lub przecieki. Z tej technologii korzystają również medycyna i fizjoterapia, gdzie pomaga ona w diagnostyce stanów zapalnych, zmian zwyrodnieniowych lub nowotworowych różnych tkanek i narządów a także w ocenie skuteczności zabiegów fizjoterapeutycznych [Modrzejewska i Parafiniuk, 2018; Rai, Maity, Yadav, 2017; Vollmer i Mollmann, 2018]. W przypadku przemysłu metoda termowizyjna znajduje zastosowanie przede wszystkim podczas diagnostyki maszyn i urządzeń, usług czy konserwacji, ale także wspomaga procedury badawcze oraz procesy obróbcze i produkcyjne. Przykładowo, w artykułach [Humieny i Postawa, 2019; Humieny, Postawa, Stachowiak, 2016] wykazano zastosowanie testów termowizyjnych jako narzędzia diagnostycznego w obróbce materiałów polimerowych, pozwalającego na późniejsze modyfikacje i optymalizację formy wtryskowej. Natomiast w artykułach [Fidali i Timofiejczuk, 2009; Kerstens i Richardson, 2009] autorzy przedstawili zastosowanie analizy termowizyjnej do oceny jakości połączeń spawanych oraz do monitorowania rozprzeczania ciepła podczas zgrzewania doczołowego, zaś w pracy [Toporowski, Piwowarczyk, Ambroziak, 2018] naukowcy wykorzystali testy termowizyjne do oceny wpływu parametrów usuwania wypływu na wybranych właściwościach połączeń zgrzewanych tarciovo lub oporowo. Można zatem zauważyć, że termowizja znalazła wiele zastosowań w przemyśle i może być wykorzystywana także w przetwórstwie polimerów, w ocenie samego procesu, jak i wytwarzanych elementów i ich jakości.

2. Materiały i metody

Zagadnienia związane z łączeniem materiałów polimerowych są współcześnie bardziej złożone niż kilkanaście lat temu, co wiąże się z poprawą ich właściwości (nie tylko mechanicznych), rozwojem metod przetwarzania czy powstawaniem nowych, lepszych materiałów kompozytowych. Stąd też pojawiają się nowe wyzwania w zakresie m.in. metod łączenia poprzez zgrzewanie polimerów. To z kolei decyduje o zwiększeniu ilości badań nad unowocześnieniem tych metod spawania, tak aby były bardziej efektywne i trwalsze, czego przykładem jest zastosowanie termowizji w przetwórstwie polimerów do oceny procesów produkcyjnych, jak również jakości wytwarzanych elementów [Fidali i Timofiejczuk, 2009; Kerstens i Richardson, 2009; Toporowski i in., 2018].

Celem przeprowadzonych badań była analiza jakości połączeń wykonanych metodą zgrzewania oporowego (polifuzyjnego). Próbkę pochodziły z przyciętych na długość 170 mm poli(propylenowych) rurek o średnicy $\varnothing 20$ mm i grubości 3,4 mm, łączonych za pomocą muf

(również poli(propylenowych)). Dodatkowo, przeprowadzono frezowanie zakończeń próbek specjalnym zdzierakiem.

Proces zgrzewania przeprowadzono za pomocą zgrzewarki M55905 firmy Mar-Pol z podwójną izolacją. Dodatkowo, w celu uniknięcia odbijania promieni podczerwonych rejestrowanych przez kamerę termowizyjną zarówno zgrzewarka, jak i nasady grzewcze przed przystąpieniem do badań zostały lekko zmatowione papierem ściernym, a następnie pokryte matującym preparatem, odpornym na działanie wysokich temperatur. Z kolei rejestracja zmian temperatury na trzpieniu i tulei grzewczej była możliwa dzięki przymocowanym termoparom. Proces zgrzewania prowadzono w zakresie temperatur od 200 do 230 °C w czasie 20 s – od momentu osadzenia rury i kształtki na nasadkach grzewczych. Jednakże wartości siły łączenia rury z mufą mogły być niejednakowe ze względu na brak możliwości pomiaru tej wielkości.

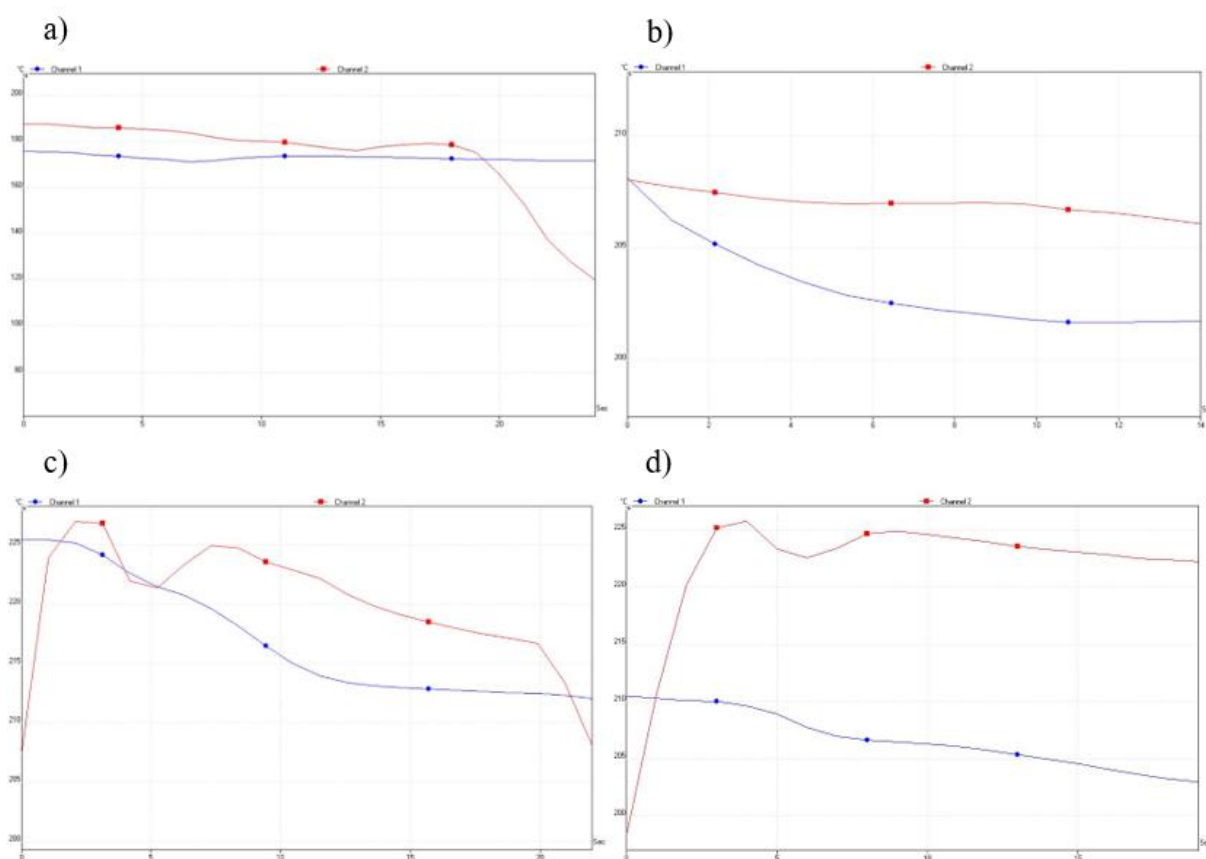
Następnie przeprowadzono analizę zmian temperatury połączenia otrzymanego w wyniku zgrzewania polifuzyjnego przy użyciu kamery termowizyjnej Testo model 890, przy czym dzięki oprogramowaniu IRSoft możliwe było wykonanie profili temperatury. Urządzenie tego typu ma na celu rejestrację natężenia promieniowania w podczerwonej części widma elektromagnetycznego i przekształcenie go w obraz widzialny. Kamera ta wykrywa promieniowanie podczerwone, które może wyemitować dany obiekt, np. budynku, sprzętu, maszyny czy człowieka i potem skupia je dzięki układowi optycznemu tego urządzenia. Detektor przetwarza otrzymane dane na sygnał elektryczny, który z kolei jest przekształcany na obraz, czyli termogram, który można obejrzeć na standardowym monitorze wideo lub ekranie LCD. Dzięki temu można poznać rozkład temperatur na badanych obiektach, który jest przedstawiony w postaci kolorowych izoterm. Umożliwia to monitorowanie i diagnostykę stanu badanych elementów czy maszyn, a także pomaga w identyfikacji występujących problemów lub usterek w różnych procesach.

Po przeprowadzonym procesie zgrzewania i całkowitym ostygnięciu złącza przeprowadzono analizę wytrzymałości złącza na zginanie. Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 z zamontowanym uchwytem do zginania trójpunktowego zgodnie z normą PN-EN ISO 178. Próba ta polega na podparciu próbki na jej końcach i obciążeniu jej prostopadle do podłużnej osi badanego materiału, przy czym odległość punktów podparcia jest ściśle określone, a obciążenie jest przykładane symetrycznie względem podpór. Ocena cech wytrzymałościowych w czasie zginania stosowana jest tylko dla tworzyw kruchych, ulegających pękaniu podczas badania. W momencie zginania pod wpływem działającego obciążenia górna powierzchnia próbki zmniejsza się a dolna wydłuża – co jest spowodowane występowaniem naprężeń ściskających w górnej części próbki oraz rozciągających w jej dolnej. Podczas zginania podpory były oddalone od siebie o 200 mm, a grubość i szerokość próbek mierzona na mufie wynosiła 27 mm.

3. Wyniki

Jak wspomniano powyżej, badania z wykorzystaniem kamery termowizyjnej przeprowadzono w celu analizy jakości połączeń wykonanych metodą zgrzewania polifuzyjnego w różnych temperaturach procesu. Wynikiem tego testu są termogramy i wykresy rozkładów temperatury. Przykładowo, na rysunku 1 przedstawiono wykresy

rozkładu temperatur zarejestrowanych podczas zgrzewania poli(propylenowych) rur przy zadanych temperaturach zgrzewarki. Kolorem czerwonym zaznaczono rozkład temperatury na trzpieniu grzewczym, niebieskim natomiast rozkład temperatury na tulei grzewczej. Analiza wyników otrzymanych podczas zgrzewania rury w temperaturze 200 °C (rys. 1a) pozwala stwierdzić, że wartość temperatury trzpienia grzewczego jest o około 15 °C niższa w porównaniu do wartości na tulei grzewczej, przy czym przez cały czas trwania procesu zgrzewania wartości temperatur utrzymywały się na podobnym poziomie. Dopiero po skończonym procesie wartości rejestrowane na trzpieniu grzewczym zaczęły gwałtownie spadać. W przypadku zgrzewania rur przy zadanej temperaturze wynoszącej 210 °C (rys. 1b) zaobserwować można, że maksymalna różnica temperatur nasad grzewczych wynosiła około 5 °C, przy czym temperatura tulei grzewczej utrzymywała się na niższym poziomie niż temperatura trzpienia grzewczego. Z kolei podczas zgrzewania przy zadanej temperaturze 220 °C (rys. 1c) różnica temperatur pomiędzy nasadami grzejnymi wynosiła 8 °C, obie temperatury zmniejszały swoją wartość, ale jej wartość na trzpieniu grzewczym była wyższa. Zauważyć można również chwilowy spadek wartości na krzywej przedstawiającej zmiany temperatury trzpienia grzejnego, co może być spowodowane przemieszczeniem termopary. Z kolei podczas zgrzewania rur w temperaturze 230 °C (rys. 1d) różnica wartości na trzpieniu i tulei grzewczej wynosiła 18 °C. Zaobserwować można, że wartości temperatur rejestrowane przez termopary nieznacznie, lecz stopniowo maleją.



Rysunek 1. Rozkład temperatur zarejestrowany przez termopary na trzpieniu i tulei grzewczej podczas zgrzewania rur przy zadanej temperaturze: 200 °C (a), 210 °C (b), 220 °C (c), 230 °C (d)

Źródło: opracowanie własne.

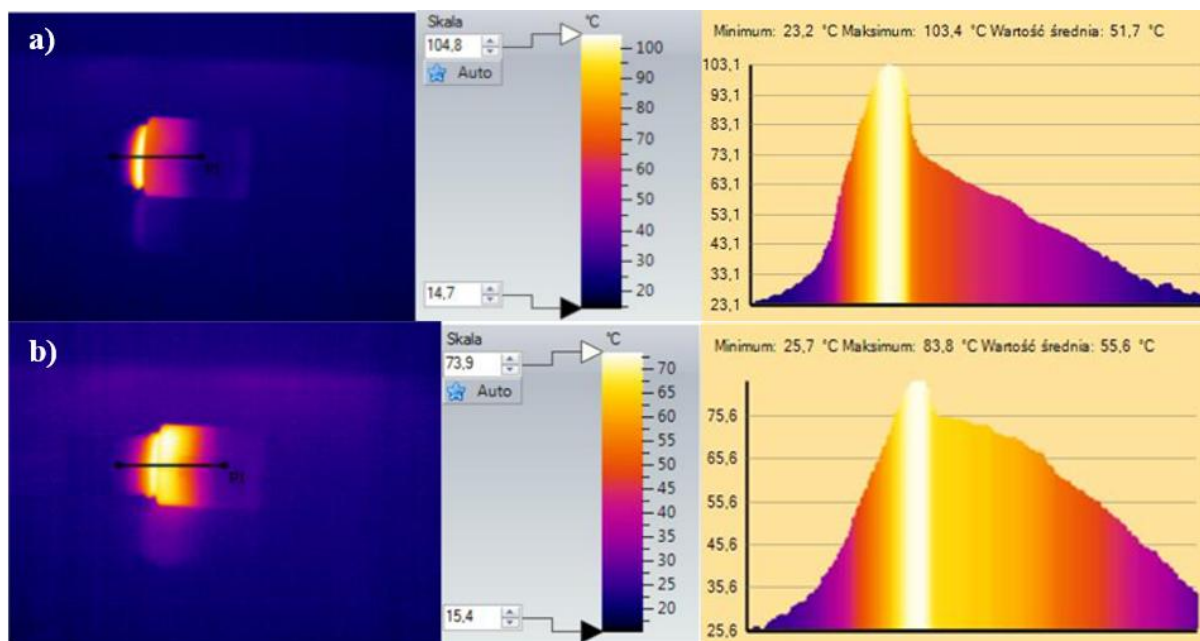
W kolejnym etapie tych badań z wykorzystaniem kamery termowizyjnej uzyskano termogramy obrazujące rozkłady temperatur na otrzymanych zgrzeinach przy różnych parametrach przetwórczych oraz zmiany tych temperatur podczas chłodzenia kształtek. Dla przykładu w tabeli 1 przedstawiono uśrednione wartości maksymalnych temperatur złączy po zgrzewaniu rur o średnicy $\varnothing 20$ w zadanych temperaturach.

Tabela 1. Średnie maksymalne wartości temperatury złącza po zgrzewaniu rur poli(propylenowych) przy zadanych temperaturach

Czas po zgrzewaniu, min	Maksymalna temperatura zgrzeiny w 200 °C, °C	Maksymalna temperatura zgrzeiny w 210 °C, °C	Maksymalna temperatura zgrzeiny w 220 °C, °C	Maksymalna temperatura zgrzeiny w 230 °C, °C
0	102	118	121,5	114,5
0,5	83	100,5	105	102,5
1	72	84,5	85	83,5
2	63,5	71	73,5	71,5
4	52,5	59	60,5	59,5
6	45	51	52,5	51,5
8	41,5	44,5	46,5	46
10	36,5	40,5	42,5	42,5
12	34	36,5	39	38
14	33	34,5	36	35,5
16	30,5	32	32	34,5

Źródło: opracowanie własne.

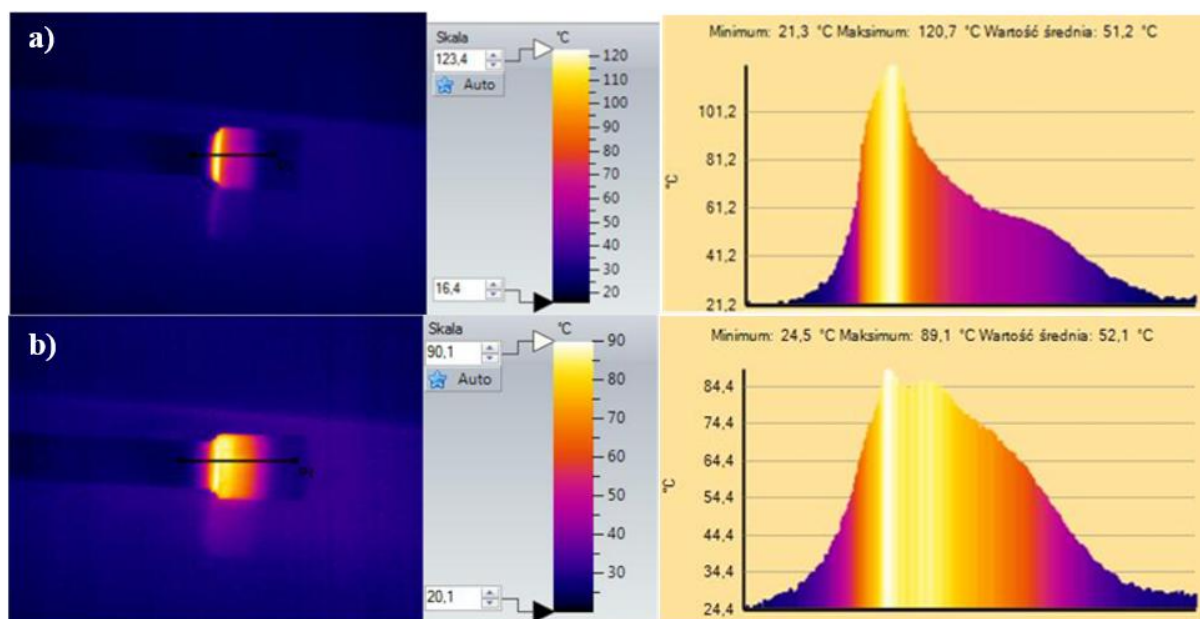
Temperatura uzyskanego połączenia bezpośrednio po zgrzewaniu rury w zadanej temperaturze 200 °C osiągnęła maksymalnie wartość ~103 °C. Podczas pierwszych 30 sekund spadła o 19 °C, a po kolejnej minucie średnio o 11 °C. Czas ochładzania próbek do temperatury 30 °C wynosił około 16 minut. Na rysunku 2a zauważyć można, że temperatura tworzywa w miejscu połączenia znacznie przewyższa temperatury pozostałych elementów. Z kolei dzięki otrzymanemu z kamery termowizyjnej profilowi temperatury zaobserwować można, że maksymalna wartość temperatury na złączu wynosiła 103,4 °C, natomiast w części mufy około 70 °C. Po upływie 30 sekund od procesu zgrzewania widać, że zgrzeina uległa szybkiemu ochłodzeniu a temperatura mufy nie zmieniła swojej wartości. Późniejsze obrazy termowizyjne (rys. 2b) pokazują, że rozkład temperatury stał się coraz bardziej równomierny w czasie, aż po 16 minutach temperatura powierzchni roboczej zrówna się z temperaturą otoczenia.



Rysunek 2. Termogram zgrzewanego połączenia i profil temperatury w zadanej temperaturze 200 °C tuż po zgrzewaniu (a) i po czasie 1 minuty (b)

Źródło: opracowanie własne.

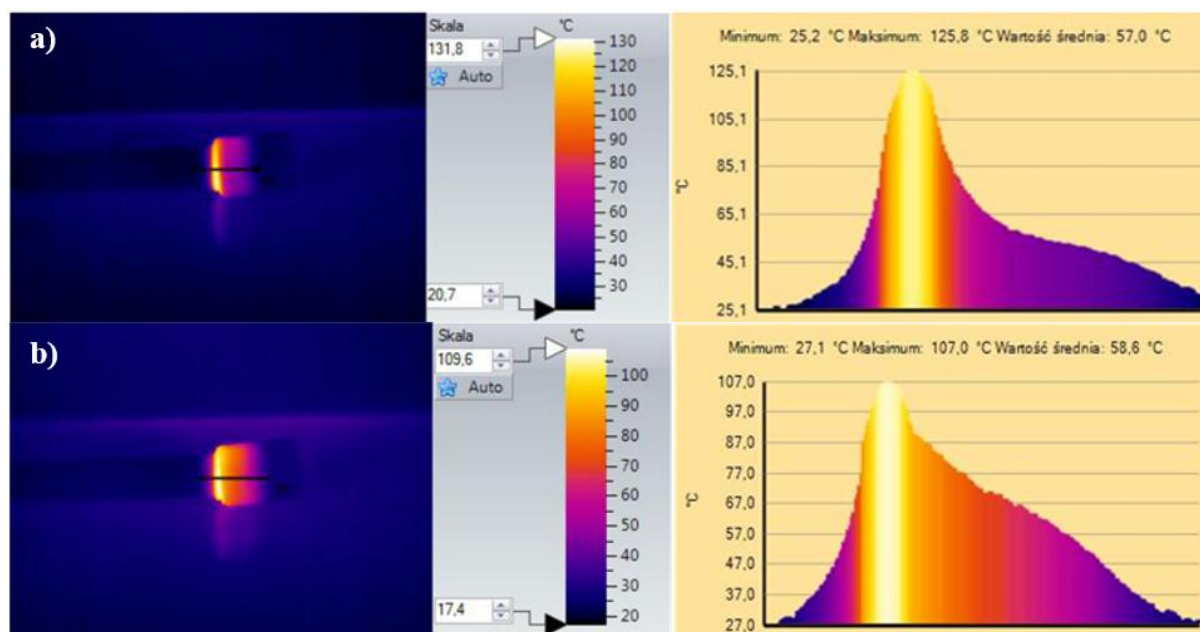
W przypadku zgrzewania rur w temperaturze 210 °C, temperatura zgrzeiny tuż po procesie wynosiła średnio 118 °C, po upływie 30 sekund natomiast spadła o około 20 °C, osiągając maksymalną wartość 89 °C po minucie. Z kolei po czasie 16 minut temperatura, do jakiej ochłodzono złącze wyniosła 32 °C. Analiza zdjęcia termowizyjnego wraz z profilem temperatury bezpośrednio po procesie zgrzewania (rys. 3a) pozwala stwierdzić, że podwyższone wartości temperatury dotyczą jedynie miejsc, które miały kontakt z powierzchniami nasad grzewczych. W tym przypadku maksymalna zarejestrowana przez kamerę termowizyjną wartość temperatury w tym przypadku wynosiła 120,7 °C. Kolejne termogramy (rys. 3b) prezentują sytuację, kiedy podwyższona temperatura wychodzi poza powierzchnię roboczą, a najwyższy zakres temperatur „przesuwa się” w stronę mufy, dorównując temperaturze złącza. Zaobserwować można również, że najwyższa wartość temperatury znajduje w górnej części roboczej mufy, co może być spowodowane przekazywaniem ciepła z dolnej części kształtki na podłoże. Analiza profili temperatury pozwala wykazać, że wraz z upływem czasu wartości temperatury zaczynają rozkładać się bardziej równomiernie na długości rury i mufy, by po upływie 16 minut osiągnąć wartość 32 °C.



Rysunek 3. Termogram zgrzewanego połączenia i profil temperatury w zadanej temperaturze 210 °C tuż po zgrzewaniu (a) i po czasie 1 minuty (b)

Źródło: opracowanie własne.

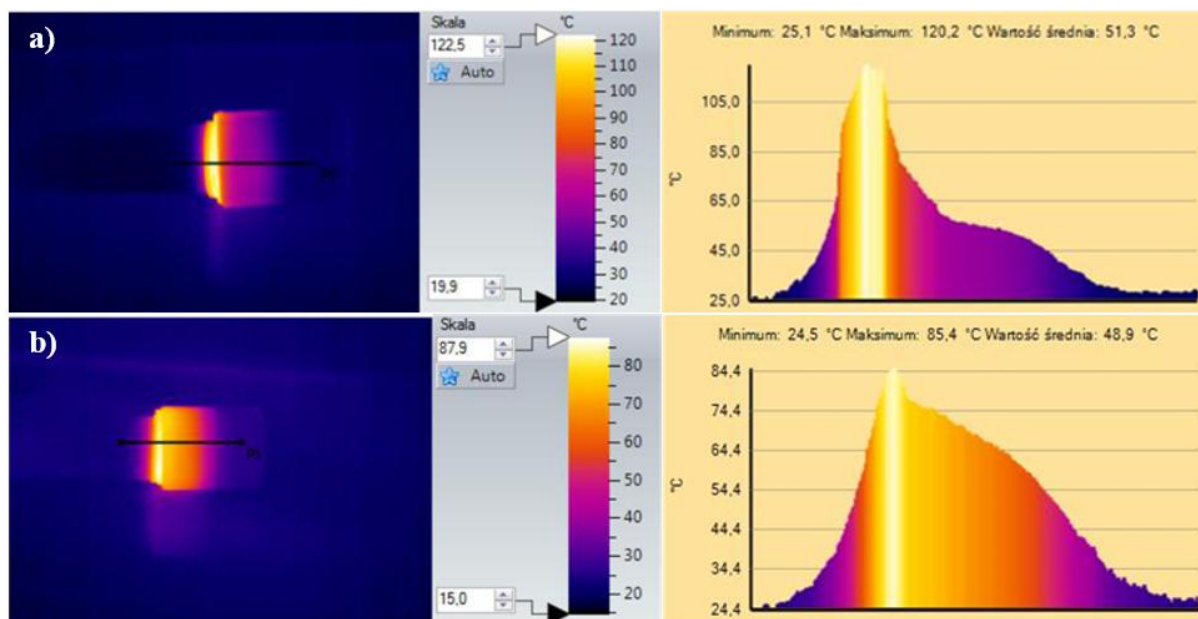
W czasie zgrzewania rur w temperaturze 220 °C, widać że bezpośrednio po procesie wartość temperatury wynosiła średnio 121,5 °C, by po czasie 30 sekund spaść o około 16 °C. Po kolejnych dwóch minutach temperatury połączeń zmniejszyły się o kolejne 30 °C. W tym przypadku chłodzenie do temperatury 32 °C również trwało ok. 16 minut. Zdjęcia wykonane kamerą termowizyjną bezpośrednio po procesie zgrzewania (rys. 4a) przedstawiają obraz, gdzie tuż po złączeniu elementów nagrzane są jedynie powierzchnie robocze, a temperatura maksymalna jest wyraźnie zaznaczona. Po czasie jednej minuty (rys. 4b) zaobserwować można, że poza największą wartością na połączeniu rury z mufą, nagrzaniu uległy również niewielkie odcinki elementów, które nie miały styku ze zgrzewarką. Kolejne minuty ukazują stopniowe wyrównywanie się wartości zakresu temperatur na powierzchni rury i kształtki, co jest spowodowane oddawaniem ciepła do powierzchni o niższych wartościach temperatur.



Rysunek 4. Termogram zgrzewanego połączenia i profil temperatury w zadanej temperaturze 220 °C tuż po zgrzewaniu (a) i po czasie 1 minuty (b)

Źródło: opracowanie własne.

Maksymalna temperatura przy zgrzewaniu rur w temperaturze 230 °C wyniosła średnio 114 °C, a 30 sekund po zgrzewaniu wartość ta spadła o 12 °C. Natomiast czas schładzania tworzywa do temperatury 32 °C był dłuższy niż w przypadku poprzednich prób i wyniósł 18 minut. Na termogramie bezpośrednio po procesie zgrzewania (rys. 5a) wyraźnie widoczne jest miejsce, w którym zgrzewana próbka osiąga swoje maksimum. Na profilu temperatury zauważyć można, że tworzywo jest nagrzane jedynie na powierzchni roboczej elementów. W kolejnych minutach (rys. 5b) zaobserwowano przemieszczanie się ciepła poza powierzchnie wcześniej stykające się ze zgrzewarką. Podobnie jak w przypadku zgrzewania w niższych temperaturach obszar o najwyższej temperaturze znajduje się w górnej części kształtki.



Rysunek 5. Termogram zgrzewanego połączenia i profil temperatury w zadanej temperaturze 230 °C tuż po zgrzewaniu (a) i po czasie 1 minuty (b)

Źródło: opracowanie własne.

Z kolei w tabeli 2 przedstawiono wyniki uzyskane podczas badań wytrzymałości na zginanie rur o średnicy $\varnothing 20$. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że największą wytrzymałością na zginanie charakteryzuje się złącze zgrzewane w zadanej temperaturze wynoszącej 220 °C, osiągając wartości maksymalne wynoszące 1990 N. Najmniejszą maksymalną siłą powodującą pęknięcie próbki natomiast charakteryzowały się komponenty zgrzewane w temperaturze 210 °C. Wraz ze wzrostem temperatury zgrzewania rur malała wartość wydłużenia przy zginaniu. Również moduł zginania, podobnie jak w przypadku maksymalnej siły powodującej pęknięcie próbki była największy przy temperaturze 220 °C (1340 MPa) a najmniejszy dla temperatury 210 °C i wynosił 590 MPa. Wyniki otrzymane podczas badania rur łączonych w niższych temperaturach pokazują, że zgrzeiny wykonane w tych temperaturach nie wykazują odpowiednich cech wytrzymałościowych. Na podstawie tych badań można określić, że temperaturą optymalną do wykonania dobrej jakości połączenia zgrzewanego jest temperatura 220 °C.

Tabela 2. Uśrednione wyniki badań wytrzymałości na zginanie rur zgrzewanych w różnych temperaturach

Średnica rury, mm	Temperatura zgrzewania, °C	Maksymalna siła powodująca pęknięcie próbki, F_{fm} , N	Moduł zginania, E_f , MPa
20	200	1960	1260
20	210	1940	590
20	220	1990	1340
20	230	1960	1300

Źródło: opracowanie własne.

4. Podsumowanie

Proces klejenia jest istotną częścią obróbki materiałów polimerowych, pozwalającym na tworzenie elementów o strukturze niemożliwej do uzyskania w sposób konwencjonalny. Zgrzewanie ciśnieniowe tego rodzaju materiału jest jedną z podstawowych metod ich łączenia. W procesie tym do elementu zgrzewanego polifuzyjnie doprowadzana jest energia cieplna, co skutkuje uplastycznieniem tego, który miał kontakt ze źródłem ciepła. To z kolei pozwala na połączenie z innym elementem poddanym temu samemu procesowi. Jednak w związku z rozwojem lepszych materiałów, m.in. kompozyty i doskonalenie metod przetwarzania, technologia ta jest również udoskonalana m.in. poprzez zastosowanie termowizji zarówno w ocenie samego procesu, jak i wytwarzanych komponentów oraz ich jakości.

W związku z powyższym przeprowadzono badania, których celem była analiza rozkładu temperatury rury poli(propylenowej) łączącej się z mufą metodą zgrzewania polifuzyjnego. Badania z wykorzystaniem kamery termowizyjnej pokazały, jak temperatura zgrzewania (w zakresie 200÷230 °C) wpływa na jakość uzyskanego połączenia oraz jak zmieniała się jego wartość w poszczególnych miejscach łączonych elementów w czasie. Analiza termograficzna wykazała, że bezpośrednio po zakończeniu procesu zgrzewania maksimum temperatury występuje w miejscach, w których badane elementy stykają się z powierzchniami roboczymi zgrzewarki. Ponadto zaobserwowano, że wyższe temperatury dotyczą górnej części tego komponentu, co było spowodowane przenikaniem ciepła z jego dolnej części do podłoża. Wraz z upływem czasu zauważono stopniowe wyrównywanie się wartości temperatur na powierzchni rury i mufy. Jednak w przypadku zgrzewania w temperaturze 230 °C proces chłodzenia elementu trwał o około 2 minuty dłużej niż w przypadku innych testów. Ogólnie badania te nie wykazały znaczącej zależności temperatury zgrzewania zadanej na maszynie i temperatury uzyskanej w miejscu zgrzeiny.

Dodatkowo kolejne badania wytrzymałości na zginanie połączenia zgrzewanego wykazały, że siła powodująca zerwanie ciągłości próbki, w temperaturach procesu 200 °C i 220 °C było wyższe niż przy 210 °C i 230 °C. Podobnie sytuacja wyglądała w przypadku uzyskanych wartości modułu sprężystości na zginanie. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że najwyższą wytrzymałością na zginanie (1990 N) i najwyższą wartością modułu sprężystości na zginanie (1340 MPa) charakteryzuje się zgrzeina w temperaturze 220 °C, natomiast połączenia wykonane w niższych temperaturach nie wykazują odpowiednich właściwości wytrzymałościowych. W związku z tym stwierdzono, że optymalna temperatura dla dobrej jakości złącza zgrzewanego wynosi 220 °C.

Podsumowując, na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zgrzewanie oporowe elementów polipropylenowych w temperaturze 220 °C i 230 °C daje optymalne rezultaty zarówno ze względu na właściwości termiczne, jak i mechaniczne uzyskanego połączenia. Niższe temperatury procesu nie spełniają wystarczająco dobrze zadań podczas łączenia materiałów polimerowych.

Bibliografia:

1. Du B., Chen L., Liu H., He Q., Qin W., Li W. (2020). Resistance welding of glass fiber reinforced thermoplastic composite: Experimental investigation and process parameter optimization. Chinese Journal of Aeronautics, (w druku).

2. Fabijański M., Han G. (2020). Polymers welding methods including biodegradable materials. *Welding Technology Review*, 92(2), p. 41-49.
3. Fabijański M. (2018). Łączenie tworzyw. W: Wilczyński K. i in.. (red.), *Przetwórstwo tworzyw polimerowych*. (s. 262-292). Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
4. Fidali M., Timofiejczuk A. (2009). Assessment of welded joints quality by means of analysis of their thermovision images recorded during welding process. *Diagnostyka*, 1(49), p. 49-55.
5. Humienny R., Postawa P., Stachowiak T. (2016). Deformacje postaciowe wyprasek spowodowane nierównomiernym chłodzeniem formy. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle. Dodatek Systemy Chłodzenia*, 6, s. 20-22.
6. Humienny R., Postawa P. (2019). Przepływ tworzywa przy zróżnicowanym polu temperatury gniazda formy wtryskowej. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle. Dodatek Systemy Chłodzenia*, 8, s. 8-11.
7. Jasiulek P. (2014). Łączenie tworzyw sztucznych metodami spawania, zgrzewania, klejenia i laminowania. Krosno: Wydawnictwo KaBe.
8. Kerstens N.F.H., Richardson I.M. (2009). Heat distribution in resistance upset butt welding. *Journal of Materials Processing Technolog*, 209 (5), p. 2715-2722.
9. Modrzejewska A., Parafiniuk M. (2018). Zastosowanie termografii w medycynie – przegląd literatury. *Pomeranian Journal of Life Sciences*, 64(3), s. 29-32.
10. Rai M., Maity T., Yadav R.K. (2017). Thermal imaging system and its real time applications: a survey. *Journal of Engineering Technology*, 6(2), p. 290-303.
11. Rojek M., Stabik J., Muzia G. (2010). Thermography in plastics welding processes assessment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 41(1-2), p. 40-47.
12. Rydzkowski, I. Michalska-Požoga (2015). Rozwój technik łączenia materiałów – spawanie tworzyw polimerowych. *Przegląd Spawalnictwa*, 87(11), s. 18-21.
13. Szajewska A., Rybiński J. (2017). History of the application of thermovision in the fire protection system in Poland. *Measurement Automation Monitoring*, 63(4), p. 124-127.
14. Toporowski K., Piwowarczyk T., Ambroziak A. (2018). Wpływ parametrów trymowania (usuwania wypłytki) na wybrane właściwości złączy zgrzewanych tarciovo. *Przegląd Spawalnictwa*, 90(8), s. 47-53.
15. Vollmer M., Mollmann K.P. (red.) (2018). *Infrared Thermal Imaging: Fundamentals, Research and Applications*. Weinheim: Wiley.
16. Wróblewska A. (2017). Funkcjonalność zgrzewarek jako jeden z czynników decydujących o jakości połączeń zgrzewanych rur i kształtek z polietylenu. *NAFTA-GAZ*, 73(12), s. 953-957.
17. PN-EN 16714-1:2016-11: Badania nieniszczące -- Badania termograficzne -- Część 1: Zasady ogólne.
18. PN-EN 16714-2:2016-11: Badania nieniszczące -- Badania termograficzne -- Część 2: Wyposażenie.
19. PN-EN ISO 178:2019-06: Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości przy zginaniu.

2. NOWOCZESNE METODY UTRWALANIA ŻYWNOŚCI

Agnieszka Marszałek

Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie

Wydział Towaroznawstwa i Zarządzania Produktem

ul. Rakowicka 27, 31-510 Kraków

Email: agnieszkaamarszalek@gmail.com

1. Wstęp

Konieczność konserwowania żywności jest bez wątpienia skutkiem rozwoju cywilizacji, a także wzrostu liczby mieszkańców planety, którzy muszą zaspakajać codzienne potrzeby związane z odżywianiem. Odmienne warunki agroklimatyczne, występujące w różnych częściach świata, gwałtownie rosnące zaludnienie miast, które oddalone są od centrów produkcji rolnej, jak również zwykle krótkotrwałe terminy zbiorów powodują, że dostarczenie społeczeństwom świeżej, zdrowej żywności, a także jej dostatecznej ilości zaczyna stanowić poważny problem. Straty żywności, które wynikają z jej nieodpowiedniego przechowywania, jak również konieczności jej transportu są w skali światowej oceniane na ponad 30%. Należy nadmienić, iż dzieje się tak pomimo wykorzystywania różnych metod konserwacji, które dają szansę przedłużenia okresu jej przechowywania, a także bezpiecznego spożywania (Molenda 2007).

Wśród tradycyjnych technik konserwacji żywności wyróżnić można metody: biologiczne, chemiczne oraz fizyczne. Istnieją także metody, będące kombinacją wymienionych wcześniej, łączące działanie kilku czynników. Za przykład posłużyć może wędzenie, w przypadku którego oprócz elementów fizycznych, jakimi są: temperatura oraz spadek zawartości wody, oddziałują również substancje chemiczne, czyli składniki dymu. Metodą utrwalania żywności jest też zastosowanie odpowiedniego opakowania (pakowanie hermetyczne, aseptyczne). W takim przypadku powietrze, znajdujące się w opakowaniu zastępuje się gazami obojętnymi chemicznie (Helbin 2016).

Należy nadmienić, iż konwencjonalne metody konserwacji żywności nierzadko przyczyniają się do różnych niekorzystnych zmian w produktach spożywczych. Ponadto wzrasta świadomość społeczeństwa na temat związku odżywiania z jakością zdrowia i życia. Utwierdza się przekonanie, że żywność wysoko przetworzona niekorzystnie wpływa na organizm ludzki, a efekty jej spożywania mogą się ujawnić dopiero w przyszłych pokoleniach. W związku z tym konsumenci coraz częściej preferują żywność, która jest w jak najmniejszym stopniu przetworzona. Ponadto skłaniają się do żywności, posiadającej długi okres trwałości i równocześnie takiej, którą łatwo oraz w krótkim czasie można przygotować do spożycia. Wychodząc naprzeciw rosnącym oczekiwaniom konsumentów opracowano szereg nowoczesnych metod utrwalania żywności, które gwarantują wymagane przepisami standardy bezpieczeństwa. Destruktorami drobnoustrojów w tych technikach są m. in.: pulsujące pole elektryczne, ultradźwięki, wysokie ciśnienie hydrostatyczne oraz promieniowanie jonizujące (Molenda 2007).

W niniejszym artykule omówione zostaną wybrane niekonwencjonalne metody konserwacji żywności.

2. Pulsujące pole elektryczne (PEF)

Pulsujące pole elektryczne (ang. *pulsed electric fields* - PEF) stanowi niekonwencjonalną metodę konserwacji produktów spożywczych, opierającą się na zdolności PEF do przebijania błon komórkowych mikroorganizmów, prowadząc tym samym do ich inaktywacji. Jest to technika nietermicznego utrwalania żywności, która gwarantuje otrzymanie produktów charakteryzujących się wyższą, w porównaniu z termicznym utrwalaniem, zawartością składników odżywczych oraz fitozwiązków (Molenda 2007; Syed i in. 2017; Skowron i Wantuch 2020).

Istnieje wiele teorii tłumaczących zmiany, które zachodzą w błonie komórkowej pod wpływem pulsacyjnego pola elektrycznego. Jednak najszerzej akceptowanym i najbardziej popularnym wyjaśnieniem tego mechanizmu jest elektroporacja (Wiktor i Witrowa-Rajchert 2012). Jest to proces poddawania materiału biologicznego krótkim impulsom wysokiego napięcia (tj. od 10 do 80 kV/cm). Dzięki temu zwiększa się przepuszczalność błon komórkowych w wyniku powstawania w nich otworów. Warto dodać, że prąd elektryczny o takim napięciu przepływa przez produkt jedynie przez kilka mikro- bądź milisekund. Obecność porów daje możliwość swobodnego transferu przez błonę różnych składników do wnętrza komórki (np. jonów, cząstek lub bardziej złożonych związków) (Drózd i in. 2013; Nowicka i in. 2014; Skowron i Wantuch 2020). Po umieszczeniu komórki biologicznej w obszarze działania pola elektrycznego, znajdujące się wewnątrz oraz na zewnątrz komórki jony będą się poruszać zgodnie z kierunkiem, oddziałującego pola elektrycznego. Prowadzi to do nagromadzenia się po obu stronach błony komórkowej wolnych, przeciwnie naładowanych, ładunków elektrycznych. Te ostatnie mogą wzajemnie na siebie oddziaływać, co prowadzi do lokalnych przyrostów ciśnienia, a w konsekwencji powoduje zmianę grubości błony komórkowej, aż do jej przzerwania (Wiktor i Witrowa-Rajchert 2012). Warto również dodać, że zależnie od zastosowanych parametrów, tj. liczby impulsów oraz czasu ich trwania, natężenia pola elektrycznego, rodzaju sygnału, a także właściwości materiału poddawanego działaniu pola, elektroporacja będzie mieć charakter nieodwracalny lub odwracalny. Jeśli chodzi o natężenie zewnętrznego pola elektrycznego, które jest niezbędne do wywołania zakłócenia błony komórkowej, to jest ono określane na podstawie wielkości oraz kształtu mikroorganizmów. Pulsujące pole elektryczne w zależności od wymienionych parametrów daje możliwość oddziaływania na zachowanie wartości odżywczych żywności, a także na procesy przetwórstwa produktów spożywczych (Skowron i Wantuch 2020). Elektroporacja nieodwracalna zachodzi wówczas, gdy w wyniku działania pola elektrycznego, naturalny potencjał membranowy komórki przekroczy krytyczną wartość, która wynosi zazwyczaj około 1V. Ciągłość błony komórkowej zostaje przzerwana, w wyniku czego komórka traci zdolność do przeprowadzania normalnych funkcji. Uszkodzona błona komórkowa jest bardziej przepuszczalna, co umożliwia wyrównanie ciśnienia osmotycznego pomiędzy zawartością komórki a środowiskiem zewnętrznym. Może to powodować jej pęcznienie i potencjalnie zniszczenie struktury komórkowej (Wiktor i Witrowa-Rajchert 2012). Warto dodać, iż elektroporacja nieodwracalna może być wykorzystywana np. w procesie zimnej pasteryzacji. Natomiast elektroporacja odwracalna ułatwia procesy suszenia (przyspiesza usuwanie wody), zamrażanie, tłoczenie czy ekstrakcję (Skowron i Wantuch 2020).

Utrwalanie żywności za pomocą metody PEF jest technologią zdecydowanie lepszą niż konwencjonalna obróbka termiczna produktów spożywczych, gdyż zapewnia zachowanie

cech sensorycznych oraz fizycznych produktów, z równoczesną inaktywacją zanieczyszczeń biologicznych. Jednak niezupełnie nadaje się ona do utrwalania owoców oraz warzyw. Wynika to z faktu, iż stres wywołany chwilowymi zmianami w czasie osiągania potencjału membranowego powodować może utratę turgoru, a także wzrostu możliwości ekstrakcji wartościowych składników z komórek (Nowicka i in. 2014).

3. Ultradźwięki

Coraz większe zastosowanie w przemyśle spożywczym mają tzw. ultradźwięki (sonifikacja), czyli fale akustyczne o częstotliwości przekraczającej 20 kHz. Znajdują one zastosowanie m.in. w procesach utrwalania i przetwarzania żywności oraz w przetwórstwie mleczarskim w celu rozdrabniania cząstek fazy rozproszonej zawiesin i emulsji. W technologii żywności stosuje się głównie fale ultradźwiękowe o małej częstotliwości 20-100 kHz oraz wysokiej mocy, w celu wywołania zjawiska kawitacji, wpływającego na fizykochemiczne i biochemiczne właściwości produktu, zwłaszcza na rozpad struktur komórkowych (Nowicka i in. 2014). Zjawisko kawitacji jest efektem implozji pęcherzyków gazu, która spowodowana jest gwałtownymi zmianami temperatury - nawet do 5500 °C, a także ciśnienia - do 50 MPa. Siły mechaniczne, które powstają w miejscu zetknięcia się pęcherzyków kawitacyjnych, jak również fala, tworząca się po ich implozji stanowią zasadnicze czynniki odpowiedzialne za uszkodzenie komórek. Fale akustyczne mogą uszkadzać błonę komórkową nieodwracalnie i wówczas zjawisko to nosi nazwę letalnej sonoporacji bądź też powodować w strukturze błony odwracalne powstawanie porów - proces ten zwany jest odwracalną sonoporacją. Najtrudniej inaktywacji ulegają spory, natomiast najłatwiej komórki bakterii. Jeśli chodzi o pośrednią odporność, to wykazują ją drożdże, przy czym o ich inaktywacji za pomocą fal ultradźwiękowych wiadomo niewiele (Kapturowska i in. 2011). Destrukcja błon i ścian komórkowych przyczynia się do niszczenia mikroorganizmów, ale często powoduje również łatwiejsze uwalnianie do środowiska zawartości komórki. Z tego powodu metoda ta nie nadaje się do obróbki surowców pochodzenia roślinnego. Może jednak być efektywna w procesach utrwalania mleka, sosów, soków i mięsa. Szczególnie dobre efekty unicestwiania drobnoustrojów obserwuje się z połączenia sonifikacji ultradźwiękowej wraz z właściwie dobranym, wysokim ciśnieniem (manosonifikacją) (Nowicka i in. 2014).

Jak pisze Kucharyk i in. (2019) ultradźwięki kojarzyć się mogą z czymś niebezpiecznym bądź groźnym dla zdrowia człowieka. Natomiast w praktyce okazuje się, iż dzięki ich odpowiedniemu zastosowaniu można korzystnie wpłynąć na zawartość substancji bioaktywnych, które są bardzo cenne z żywieniowego punktu widzenia. Polepszenie czystości mikrobiologicznej produktów spożywczych jest ważne dla zdrowia konsumentów, gdyż zmniejsza ryzyko wystąpienia chorób układu pokarmowego. Warto dodać, iż wykorzystanie ultradźwięków w przetwórstwie żywności ma na celu przede wszystkim poprawę wydajności procesów technologicznych, jak również zredukowanie czasu oraz kosztów produkcji. Ponadto rozwiązanie takie nie wymaga także dużych nakładów energii.

4. Wysokie ciśnienie hydrostatyczne

Zastosowanie wysokich ciśnień to nowatorska metoda nietermicznego utrwalania żywności, w której niszczenie mikroorganizmów odbywa się z wykorzystaniem wysokiego

ciśnienia hydrostatycznego, nazywanego *High Hydrostatic Pressure* (HHP) (Szczepańska i in. 2017). Mechanizm destrukcji drobnoustrojów polega na tym, iż pod wpływem oddziaływania wysokiego ciśnienia zakłócone zostają funkcje komórkowe żywych organizmów. Zachodzą wówczas niekorzystne zmiany biochemiczne, co prowadzi do nieodwracalnych zmian w błonie komórkowej oraz w błonie form przetrwalnikowych (Kucharyk i in. 2019). Stopień inaktywacji mikroorganizmów zależy od: rodzaju i fazy wzrostu drobnoustrojów, parametrów procesu (tj. wysokości ciśnienia, temperatury oraz czasu), pH, a także składników żywności. Jeśli chodzi o wegetatywne formy drobnoustrojów, to charakteryzują się one większą wrażliwością na działanie wysokiego ciśnienia, z kolei przetrwalniki zniszczyć można jedynie na etapie kiełkowania bądź też wykorzystując bardzo wysokie ciśnienie, przekraczające 800 MPa oraz ewentualnie podwyższoną temperaturę (Pietrzak i in. 2011).

Podczas wysokociśnieniowego utrwalania żywności produkt spożywczy zostaje umieszczony w komorze ciśnieniowej, gdzie jest on poddawany, przez kilka minut, ciśnieniu hydrostatycznemu rzędu 100-1000 MPa. Pod wpływem ciśnienia zmniejszeniu ulega objętość molowa produktu, co jest odwracalnym procesem. Wysokie ciśnienie działa na duże cząstki tj. polisacharydy, enzymy i białka, gdyż ich objętość molowa maleje łatwiej. Natomiast mniejsze cząstki, tj. substancje smakowe, aminokwasy czy witaminy zostają nienaruszone. Dzięki temu powstaje sterylny produkt bez potrzeby wykorzystania promieniowania, środków konserwujących czy wysokich temperatur. W wyniku utrwalania wysokociśnieniowego, poza likwidowaniem zagrożeń biologicznych, może dochodzić do inaktywacji enzymów. Nie dochodzi jednak do powstawania substancji toksycznych (Nowicka i in. 2014).

Technika HHP, która jest alternatywą dla obróbki termicznej, umożliwia przedłużenie okresu trwałości produktów spożywczych, bez wywierania niekorzystnego wpływu na ich wartość odżywczą lub jedynie nieznacznie ją zmniejszając (Pietrzak i in. 2011; Nowicka i in. 2014; Makala 2019). Utrwalana metodą HHP żywność zachowuje dłużej świeżość, a także cechy prozdrowotne. Ma to istotne znaczenie w transporcie żywności, które nierzadko trwa wiele dni. Technologia wysokich ciśnień może być z powodzeniem wykorzystywana do redukcji zawartości soli w surowcach oraz przetworach. Fakt ten jest szczególnie istotny, biorąc pod uwagę produkty mięsne, które znajdują się na wysokim miejscu z uwagi na udział spożycia sodu w diecie. Istotnym kierunkiem rozwoju utrwalania żywności za pomocą obróbki wysokociśnieniowej jest wykorzystanie techniki do surowych produktów mięsnych. Nierzadko zastosowanie metody termicznej w przypadku tych produktów jest niewygodne bądź mogłoby spowodować pogorszenie cech organoleptycznych (Kucharyk i in. 2019). Metoda HPP wykazuje wysoką skuteczność eliminacji z mięsa oraz jego produktów bakterii z rodzaju: *Campylobacter jejuni*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella*, a także *Aeromonas hydrophila* (Pietrzak i in. 2011). Wysokie ciśnienie hydrostatyczne jest skuteczną metodą odkażania szerokiego asortymentu surowców oraz przetworów mięsnych znajdujących się w opakowaniach wytworzonych z folii wielowarstwowej (Pietrzak i in. 2007, Romanek i Opiela 2013).

5. Radiacyjne utrwalanie żywności

Utrwalanie żywności za pomocą promieniowania jonizującego jest zaliczane do „technologii dużych możliwości” i stanowi alternatywę dla konwencjonalnych,

wysokotemperaturowych technik utrwalania (Dzwolak 2010). W żywności charakteryzującej się niskim stopniem przetworzenia wykorzystuje się głównie średnie dawki promieniowania (1-10 kGy). Zastosowanie ich powoduje znaczną redukcję liczby mikroorganizmów, hamuje proces rozmnażania oraz przyspiesza proces obumierania pozostałych przy życiu komórek. Średnie dawki promieniowania zmniejszają albo w pełni eliminują możliwość zatrucia pokarmowych, wywołanych patogenami: *Staphylococcus* i *Salmonella*, jak również przyczyniają się do minimalizacji produkcji toksyn. Oprócz skutecznej eliminacji mikroorganizmów, radiacyjne utrwalanie żywności może przedłużać jej trwałość poprzez spowolnienie dojrzewania oraz zahamowanie procesów kiełkowania. W niektórych produktach istnieje możliwość eliminacji szkodników płodów rolnych oraz usunięcie pozostałości substancji chemicznych (Nowicka i in. 2014).

W trakcie procesu radiacyjnego utrwalania żywności, artykuł spożywczy dostarczany jest za pomocą specjalnego systemu transportującego do komory radiacyjnej. Ta ostatnia jest pewnego rodzaju bunkrem, który ma na celu ochronę pracowników, a także środowiska przed napromienianiem. Tunelowy, zautomatyzowany system transportujący zapewnia swobodny dostęp do produktu spożywczego, równocześnie zapobiegając przenikaniu promieniowania. Po zakończeniu radiacji żywności akcelerator zostaje wyłączony. Z kolei w przypadku izotopowego źródła rama z radioizotopem umieszczona musi zostać w tzw. bezpiecznej pozycji, oznaczającej najczęściej zanurzenie w głębokim basenie z wodą (Jędrzejczyk i in. 2010).

Jako zaletę utrwalania radiacyjnego zalicza się fakt, iż żywność może być poddana procesowi w opakowaniach, co skutecznie przeciwdziała jej wtórnemu zanieczyszczeniu. Żywność utrwalana metodą radiacyjną nie jest radioaktywna ani toksyczna, jednak wraz ze wzrostem dawki promieniowania dochodzi do nasilenia zmian wybranych składników odżywczych. Pod wpływem promieniowania jonizującego może dochodzić do pewnych ubytków białek i witamin, zwłaszcza wrażliwych na napromienianie oraz mogą się tworzyć wolne rodniki. Warto jednak dodać, że jest to zależne również od rodzaju środka spożywczego, opakowania czy warunków napromieniania (np. temperatury, dostępu tlenu, zawartości wody), a także okresu przechowywania żywności po napromienieniu (Dzwolak 2010; Nowicka i in. 2014).

6. Podsumowanie

Żywność jest źródłem wielu składników odżywczych, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Z tych samych składników pokarmowych korzystają także mikroorganizmy. Zanieczyszczenie pożywienia drobnoustrojami chorobotwórczymi, powodującymi zatrucia pokarmowe zagraża zdrowiu, a niekiedy nawet życiu człowieka. Do najczęstszych patogenów, znajdujących się w żywności zalicza się bakterie, wirusy, grzyby, jak również toksyny, które produkowane są przez niektóre rodzaje bakterii i pleśni. W związku z tym, by móc przechowywać przez dłuższy okres w niezmiennym stanie żywność, niezbędne jest jej konserwowanie. Powszechnie wykorzystywane konwencjonalne metody utrwalania żywności (np. suszenie, mrożenie), gwarantują bezpieczeństwo spożycia, jak również wydłużenie trwałości produktu spożywczego. Jednakże równocześnie przyczyniają się do niekorzystnych zmian w składzie produktów spożywczych. Zazwyczaj dochodzi do zmniejszenia wartości odżywczej oraz

pogorszenia jakości sensorycznej w skutek oddziaływania temperatury na składniki termowrażliwe, bądź denaturacji białka.

Aktualnie wśród obiecujących technik utrwalania produktów spożywczych wymienić należy: ultradźwięki, wysokie ciśnienie hydrostatyczne, pulsacyjne pole elektryczne, czy promieniowanie jonizujące. Wymienione metody umożliwiają uzyskanie produktów charakteryzujących się długim terminem przydatności, a także bezpiecznych dla zdrowia oraz bez konserwantów. Wymienione procesy nietermiczne w ostatnich latach zyskały na znaczeniu z uwagi na wzrost popytu na produkty spożywcze o wysokiej wartości odżywczej, a także właściwościach zbliżonych do tych, które mają świeże wyroby.

Bibliografia:

1. Molenda J. (2007). Wybrane niekonwencjonalne metody utrwalania żywności. *Medycyna Weterynaryjna*, 63 (9), s. 1016-1020.
2. Wiktor A., Witrowa-Rajchert D. (2012). Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego do wspomagania procesów usuwania wody z tkanek roślinnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (81), s. 22 – 32.
3. Helbin J. (2016). Metody konserwowania żywności. Substancje obce nieodżywcze w produktach spożywczych należące do grupy celowo dodanych, [w:] *Antyodżywcze i antyzdrowotne aspekty żywienia człowieka*, Kolarzyk E. (red.), Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.
4. Skowron M., Wantuch A. (2020). Nowe technologie utrwalania żywności - badania modelowe. *Przegląd Elektrotechniczny*, 96, nr 2, doi:10.15199/48.2020.02.30.
5. Nowicka P., Wojdyło A., Oszmiański J. (2014). Zagrożenia powstające w żywności minimalnie przetworzonej i skuteczne metody ich eliminacji. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (93), s. 5 – 18.
6. Syed Q.A., Ishaq A., Rahman U.U., Aslam S., Shukat R. (2017). Pulsed electric field technology in food preservation: a review. *Journal of Nutritional Health & Food Engineering*, vol. 6, p. 168-172.
7. Drózd T., Oziembłowski M., Wrona P. (2013). Oddziaływanie Pulsacyjnych Pól Elektrycznych (PEF) na mikroorganizmy w kontekście technologii żywności. *Przegląd Elektrotechniczny*, r. 89 nr 12, s. 222-225.
8. Jędrzejczyk H., Hoffmann M., Świętochowska E. (2010). Metoda radiacyjna w utrwalaniu żywności. Część I. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* nr 2, s. 98-102.
9. Kucharyk S., Rudy M., Gil M., Stanisławczyk R., Mroczek K. (2019). Niekonwencjonalne metody utrwalania produktów mięsnych oraz ich wpływ na zdrowie człowieka i środowisko. *Polish Journal For Sustainable Development*. 23 (2), s. 54-62.
10. Kapturowska A., Stolarzewicz I., Chmielewska I., Białecka-Florjańczyk E. (2011). Ultradźwięki - narzędzie do inaktywacji komórek drożdży oraz izolacji białek wewnątrzkomórkowych, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (77), s. 160 – 171.
11. Szczepańska J., Marszałek K., Skapska S. (2017) Zastosowanie wysokich ciśnień do utrwalania soków NFC. *Przemysł Fermentacyjny I Owocowo-Warzywny* 1(11-12):50-54, doi:10.15199/64.2017.11-12.3.
12. Pietrzak D., Mroczek J., Skupiński S., Hać-Szymańczuk E., Fonberg-Broczek M. (2007). Wpływ wysokiego ciśnienia hydrostatycznego, na jakość zapiekanych pasztetów

- z udziałem mięsa drobiowego odzyskanego mechanicznie. *Medycyna Weterynaryjna*. 63, s. 870 - 873.
13. Pietrzak D., Trejda E., Ziarno M. (2011). Wpływ wysokiego ciśnienia na wybrane właściwości oraz trwałość kotlecików z mięsa drobiowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1 (74), s. 68 - 78.
 14. Romanek J., Opiela J. (2013). Zastosowanie wysokiego ciśnienia hydrostatycznego (HHP) w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz medycynie. *Wiadomości Zootechniczne*. R. LIII (4), s. 34-40.
 15. Dzwolak W. (2010). Radiacyjna obróbka żywności. *Przemysł Spożywczy*. 64 (4), s. 24-25.

3. PRZEGLĄD WSPÓŁCZESNYCH ROZWIĄZAŃ TECHNOLOGII WYKORZYSTUJĄCYCH ZGAZOWANIE PALIW

Mathias Romańczyk

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Katedra Maszyn Ciepłych

al. Armii Krajowej 21; 42-201 Częstochowa

Promotor: Prof. dr hab. inż. Witold Elsner

Email: mathias@imc.pcz.czyst.pl

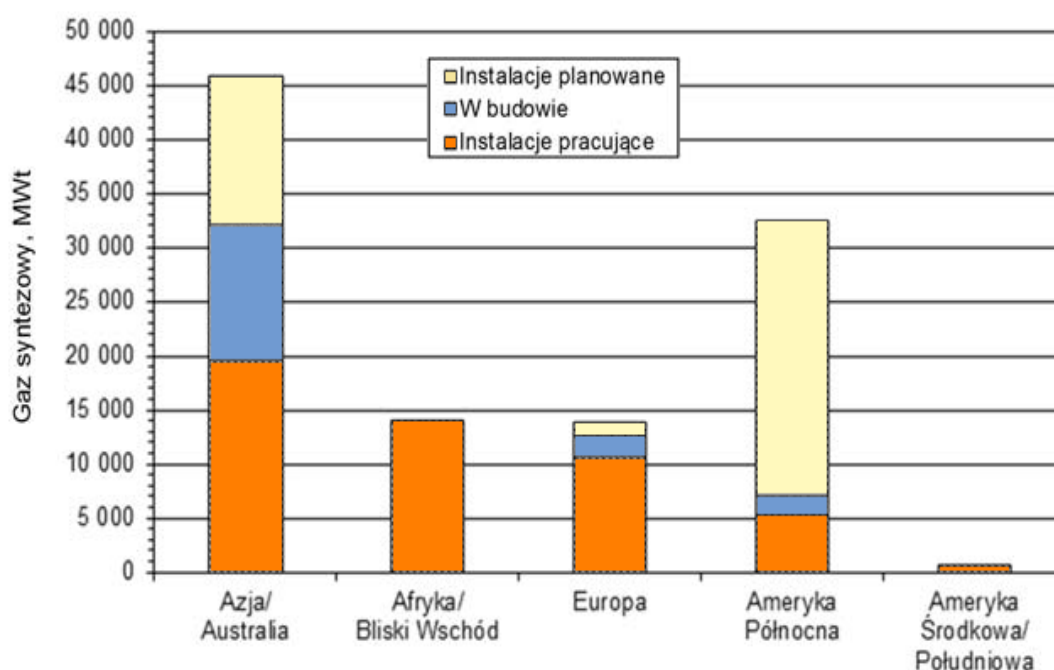
1. Wstęp

Atrakcyjność technologii wykorzystujących zgazowanie paliw wynika z bardzo wiele zalet, do których należy przede wszystkim wysoka efektywność procesu jak również możliwość wielokierunkowego wykorzystania powstałego gazu, albo do produkcji energii elektrycznej, albo w syntezie chemicznej do pozyskiwania żądanych związków chemicznych. Również do zalet należy zaliczyć relatywnie znikomy negatywny wpływ na środowisko naturalne. Najistotniejszą zaletą procesu natomiast jest możliwość usuwania dwutlenku węgla [CO₂] z gazu przed procesem spalania. Umożliwia to osiągnięcie wysokich sprawności separacji z zanieczyszczeń przy relatywnie niskich kosztach. Również niskie zużycie wody, czyni tą technologię tak atrakcyjną. W przypadku technologii IGCC zużycie wody jest o 40[%] niższe niż dla elektrowni na parametry nadkrytyczne [1].

Technologia IGCC (ang. integrated gasification combined cycle) to technologia bloku gazowo-parowego ze zintegrowanym procesem zgazowania paliwa. Charakteryzuje się ona tym, że posiada znacznie wyższą sprawność przetwarzania energii [kJ] zawartej w paliwie na elektryczność, niż obecnie pracujące instalacje energetyczne zwane konwencjonalnymi. W elektrowniach pyłowych obecnie pracujących sprawności te wynoszą średnio od 25 do 35[%]. Również dotyczy to polskich elektrowni węglowych, których większość pochodzi z lat 50 oraz 60 XX wieku. Ich sprawność przeciętnie wynosi 30[%], więc tracone jest około 70[%] energii jaką można by było uzyskać jeżeli możliwe byłoby uzyskanie 100[%] sprawności całego procesu przetwarzania energii zawartej w paliwie na elektryczność. Niestety jest to proces niemożliwy. Współczesne elektrownie, dysponujące zaawansowanymi technologicznie turbinami, które zasilane są gazem ziemnym pozwalają osiągać sprawności sięgające maksymalnie 60[%]. Zbliżoną co do tej wartości sprawność rzędu 50 do 55[%] mogą osiągać elektrownie oparte o technologię zgazowania węgla, tak jak ma to miejsce w przypadku technologii IGCC. Jednakże lepszych sprawności jak na razie nie ma się co spodziewać przy wytwarzaniu energii tylko jednej postaci tzn. energii elektrycznej lub ciepła. Inaczej sprawa wygląda w przypadku zastosowania tzw. Kogeneracji. Pozwala to znacznie zwiększyć sprawność całego procesu. Kogeneracja, jest to proces równoczesnego wytwarzania energii elektrycznej oraz ciepła. W Kogeneracji pracują w dzisiejszych czasach typowo elektro – ciepłownie [9]. Łączą w sobie funkcje dwóch obiektów, po pierwsze elektrowni wytwarzającej prąd elektryczny dla systemu elektroenergetycznego oraz po drugie ciepłowni, która wykorzystuje ciepło powstałe w procesie wytwarzania prądu elektrycznego

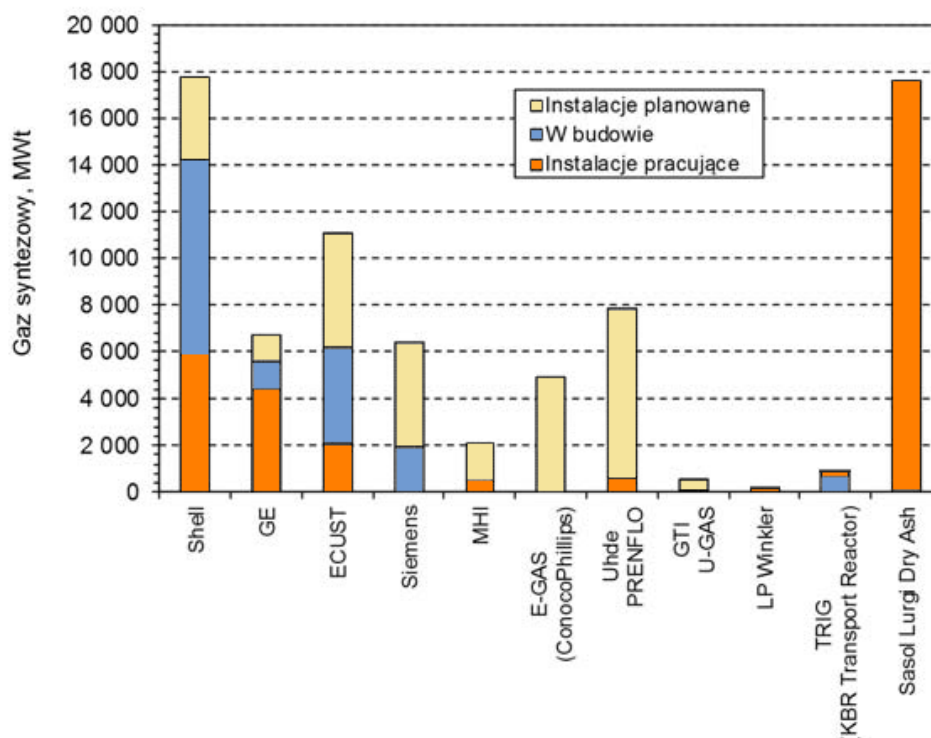
(które jest produktem ubocznym tamtego procesu) podgrzewając wodę w miejskiej sieci ciepłowniczej, która następnie rozprowadzana jest na odległości wielu kilometrów [2,3,9].

Szczególnie dynamiczny rozwój technologii zgazowania węgla można zaobserwować w krajach o dużym potencjale gospodarczym, które nie mają własnych zasobów ropy i gazu ziemnego. Należą do nich kraje regionu Azji i Oceanii, w tym Chiny, które stały się obecnie liderem rozwoju technologii węglowych (78% udziału produkcji gazu ze zgazowania węgla w regionie Azji i Australii (patrz rys. 1). Należy się spodziewać że kolejnymi krajami, które będą miały istotny udział we wzroście zdolności produkcyjnych, bazujących na zgazowaniu węgla, będą USA oraz Indie [1].



Rysunek 1. Sumaryczna wydajność reaktorów zgazowania w zależności od regionu geograficznego świata (stan obecny i prognozowany do roku 2016) [1]

Największy udział w wytwarzaniu gazu syntezowego na drodze zgazowania węgla ma technologia wykorzystująca reaktory ze złożem stałym (57[%] wytwarzanego syngazu), głównie za sprawą potencjału wytwórczego zakładów SASOL w RPA, jednakże ta technologia nie jest już praktycznie rozwijana. Uwzględniając pracujące i będące w budowie instalacje zgazowania można stwierdzić, że dominującą technologią światowej produkcji gazu procesowego z węgla są wciąż rozwijane technologie zgazowania w reaktorach dyspersyjnych. Do najpopularniejszych technologii zgazowania wykorzystujących reaktory dyspersyjne zalicza się: Shell, GE/Texaco, Siemens oraz dzięki szybkiemu rozwojowi w ostatnich latach, opracowaną w Chinach „ECUST OMB” (patrz rys. 2) [1].



Rysunek 2. Sumaryczna wydajność reaktorów wykorzystujących jako paliwo głównie węgiel – podział na technologie (stan obecny i prognozowany do roku 2016) [1]

2. Technologie zgazowania węgla ze względu na rodzaj czynnika zgazowującego

W tym rozdziale z pośród wyżej wymienionych technologii zgazowania węgla (patrz rysunek 2) zostaną omówione wybrane technologie, ze względu na rodzaj czynnika zgazowującego. W pierwszym etapie zostaną omówione bloki gazowo parowe (IGCC) na tlenowe zgazowanie węgla kamiennego, do których zaliczane są firmy światowe jak Shell, General Electric oraz Conoco Philips E-Gas. Kolejno zgazowanie przy zastosowaniu powietrza jako czynnika zgazowującego firmy MHI – Mitsubishi Heavy Industries, oraz ostatecznie zgazowanie przy zastosowaniu dwutlenku węgla [CO_2] jako czynnika zgazowującego badanego w Instytucie chemicznej przeróbki węgla w Zabrze (IchPW).

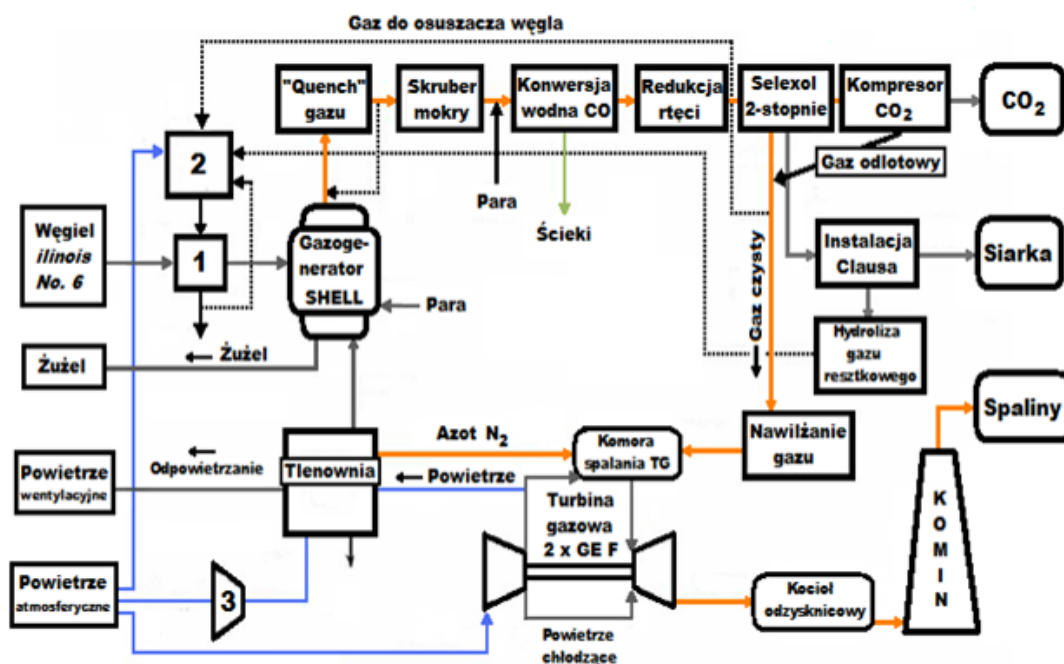
Bloki gazowo parowe (IGCC) na tlenowe zgazowanie węgla kamiennego, jest dość popularną technologią. Firmy światowe jak Shell, General Electric (GE) oraz Conoco Philips E-Gas (CoP) pracują nad jej ciągłym udoskonalaniem. Każdy z tych bloków składa się z 2 równoległych ciągów technologicznych zawierających: gazogenerator, turbinę gazową i kocioł odzysknicowy. Gaz z węgla jest oczyszczany i doprowadzany do komór spalania turbin gazowych. Spaliny z tych turbin doprowadzane są do kotłów odzysknicowych z których para doprowadzana jest do jednej turbiny parowej, wspólnej dla obu ciągów technologicznych.

Ze względu na podobieństwa występujące w zakresie założeń technologicznych wyżej wymienionych bloków ograniczono się do omówienia tylko bloku IGCC firmy Shell. Blok ten jest oparty na suchym doprowadzaniu węgla do gazogeneratora podczas gdy bloki General Electric oraz Conoco Philips (CoP E-GasTM) oparte są na nawęglaniu mokrym (emulsja wodno-węglowa). Blok IGCC firmy Shell bywa najczęściej stosowana w USA. Zamieszczone dane technologiczne oraz wyniki obliczeń określono dla węgla kamiennego

Illinois No.6 o cieple spalania (HHV) 27.1[MJ/kg] i współczynnika wykorzystania mocy zainstalowanej rzędu 80[%].

2.1. Blok tlenowy IGCC firmy Shell na węgiel kamienny

Blok IGCC firmy Shell dostosowany do CCS (Carbon Capture and Storage) oferowany był do sprzedaży już w roku 2010. Blok ten składa się z 2 równoległych ciągów technologicznych zawierających gazogenerator, turbinę gazową oraz kocioł odzysknicowy. Węgiel surowy jest wstępnie suszony (do 5[%] wilgoci całkowitej), a następnie mielony i doprowadzany do gazogeneratorów poprzez śluzy ciśnieniowe. Ciśnienie w gazogeneratorach jest rzędu 45[bar] a temperatura zgazowania wynosi około 1400 – 1450 [°C]. Gaz z węgla jest oczyszczany oraz kolejno doprowadzany do turbin gazowych. Spaliny z tych turbin doprowadzane są do kotłów odzysknicowych a para wodna [H₂O] wytworzona w nich doprowadzana jest do jednej wspólnej turbiny parowej dla obu ciągów technologicznych. Schemat instalacji bloku IGCC firmy Shell został przedstawiony na poniższym rysunku [3].



Rysunek 3. Schemat blokowy układu IGCC firmy Shell [3]

Oznaczenia na rysunku: 1 – Suszenie (do poziomu <5[%] wilgoci) i mielenie węgla; 2 – Przygotowanie czynnika suszącego; 3 – Główny kompresor powietrza.

Urządzenia występujące w obecnie dostarczanej wersji bloku bez redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂] scharakteryzować można następująco:

- Gorący gaz surowy z gazogeneratora, po schłodzeniu do temperatury 900 [°C] wtryskiem chłodniejszego gazu („quench”), przepływa do schładzacza konwekcyjnego, gdzie ulega dalszemu schłodzeniu do około 200 [°C]. Następnymi etapami są: odpylanie gazu w cyklonie oraz w filtrze ceramicznym, hydroliza tlenosiarczku węgla [COS], usuwanie rtęci, odsiarczanie w instalacji Sulfinol

i wreszcie oddzielanie siarki elementarnej w instalacji Clausa. Oczyszczony gaz jest doprowadzany do turbiny gazowej

- Do komory spalania turbiny gazowej doprowadzany jest azot (produkt uboczny z tlenowni). Uzyskane w ten sposób rozcieńczenie gazu z węgla wpłynie na zmniejszenie emisji tlenków azotu [NO_x].
- Kocioł odzysknicowy produkuje parę z ciepła odbieranego ze spalin wylotowych z turbiny gazowej.
- Turbina parowa zasilana jest z obu kotłów odzysknicowych,

W oferowanym przez firmę Shell bloku IGCC dostosowanym do redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂], występują następujące różnice w stosunku do bloku bez redukcji emisji [CO₂]:

- gorący gaz surowy z gazogeneratora schładzany jest do temperatury 400 [°C] wtryskiem wody a nie wtryskiem chłodniejszego gazu. Gaz ten przepływa do schładzacza konwekcyjnego, obniżającego jego temperaturę do 260 [°C] a następnie do skrubera wodnego. Za wylotem tego skrubera doprowadzana jest para wodna, podnosząca temperaturę gazu do temperatury 300 [°C] bezpośrednio przed jego wlotem do instalacji konwersji wodnej tlenku węgla $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (tzw. „shift”) połączonej z hydrolizą tlenosiarczku węgla [COS]. Konwersja ta polega na katalitycznym przekształcaniu [CO] na [H₂] i [CO₂] (patrz tabela 1) Zmiany składu gazu uzyskane w wyniku wyżej wymienionej konwersji oznaczono w niebieską trzcionką.
- Skuteczność konwersji jest zależna od doboru katalizatorów.
- w miejsce instalacji odsiarczania opartej na rozpuszczalniku Sulfinol wprowadzono dwu-stopniową instalację opartą na Selexol'u. Umożliwia ona osobne wydzielanie i odprowadzanie [H₂S] oraz [CO₂],
- wprowadzono kompresor dwutlenku węgla [CO₂] [3].

Tabela 1. Skład i przepływ gazu przed (kolor: czarny) i po (niebieski) konwersji CO [3]

Technologia	General Electric (Texaco)		Conoco Phillips (E-Gas)		Shell	
Ciśnienie [bar]	35 - 70		42		42	
	Konwersja wodna tlenku węgla CO + H₂O = H₂ + CO₂					
	nie	tak	nie	tak	nie	tak
H ₂	37	81	30	76	28	88
CO	47	3	49	3	64	4
CH ₄	<0,1	<0,1	6	6	<0,1	<0,1
CO ₂	14	58	12	58	2	62
N ₂ + Ar	2	2	3	3	6	6
Przepływ całkowity [Mole %]	100	144	100	146	100	160

W wersji bez CCS moc netto przykładowego bloku IGCC wynosi około 635 MW a wersji z CCS (tzn. z 90% redukcją CO₂) ta moc spada do około 615MW. W pierwszym przypadku sprawność bloku netto [HHV] wynosi 41.1% a w drugim spada do 32% -

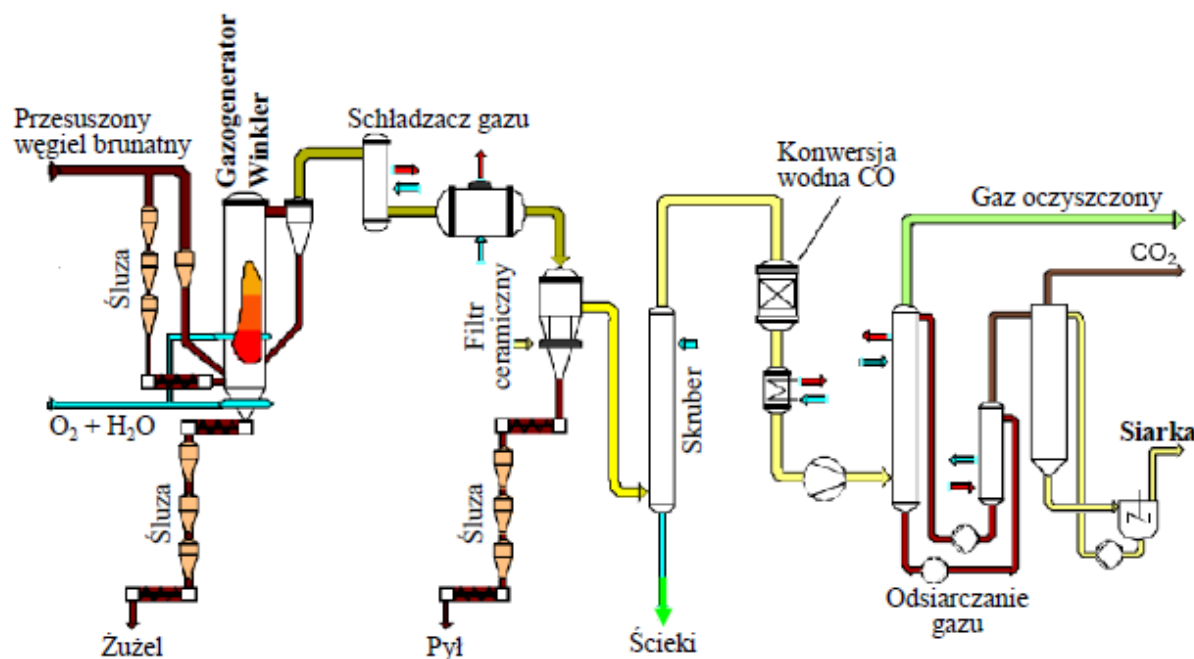
odpowiednio emisja dwutlenku węgla [CO₂] spada z około $86,0 \cdot 10^3$ [g/GJ] do około $8,0 \cdot 10^3$ [g/GJ] [3].

2.2. Blok tlenowy IGCC na węgiel brunatny budowany przez RWE

Począwszy od roku 2006 RWE przygotowuje budowę bloku IGCC o mocy 450 [MW] na węgiel brunatny. Jego widoczną różnicą, w stosunku do ogólnie znanych bloków IGCC na węgiel kamienny, będzie instalacja do suszenia węgla. Ma ona obniżać wilgotność surowego węgla brunatnego z 55 [%] do 12 [%]. Przesuszony węgiel będzie doprowadzany do młyna rolkowego a następnie do wysoko-temperaturowego gazogeneratora fluidalnego typu Winkler o wydajności cieplnej rzędu 950 [MWt]. Węgiel będzie zgazowywany przy ciśnieniu około 40 bar. Wtrysk wody (quench) do gorącego gazu będzie obniżał jego temperaturę do około 200 [°C]. Powstająca wówczas para będzie wykorzystywana do konwersji tlenku węgla zawartego w gazie: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Następnym etapem będzie usuwanie gazów kwaśnych (CO₂ oraz H₂S) a potem rozcieńczanie oczyszczonego gazu azotem (w celu dostosowania jego parametrów do wymagań turbiny gazowej) [1,3].

Obrobiony gaz będzie doprowadzany do turbiny gazowej o mocy 295 [MW] skojarzonej z turbiną parową o mocy 160 [MW]. Ten układ o mocy 455 [MW] (brutto) będzie zasiliał: tlenownię (49 [MW]); suszarnię węgla brunatnego (19 [MW]); oczyszczalnię gazu (21 [MW]); sprężarkownię gazu (30 [MW]) oraz pozostałe odbiory (16 [MW]).

Łącznie potrzeby własne bloku wyniosą 135 [MW] a jego moc netto 320 [MW]. Moc cieplna bloku wynosi około 950 [MWt] co oznacza sprawność netto wynoszącą 34 [%]. Całkowita roczna ilość wytworzonego dwutlenku węgla [CO₂] wynosić będzie $\rightarrow 2,85 \cdot 10^6$ ton przy 7500 [h/rok]. Oszacowano, że sprawność wychwytywania [CO₂] z gazu przed jego spalaniem w turbinie gazowej wyniesie 92[%]. Oznacza to, że emisja dwutlenku węgla [CO₂] do atmosfery stanowić będzie $0,25 \cdot 10^6$ [ton/rok] natomiast $2,6 \cdot 10^6$ ton CO₂/rok trzeba odprowadzić na składowisko. Będzie to wymagało transportu rurowego o długości około 530 [km]. Średnica rur będzie się zmniejszać od 32'' do 16'' a ciśnienie dwutlenku węgla [CO₂] wynoszące 200 [bar] na początku magistrali będzie stopniowo spadać do 90 [bar] u wylotu.



Rysunek 4. Instalacja pilotowa zgazowania węgla brunatnego z gazogeneratorem Winkler [3]

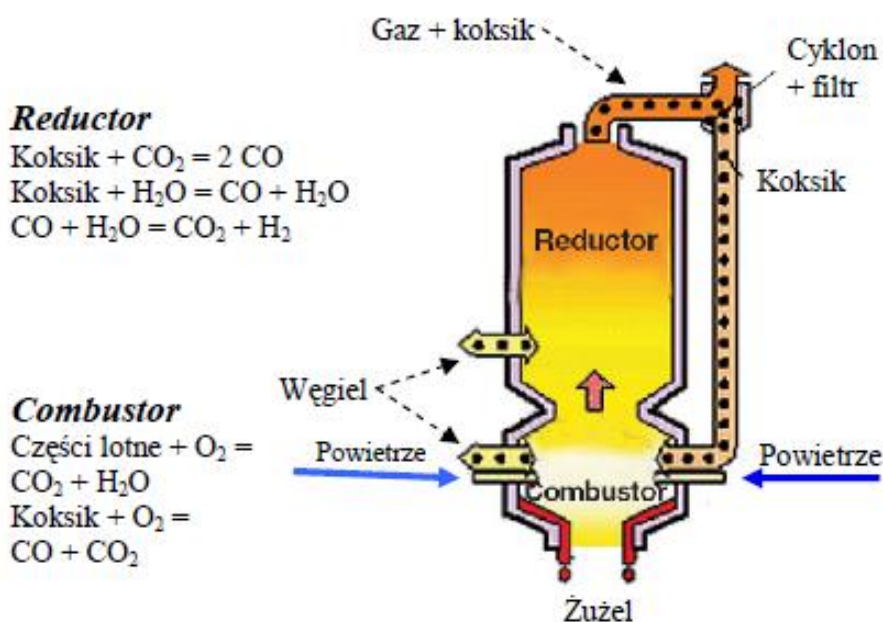
Całkowity koszt inwestycji oszacowano na około 2 120 [mln€] w tym układ zgazowania na 1 130 [mln€], turbina i generator z oprzyrządowaniem na 480 [mln€]; rurociąg na 430 [mln€] oraz przygotowanie składowiska dwutlenku węgla [CO₂] na około 80 [mln€]. Przewiduje się, że koszt energii elektrycznej brutto produkowanej przez omawiany blok wynosić ma około 125 [€/MWh] [1,3,7].

Należy tutaj podkreślić, że pierwszy gazogenerator fluidalny nazwany nazwiskiem jego twórcy, który był Fritz Winkler, został uruchomiony w Leuna Werke w roku 1926, gdzie był wykorzystywany do zgazowywania węgla brunatnego. Zapoczątkowana w tamtych czasach technologia była potem rozwijana oraz doskonalona między innymi poprzez podnoszenie ciśnienia w gazogeneratorze. W latach 1986 aż do 1997 RWE eksploatowało wysokotemperaturowy gazogenerator Winkler'a [HTW – High Temperature Winkler] do zgazowania około 600 [t/d] węgla brunatnego, uzyskując jednocześnie 800 000 [Nm³/d] gazu syntezowego, który przerabiano na około 300 [t/d] metanolu [CH₃OH]. Gazogenerator pracował przy ciśnieniu wynoszącym 10 [bar] oraz temperaturze 950[°C] a czynnikiem zgazowującym był tlen [O₂] wraz z parą wodną [H₂O] [1,3,8].

2.3. Blok IGCC z powietrznym zgazowaniem węgla budowany przez MHI

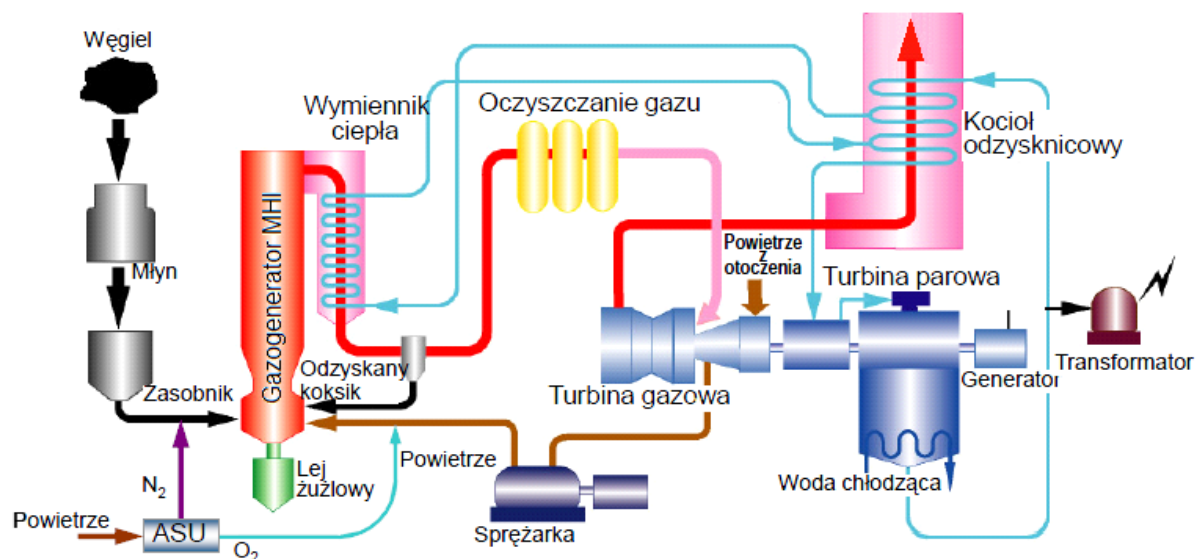
Rysunek poniżej przedstawia schemat instalacji demonstracyjnej 250[MW] bloku IGCC ze zgazowaniem powietrznym firmy Mitsubishi Heavy Industries. Podstawowe elementy tego bloku to dwu-stopniowy gazogenerator z suchym doprowadzaniem węgla (1700 t/d) i turbina gazowa typu 701 DA o temperaturze dolotowej 1200 [°C]. W dolnej części gazogeneratorsa (patrz rysunek poniższy) następuje proces spalania węgla w powietrzu, natomiast w górnej jego części zgazowanie koksiku, w wyniku którego powstaje gaz. Powietrze wykorzystywane do zgazowania pochodzi bezpośrednio z głównego kompresora.

Jest ono jednak wzbogacane tlenem ze stosunkowo małej tlenowni, dostarczającej również azot (około 350 tys [m³/h]) stanowiący inertny czynnik nośny, transportujący węgiel do gazogeneratora [3,5].



Rysunek 5. Szkic gazogeneratora MHI [4]

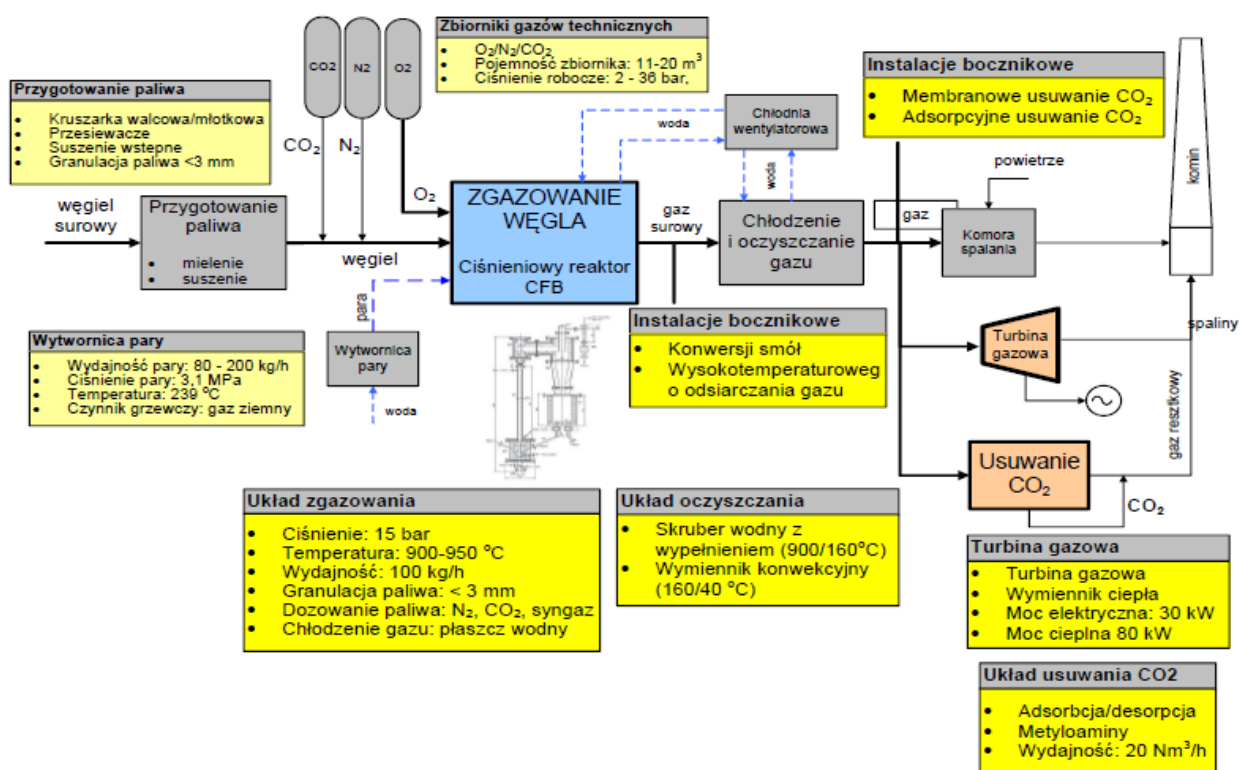
Wydajność tej tlenowni nie przekracza 25[%] tlenowni, która byłaby niezbędna do czystego zgazowania tlenowego tej samej ilości węgla. Dodatek tlenu [O₂] do powietrza ma zapewniać lepszą stabilność gazogeneratora, szybsze zmiany obciążenia bloku, wyższą sprawność, możliwość wykorzystania węgla gorszej jakości oraz niższą emisję. Po oczyszczeniu gaz jest spalany w komorze spalania turbiny gazowej w temperaturze około 1200 [°C]. Omawiana instalacja 250[MW] na rysunku poniższym została zbudowana w latach 2004 – 2006. Począwszy od września 2007 roku jest testowana. Następnym etapem ma być budowa instalacji komercyjnej o mocy 600 [MW] (brutto), sprawności netto 48% i emisjach zbliżonych do obecnej. Zastosowana ma być turbina gazowa M701G/M501G o temperaturze wejściowej 1500[°C]. Blok IGCC z powietrznym zgazowaniem węgla umożliwiać ma redukcję dwutlenku węgla [CO₂] w granicach 20[%]. Przewidywane zakończenie budowy instalacji komercyjnej ma nastąpić około w roku 2014 [3,5,7].



Rysunek 6. Instalacja IGCC ze zgazowaniem powietrznym firmy MHI [5]

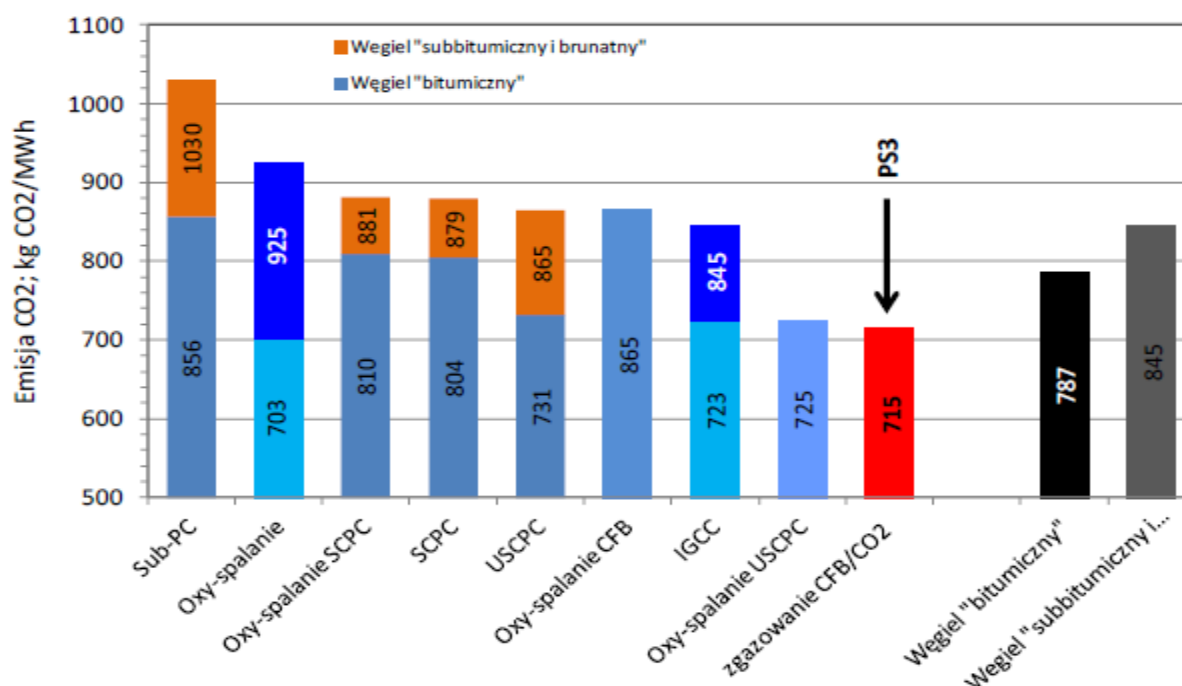
2.4. Zgazowanie w reaktorze CFB (*circulating fluidized bed*) z wykorzystaniem CO_2

Coraz większe zainteresowanie budzą również technologie zgazowania w złożu fluidalnym. Niższe temperatury procesu niż w przypadku reaktorów dyspersyjnych (poniżej temperatury topnienia popiołu) wpływają na redukcję kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych oraz poprawę niezawodności i dyspozycyjności układu. Dodatkowo wysoka sprawność działania, umiarkowane zapotrzebowanie na tlen i parę oraz wysoka elastyczność paliwowa sprawiają, że technologie fluidalne stanowią interesującą alternatywę dla zgazowania w reaktorach dyspersyjnych. Publikowane w literaturze wyniki prac badawczych w skali pilotowej i demonstracyjnej potwierdzają przydatność technologiczną procesu zgazowania fluidalnego i możliwość konkurowania tego rozwiązania z technologiami dyspersyjnymi. Przykładem technologii zgazowania węgla w złożu fluidalnym jest rozwijane w IChPW zgazowanie węgla w reaktorze CFB (*circulating fluidized bed*) z wykorzystaniem dwutlenku węgla [CO_2] jako czynnika zgazowującego. Atrakcyjność koncepcji wynika z wykorzystania dwutlenku węgla jako czynnika zgazowującego, który doprowadza do układu węgiel (pierwiastek C) oraz tlen, wpływając na poprawę efektywności procesu (wzrost strumienia entalpii chemicznej gazu procesowego, spadek zużycia tlenu) oraz obniżenie względnej emisji dwutlenku węgla [CO_2]. Uzyskane wyniki wstępnych badań testowych oraz symulacji procesu są bardzo obiecujące, wymagają jednak dalszych badań dla potwierdzenia uzyskanych rezultatów. Kluczowym zagadnieniem wydaje się kinetyka procesu zgazowania karbonizatu dwutlenkiem węgla [CO_2], która może mieć decydujący wpływ na możliwości aplikacji procesu w warunkach przemysłowych. Głównym wyzwaniem będą natomiast badania nad możliwością katalizowania reakcji Boudouarda, tak aby rozwijany proces mógł zachodzić wydajnie w akceptowalnych – z punktu widzenia technologicznego – czasach reakcji. Na poniższym rysunku został przedstawiony schemat pilotowej instalacji zgazowania węgla w ciśnieniowym reaktorze CFB w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu (IChPW). [1,6]

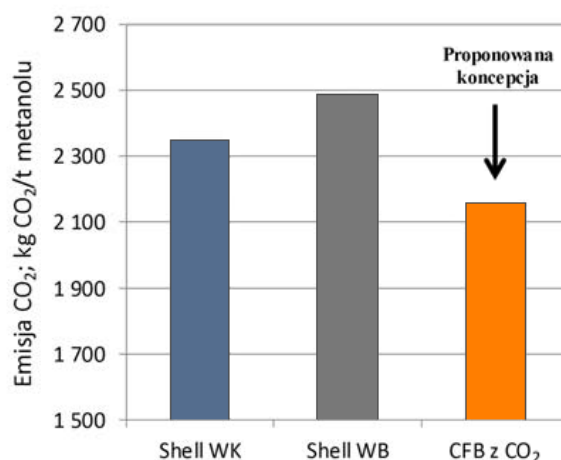


Rysunek 7. Schemat pilotowej instalacji zgazowania węgla w ciśnieniowym reaktorze CFB w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze (IChPW) [6]

Wyniki obliczeń termodynamicznych wskazują, że doprowadzenie do układu dwutlenku węgla powoduje wzrost stopnia konwersji węgla w porównaniu z układem klasycznym (tj. bez doprowadzenia dwutlenku węgla [CO₂]). Jednocześnie zwiększa się ilość tlenku węgla [CO] w wytwarzanym gazie. Dwutlenek węgla [CO₂] jest również nośnikiem tlenu, co wpływa na obniżenie jego konsumpcji w procesie. W efekcie rośnie sprawność samego procesu zgazowania węgla. Jednocześnie zmniejszeniu ulega tzw. emisyjność procesu, definiowana jako ilość powstającego w procesie dwutlenku węgla [CO₂] na jednostkę wytwarzanego produktu. Na rysunku 8 poniżej przedstawiono zestawienie wskaźników emisyjności układów zgazowania zintegrowanych z produkcją energii elektrycznej oraz metanolu. W przypadku produkcji energii elektrycznej uzyskany wskaźnik emisji na poziomie 715 kg [CO₂/MWh] z pośród rozpatrywanych układów poniżej jest najmniejszym wskaźnikiem jaki uzyskiwany jest w układach IGCC zintegrowanych z reaktorami dyspersyjnymi oraz w instalacji spalania tlenowego w warunkach ultranadkrytycznych. Otrzymane wartości o około 17–30[%] niższe niż charakterystyczne dla technologii tradycyjnych (spalanie węgla w kotłach pyłowych) [1,6].



Rysunek 8. Porównanie emisji CO₂ dla różnych przypadków wytwarzania energii elektrycznej z węgla bitumicznych, subbitumicznych jak również brunatnych (Sub-PC – kocioł pyłowy na parametry podkrytyczne, SCPC– kocioł pyłowy na parametry nadkrytyczne, USCPC – kocioł pyłowy na parametry supernadkrytyczne, CFB – cyrkulujące złożo fluidalne) [6]



Rysunek 9. Emisja CO₂ w przeliczeniu na tonę wyprodukowanego metanolu dla analizowanej koncepcji oraz obliczeń wykonanych na zlecenie partnerów przemysłowych (Shell WK – zgazowanie w reaktorze Shell węgla kamiennego, Shell WB – zgazowanie w reaktorze Shell węgla brunatnego) [6]

W przypadku produkcji metanolu jak przedstawiono na powyższym rysunku uzyskane wskaźniki były o około 8–13[%] niższe niż dla przypadku produkcji metanolu z węgla przy wykorzystaniu technologii zgazowania w reaktorach dyspersyjnych firmy Shell z suchym doprowadzeniem paliwa [6].

3. Podsumowanie

Zgazowanie węgla jest atrakcyjnym sposobem efektywnej produkcji energii i gazu dla potrzeb syntezy chemicznej. Największą aktywność w przemysłowym wykorzystaniu zgazowania węgla wykazują Chiny, które oprócz powszechnego zastosowania procesu zgazowania w sektorach energetyki i chemii rozwijają swoje własne technologie zgazowania paliw stałych. Struktura zużycia paliw pierwotnych w Chinach jest prawie taka sama jak w Polsce, i jak można przypuszczać podobne podejście do rozwoju przemysłu przetwórczego może być obiektywnie atrakcyjne także w naszym kraju. Wzrost zainteresowania technologią zgazowania w kraju odzwierciedlony jest w realizowanych programach badawczych jak (PBZ Chemia perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla, Projekt Strategiczny Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej) oraz publikowanych wynikach prac badawczych (Karcz i inne w roku 2009 oraz Burmistrz i inne w roku 2010). Najbardziej dynamicznie rozwijanymi technologiami są obecnie technologie zgazowania w reaktorach dyspersyjnych (strumieniowych). Do dominujących na rynku technologii Shell i GE/Texaco dołączyła ostatnio opracowana w Chinach w roku 2007 i mająca już referencje przemysłowe technologia ECUST OMB (*East China University of Science and Technology – Opposite Multi Burner reactor*). Również pozostali liczący się dostawcy tj. Siemens, Uhde (Prenflo) oraz E-Gas (ConocoPhilips) rozszerzają swoje oferty i wykazują zwiększoną aktywność na rynku zgazowania, czego przejawem jest duża liczba planowanych do wdrożenia (w różnym stanie zaawansowania) projektów. Również coraz to większe zainteresowanie budzą technologię zgazowania w złożu fluidalnym. Jest to jednak technologia tymczasowo badana przez różne firmy na całym świecie. Do nich zalicza się również pilotowa instalacja zgazowania węgla w ciśnieniowym reaktorze CFB w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze (IChPW) [1,6,7,8].

Bibliografia:

1. POLITYKA ENERGETYCZNA; Tom 15 _ Zeszyt 4 _ 2012; ISSN 1429-6675; Tomasz Chmielniak, Marek Ściążko, Aleksander Sobolewski, Grzegorz Tomaszewicz, Józef Popowicz; Zgazowanie węgla przy zastosowaniu CO₂ sposobem na poprawę wskaźników emisyjnych i efektywności procesu.
2. <http://www.zgazowaniewegla.agh.edu.pl/>
3. <http://www.ogrzewnictwo.pl/artykuly/bledy-popelniane-przy-termomodernizacji-budynkow-mieszkalnych>
4. Perspektywiczne możliwości ograniczania emisji CO₂ z elektrowni węglowych, Janusz Rakowski - Zakład Procesów Ciepłych, Instytut Energetyki („Energetyka” – nr 4/2010).
5. Komercjalizacja technologii Mitsubishi Heavy Industries (MHI) w obszarze IGCC i zgazowania, Listopad 2011.
6. Pilotowa instalacja zgazowania węgla w reaktorze CFB z wykorzystaniem CO₂ jako czynnika zgazowującego, A. Sobolewski, A. Czaplicki, T. Chmielniak, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze (IChPW).
7. Coal gasification as Alternative Fuel for Glass Industry, Presented by Donald L. Bonk, Senior Technical Advisor, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, July 27, 2005.

8. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments, P. Mondal, G.S. Dang, M.O. Garg, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee-247667, Utrakhand, India, Elsevier - Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 8, August 2011, Pages 1395–1410.
9. Ryszard Bartnik, elektrownie i elektrociepłownie gazowo – parowe, efektywność energetyczna i ekonomiczna, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2009.

4. PODZIAŁ PROCESÓW ZGAZOWANIA WĘGLA ZE WZGLĘDU NA POZIOM ZAAWANSOWANIA TECHNOLOGICZNEGO

Mathias Romańczyk

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Katedra Maszyn Ciepłych

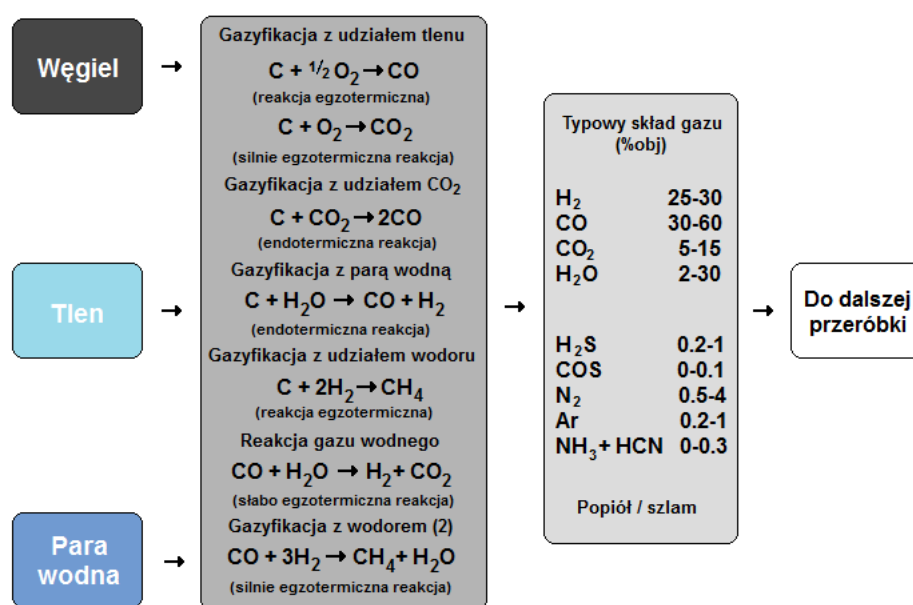
al. Armii Krajowej 21; 42-201 Częstochowa

Promotor: Prof. dr hab. inż. Witold Elsner

E-mail: mathias@imc.pcz.czyst.pl

1. Wstęp

Zgazowanie 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).



Rysunek 1. Najważniejsze reakcje chemiczne spotykane w procesach gazyfikacji węgla [1]

Także w obecności wodoru możemy dokonywać zgazowania. Nazywane to jest *hydrozgazowaniem* i służy głównie do wytwarzania metanu (CH_4). Otrzymany w procesie zgazowania gaz jest z jednej strony uszlachetnionym źródłem energii chemicznej i cieplnej a z drugiej strony można go wykorzystać jako surowiec dla różnego rodzaju syntez chemicznych, w tym także syntez paliw ciekłych, nawozów sztucznych, alkoholi itp. Surowcami użytymi w procesie zgazowania mogą być wszelkiego rodzaju naturalne lub sztuczne paliwa stałe. Patrząc na dzisiejszą energetykę w procesie zgazowania paliw stałych wykorzystuje się małowartościowe węgle kamienne jak i węgle brunatne. Są to najczęściej węgle najgorsze, czyli takie, które nie posiadają własności koksujących, które są zapośredniczone

lub bardzo drobne. Gaz otrzymany z takiego surowca, jako paliwo uszlachetnione, można stosunkowo łatwo uwolnić od wszelkich rodzajów zanieczyszczeń takich jak siarka [S], dwutlenek węgla [CO₂], tlenek azotu [NO] itp. W zależności od stosowanego środka, który bierze udział w procesie zgazowania, ale także od warunków, przy których zostaje przeprowadzany ten proces możemy otrzymać różnego rodzaju odmiennych produktów gazowych. Charakteryzować się one będą określonym składem chemicznym, wartością opałową jak i sposobem wykorzystania.

Rezultatem procesu zgazowania jest powstanie (otrzymanie) produktów gazowych. Pięć z nich można nazwać tzw. głównymi produktami gazowymi. Są to tlenek węgla [CO], dwutlenek węgla [CO₂], wodór [H₂], metan [CH₄] jak i para wodna [H₂O]. Skład otrzymanego gazu może nam się zmieniać ze względu na stosunek molowy użytych substratów, czyli węgla [C], pary wodnej [H₂O], tlenu [O₂] ale również jest to zależne od temperatury oraz ciśnienia przebiegu procesu zgazowania [1].

2. Opis poszczególnych instalacji IGCC z podziałem na ich generację

Procesy zgazowania węgla możemy podzielić na trzy generację ze względu na poziom zaawansowania technologicznego, jak również stopnia realności wdrożenia do przemysłu oraz założone cele, które zamierza się osiągnąć w tych procesach. W pierwszej kolejności zostaną omówione procesy zgazowania pierwszej generacji do których zalicza się metodę Lurgi, metodę Winklera oraz metodę Koppers – Totzek. Następnie zostaną omówione procesy zgazowania drugiej generacji do których zaliczana jest metoda GE (dawniej Texaco), metoda Synthane, metoda Bi-gaz, metoda Saarberg-Otto, metoda Kellog, metoda Atgas i Patgas, metoda CO₂ – akceptor, metoda Hygas oraz metoda Hydrane. Podsumowaniem rozdziału jest omówienie procesu zgazowania trzeciej generacji.

2.1. Pierwsza generacja

Pierwsza generacja to procesy technologiczne, które zostały już sprawdzone oraz technicznie dopracowane. Nazywane są też często procesami konwencjonalnymi. W poniższej tabeli zostały przedstawione charakterystyki głównych typów procesów gazyfikacji węgla pierwszej generacji. Następnie zostały one po kolei opisane [1].

Tabela.1. Charakterystyka głównych typów procesów gazyfikacji węgla [1]

Typ reaktora	Temperatura reaktora [K]	Temperatura wyjściowa [K]	Przerób [ton/dobę]	Zużycie tlenu [kg/kg węgla]	Średnica ziarna [mm]	Przykład procesu
Złoże ruchome	1250 - 1350	700	1500	0.5	20	Lurgi
Złoże fluidalne	1250 - 1400	1150	3000	0.7	2	Winkler
Strumieniowy	1600 - 2200	1300	5000	0.9	< 0,1	Koppers -Totzek

2.1.1. Metoda Lurgi

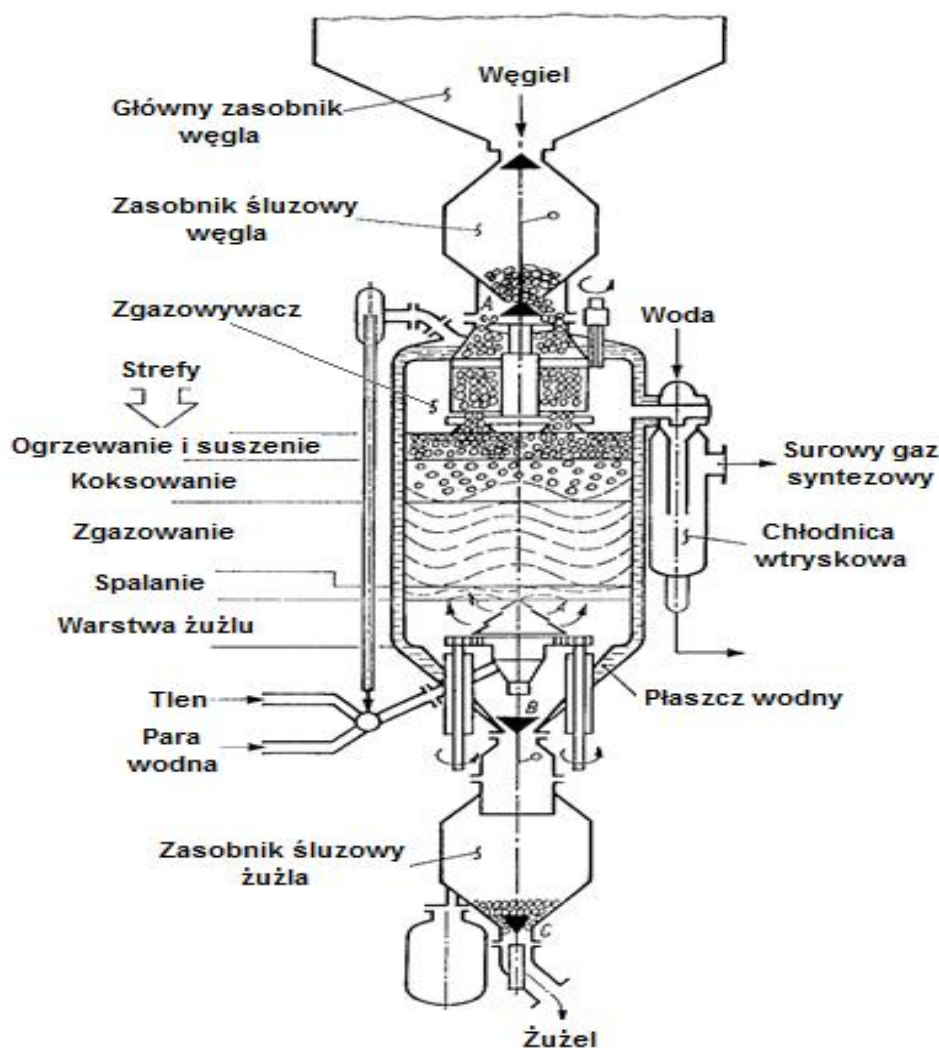
Niemiecka firma Lurgi otrzymała w roku 1887, jako pierwsza firma, patent na produkcję urządzenia umożliwiającego proces zgazowania. W metodzie tej proces otrzymywania gazu opałowego z węgla, przebiega w reaktorach ze złożem quasi-

stacjonarnym pod wysokim ciśnieniem. Rodzaj gazu jaki jest otrzymywany w procesie zgazowania zaliczyć można do gazu średniokalorycznego, ponieważ jego wartość opałowa wynosi średnio 15 [MJ/m³]. Poniżej została przedstawiona tabela, w której pokazano kaloryczność gazu w stosunku do użytego czynnika zgazowującego [1,2].

Tabela.2. Kaloryczność gazu w stosunku do użytego czynnika zgazowującego [2]

Rodzaj gazu	Kaloryczność, MJ/m ³	Czynnik zgazowujący
niskokaloryczny	4-8	para wodna i powietrze
średniokaloryczny	8-20	para wodna i tlen
wysokokaloryczny	~ 36	Katalityczna konwersja lub metanizacja

Dzięki wieloletniemu doświadczeniu, w procesie tym dopracowano w sposób zadowalający możliwość zgazowania różnego rodzaju surowców takich jak koks, antracyt, węgle spiekające (poza wyjątkiem silnie spiekających) i węgle niespiekające, węgle chude, węgle brunatne oraz torf. Do procesu zgazowania użyty może być również surowiec wysokozapopielony (maksymalnie do 35 [%] wagowych popiołu) oraz wysokozasiarczony (maksymalnie do 8 [%] wagowych siarki). Istotnym wymaganiem jest uziarnienie zgazowywanego węgla. Powinno one wynosić od 3 do 30 [mm]. We współcześnie stosowanych reaktorach typu Lurgi zawartość frakcji pyłowej (<1mm) we wsadzie węglowym przekraczać nie może 7 [%] wagowych. Reaktory te pracują zwykle pod wysokim ciśnieniem, maksymalnie do 3 [MPa] ze stałym złożem surowca. Czynnikiem zgazowującym jest para wodna [H₂O] i tlen [O₂]. Uzyskuje się ciągłą pracę generatora dzięki stosowaniu hermetycznych śluz zasypowych surowca oraz odbiorowych popiołu w fazie stałej. Otrzymany w tej metodzie gaz, posiada skład o zawartości metanu [H₂] – 38 [%], tlenku węgla [CO] – 23 [%], dwutlenku węgla [CO₂] – 26 [%], metanu [CH₄] – 9 [%] oraz śladowe ilości [CH₂], azotu [N₂] jak również siarki [S]. Prace w celu unowocześnienia metody Lurgi zmierzają w czterech zasadniczych kierunkach. Po pierwsze podwyższenie kaloryczność otrzymanego w procesie zgazowania gazu, po drugie podwyższenie wydajności reaktorów, po trzecie umożliwienie zgazowywania węgla rozdrobnionych oraz spiekających się, po czwarte zwiększenie sprawności energetycznej całego procesu. Schemat konstrukcyjny reaktora zgazowującego typu Lurgi przedstawiono na kolejnym rysunku [1,2,3].

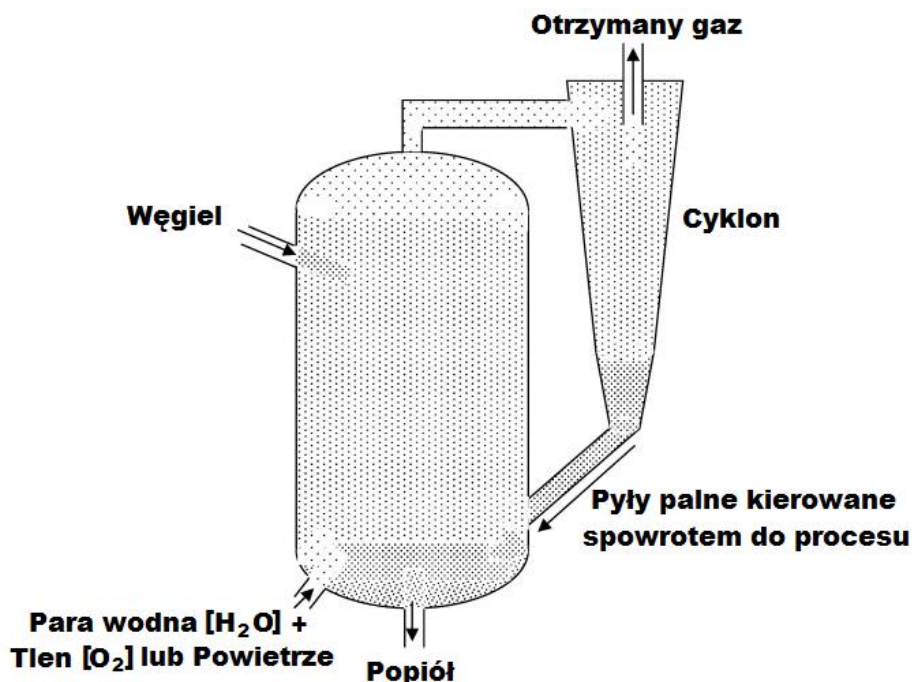


Rysunek 2. Przekrój zgazowawcy typu Lurgi [1]

2.1.2. Metoda Winklera

Została ona opracowana w latach 20 – stych XX wieku przez firmę BASF i wdrożona pierwszy raz w skali przemysłowej w roku 1926 w Niemczech. Węgiel, który jest rozdrobniony poniżej 0,1 [mm] oraz wysuszony doprowadzany jest podajnikiem ślimakowym do dolnej części pionowego, w kształcie cylindra reaktora fluidalnego o wysokości do 30 [m] oraz średnicy wewnętrznej do 5,6 [m]. Wysuszenie węgla jest konieczne, ponieważ zawartość wilgoci w węglu musi być taka, aby bez większego trudu mógł on być podawany do reaktora. Przykładowo węgle brunatne o zawartości wilgoci nie przekraczającej 30 [%] mogą być podawane oraz zgazowywane bez konieczności wysuszenia. Mieszanina pary wodnej [H₂O] oraz tlenu [O₂] lub powietrza wprowadzana zostaje w kilku poziomach złoża fluidalnego, zajmując dzięki temu tylko nieznaczną część objętości reaktora. Warstwa fluidalna posiada wysokość średnio od 1 do 2 [m]. W złożu fluidalnym, gdy cząstki węgla [C] zaczynają reagować z mieszaniną pary wodnej [H₂O] i tlenu [O₂] lub powietrza otrzymuje się w rezultacie gaz zawierający wodór [H₂], dwutlenek węgla [CO₂], tlenek węgla [CO], metan [CH₄], część nieprzereagowanej pary wodnej oraz ewentualnie azot [N₂]. Temperatura jaka panuje w złożu fluidalnym wynosi od 800 do 1000 [°C] w zależności od rodzaju węgla, którego podajemy procesowi zgazowania. Przede wszystkim zależne to jest od temperatury

mięknienia popiołu zawartego w nim. Duża prędkość strumienia gazu powoduje wynoszenie cząstek półkoks, które ulegają zgazowaniu dopiero ponad złożem fluidalnym w dużej objętości reaktora. Z tego względu należy doprowadzić tam dodatkowy strumień parowo-tlenowy lub parowo-powietrzny w stężeniu od 10 do 40 [%]. W zależności od reaktywności użytego węgla, do procesu zgazowania, stopień jego przemiany wynosi od 55 do 90 [%]. Ogólna sprawność termiczna całego procesu wynosi około 82 [%]. W pracujących instalacjach został zabudowany w górnej części reaktora, specjalnej konstrukcji kocioł, który służył do ochładzania gazów i zestalania cząstek popiołu, które mogły zostać stopione w strefie wysokiej temperatury, jaka panowała ponad złożem fluidalnym. Można było dzięki temu stosować wyższe temperatury zgazowania, poprawiając jednocześnie sprawność całego procesu, jak i również zgazowywać mniej aktywne węgle niż było to możliwe w przeszłości. Większe a zarazem cięższe cząsteczki popiołu, które stanowią około 30 [%] całej jego ilości, odprowadzane zostają z dołu reaktora. Pozostała część popiołu, która unosi się wraz z gazem, zostaje wydzielona między innymi w regeneratorze, cyklonach, skrubkach jak również elektrofiltrach. Pyły palne są kierowane ponownie do procesu zgazowania. Gaz opuszczający reaktor posiada temperaturę zazwyczaj od 175 do 200 [°C]. W kolejnym etapie podlega dalszemu ochłodzeniu, następnie odpyleniu, konwersji oraz oczyszczeniu. Otrzymany w tej metodzie gaz, posiada skład o zawartości metanu [H_2] od 35 – 46 [%], tlenku węgla [CO] od 30 – 55 [%], dwutlenku węgla [CO_2] od 13 – 25 [%] oraz metanu [CH_4] od 1 – 2 [%]. Poniżej został przedstawiony schemat reaktora fluidalnego obrazującego przebiegu procesu zgazowania w metodzie Winklera [1,4,5].



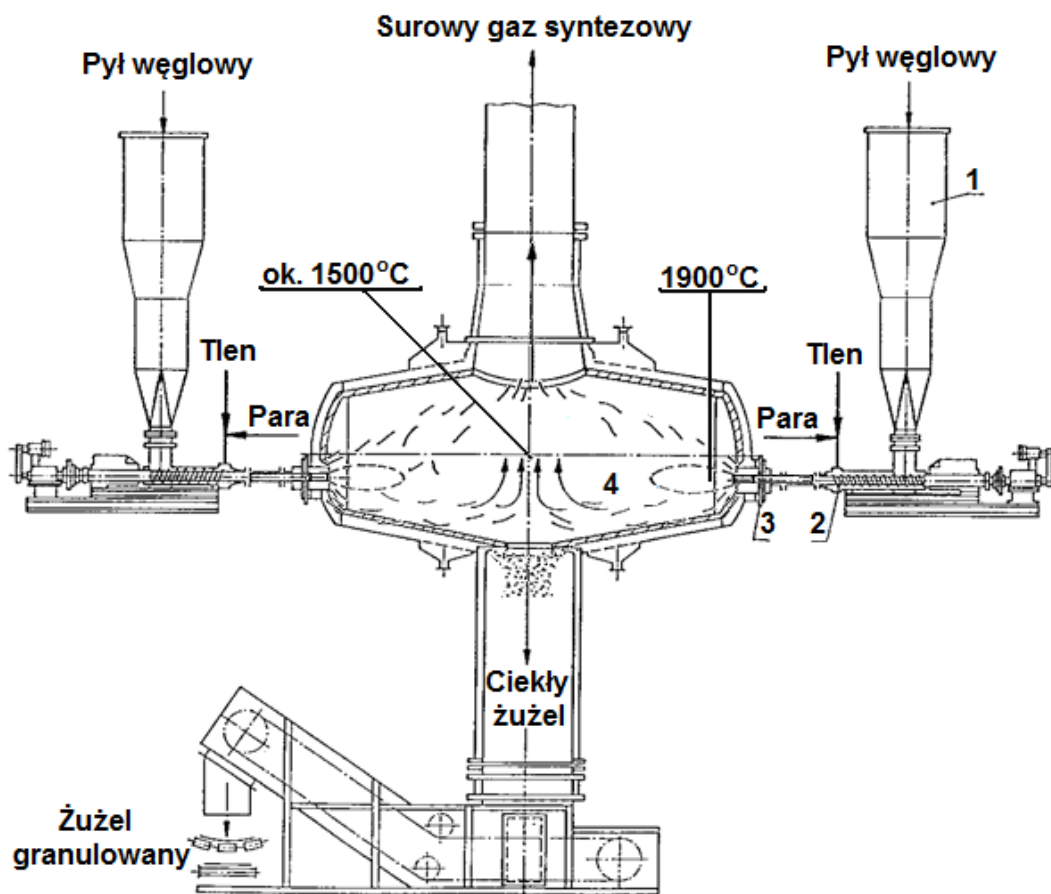
Rysunek 3. Reaktor fluidalny obrazujący przebieg procesu zgazowania w metodzie Winklera [5]

2.1.3. Metoda Koppers – Totzek

Metoda ta jest bezciśnieniowym procesem, która umożliwia zgazowywanie w sposób ciągły wszystkich rodzajów węgla. Na ogół ich wstępne przygotowanie nie jest konieczne. Możliwe również jest zgazowanie półkoks, koksu, ciężkich pozostałości podestylacyjnych,

smół oraz zawiesin zawierających węgiel. Proces ten jest szeroko rozpowszechniony w przemyśle. Od roku 1950 uruchamia się kolejne instalacje produkcyjne w różnych krajach. Celem takiego rodzaju zgazowania jest otrzymanie gazu syntezowego o wysokiej kaloryczności. W procesie tym zgazowanie następuje w reaktorze strumieniowym [1].

Do głowicy mieszającej, tzw. ślimakowego podajnika pyłu, dostarczany zostaje rozdrobniony, w około 70 [%], poniżej 0,074 [mm] pył węglowy wraz z czynnikiem zgazowującym, którym jest mieszanina tlenu [O₂] oraz pary wodnej [H₂O]. Częstki węgla zostają wprowadzane do reaktora w strudze gazowej z palników tzw. głowic z prędkością większą od prędkości rozszerzania się płomienia, w celu zabezpieczenia się przed możliwością jego cofnięcia. Reaktor posiada konstrukcję dwuścienną z płaszczem wodnym, w którym wytwarzana jest para niskociśnieniowa (około 0,25 [MPa]), która następnie używana jest jako para procesowa. Reaktor taki posiada dwie lub cztery głowice, w którym palniki zamontowane są na tym samym poziomie naprzeciw siebie. Dzięki takiemu sposobowi usytuowaniu palników cząstki węgla opuszczają strefę własnego płomienia, natomiast wpadają w płomień przeciwny. Zminimalizowany jest zatem problem jakości i zużycia materiałów ogniotrwałych, ponieważ płomień kierowany jest w medium gazowe. Węgiel wprowadzany do reaktora utlenia się wytwarzając w strefie płomienia temperaturę wynoszącą około 1900 [°C]. Szybkość endotermicznej reakcji z parą wodną [H₂O] w tych warunkach jest tak duża, że w efekcie uzyskuje się niemal całkowite oraz natychmiastowe przereagowanie węgla. Średni czas przebywania węgla w reaktorze jest poniżej 1 [s], z tego względu jego stopień przereagowania dla antracytu wynosi 82 [%] a dla węgla brunatnych do 98 [%]. W wyniku endotermicznych reakcji w procesie zgazowania, następuje obniżenie temperatury strumienia gazowego w centrum reaktora do około 1500 [°C]. W większości przypadków zagazowywanych węgli, około 50 [%] zawartych w nich substancji mineralnych jest odprowadzane dołem reaktora w postaci ciekłego żużla. Następnie jest on intensywnie chłodzony wodą oraz podlega granulacji w ziarna do średnicy poniżej 0,6 [mm]. Pozostała część substancji mineralnych wnoszona jest z reaktora w strumieniu gazu. Schemat działania zgazowawcza dwugłowicowego typu Koppers – Totzek został przedstawiony na poniższym rysunku [1].



Rysunek 4. Schemat działania zgazowacza dwugłowicowego typu Koppers – Totzek [1] 1 – zasilające zasobniki pyłu węglowego, 2 – ślimakowe podajniki pyłu, 3 – palniki (tzw. głowice), 4 – zgazowycarz strumieniowy

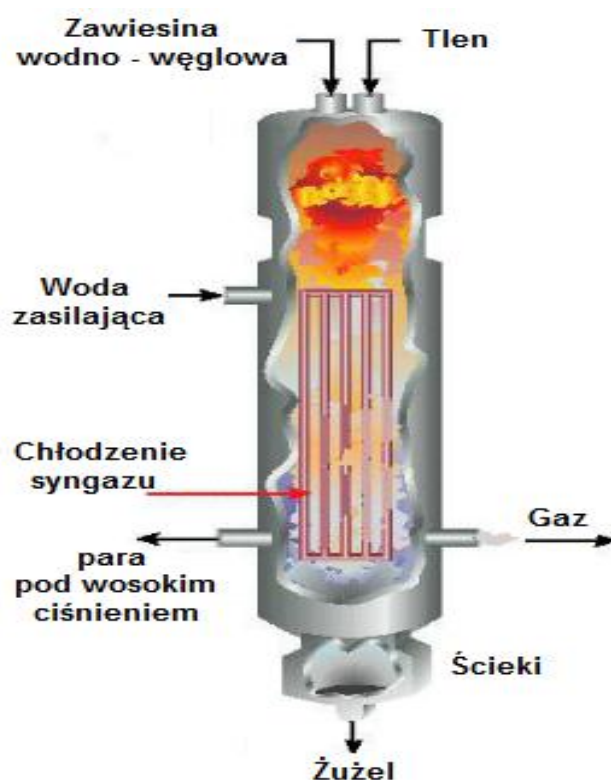
2.2. Druga generacja

Druga generacja to procesy technologiczne, które są ciągle na etapie zaawansowanego rozwoju. Badane oraz sprawdzane w instalacjach pilotażowych, także w doświadczalnych instalacjach przemysłowych. Poniżej zostały przedstawione wcześniej wymienione metody należące do procesów zgazowania drugiej generacji, rozpoczynając od metody GE (dawniej Texaco), która jest jedną z bardziej popularnych metod zgazowania węgla obecnie stosowanych [1].

2.2.1. Metoda GE dawniej Texaco

W oparciu o metodę ciśnieniowego zgazowania węgla opracowaną przez firmę Texaco, w której czynnikiem zgazowującym była mieszanina pary wodnej oraz tlenu, pracowała w latach 1950 w Morgantown (zachodnia Virginia, USA) instalacja przemysłowa, która wytwarzała 18900 [m³/h] gazu syntezowego do produkcji amoniaku. Z początkiem lat siedemdziesiątych został zmodernizowany sposób podawania zawiesiny wodno-węglowej do reaktora. Metoda Texaco polega na zgazowaniu zawiesiny wodno-węglowej, w której węgiel jest rozdrobniony poniżej 0.074 [mm]. Zawiesina ta sprężona zostaje do ciśnienia roboczego wynoszącego około 2.8 [MPa] oraz podgrzewana do temperatury około 540 [°C]. Wynikiem takiego podgrzania jest odparowanie wody oraz przegrzanie pary. Wytworzony w ten sposób strumień parowo-węglowy podawany jest do reaktora za pomocą palnika, którym również

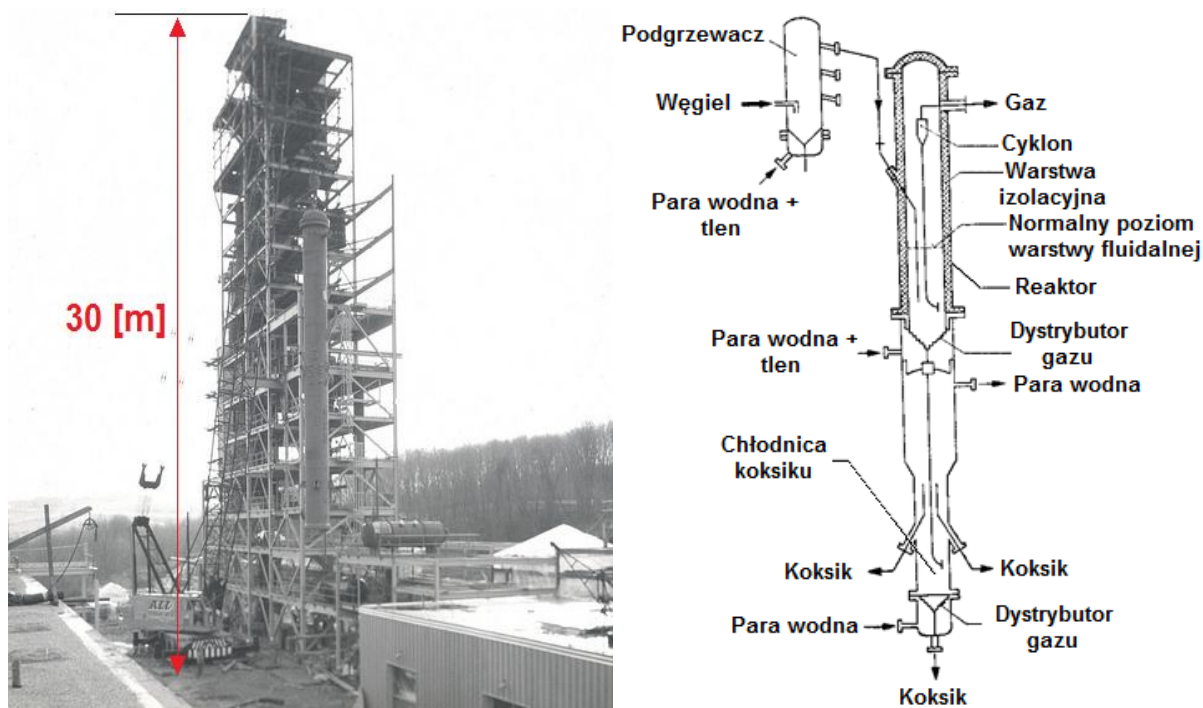
podawany jest tlen. Jeżeli wprowadzono więcej wody, w celu wytworzenia zawiesiny, niż jest potrzebne do przeprowadzenia procesu zgazowania, to jej nadmiar zostaje usunięty, w postaci pary, w cyklonie, który jest umieszczony przed wejściem do reaktora. Temperatura pracy reaktora wynosi zazwyczaj od 1100 do 1500 [°C]. W takich warunkach następuje stopienie popiołu, który jest odbierany w postaci ciekłego żużla oraz granulowany w procesie chłodzenia wodą. Gaz, który opuszcza reaktor poddaje się chłodzeniu oraz odpyłaniu w skruberze wodnym. Otrzymany w tej metodzie gaz, posiada skład o zawartości metanu [H_2] od 38 [%], tlenku węgla [CO] 47 [%], dwutlenku węgla [CO_2] 11,5 [%], metanu [CH_4] 0,7 [%] oraz śladowe ilości azotu [N_2] i siarkowodoru [H_2S]. Proces Texaco może być zastosowany dla dowolnego paliwa stałego, również oleju lub nawet gazu ziemnego (tzw. reforming parowy), co czyni go procesem bardziej uniwersalnym. Operowanie zawiesiną wodną pozwala stosować mielenie na mokro. Również można w tym procesie stosować węgle o dużym zawilgoceniu bez konieczności wstępnego ich suszenia, jak to jest wymagane w praktycznie wszystkich procesach zgazowania. Także należy dodać, że zmniejsza to w istotny sposób zagrożenie pożarowe całej instalacji. Poniżej przedstawiono schemat konstrukcyjny reaktora Texaco [1,4,6].



Rysunek 5. Schemat konstrukcyjny reaktora Texaco [6]

2.2.2. Metoda Synthane

Metoda ta jest procesem ciśnieniowego zgazowania węgla, parowo – tlenowego w złożu fluidalnym. Instalacja pilotażowa w Bruceton (Pensylwania, USA) została uruchomiona w roku 1974. Pracuje ona pod ciśnieniem 4,2 [MPa], a proces zgazowania węgla przebiega w temperaturze od 700 do 850 [°C]. Węgiel podawany do reaktora zostaje uprzednio wysuszony oraz rozdrobniony poniżej 0.84 [mm]. W tym nie więcej frakcji poniżej 0.074 [mm] niż 20 [%] całości [1,4,7].



Rysunek 6. Instalacja pilotażowa w Bruceton (Pensylwania, USA) [7] (po lewej) oraz schemat reaktora Synthane [1] (po prawej)

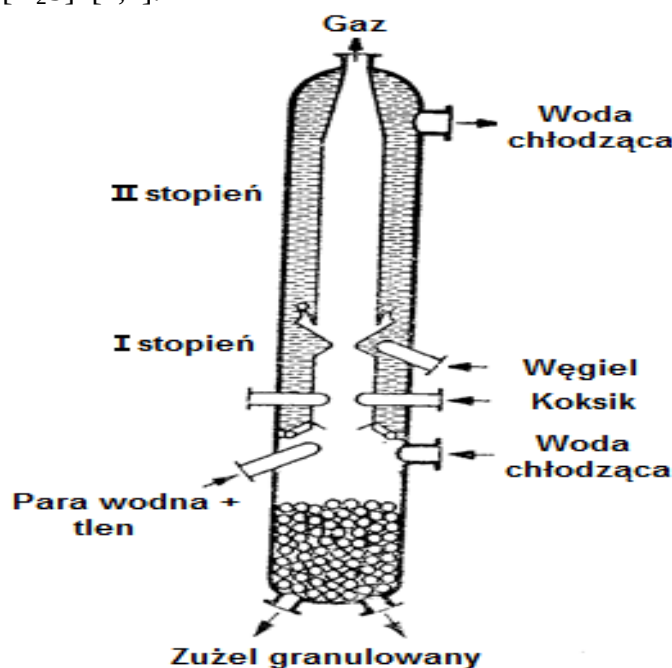
Reaktor zgazowania ma około 30 [m] wysokości. Podzielony został na dwie strefy, dolną będącą chłodnicą koksiku i górną stanowiącą dopiero właściwą strefę zgazowania. Czynnik zgazowujący jakim jest mieszanina tlenu oraz pary wodnej, wprowadzany zostaje od dołu reaktora przez tzw. dystrybutor gazu. Reaktor jest zaopatrzony w wewnętrzny cyklon, który ma zabezpieczyć przed unoszeniem się cząsteczek koksiku przez strumień gazowy. Oddzielony koksik spływa tzw. rurą opadową do wnętrza złoża fluidalnego, zmniejszając w efekcie zapylenie produkowanego gazu. W reaktorze tym od 65 do 80 [%] wprowadzonego węgla, ulega zgazowaniu. Surowy gaz, który wypływa z reaktora, chłodzony jest natryskiem wodnym, znane także pod nazwą Quench – gazu. Otrzymany w tej metodzie gaz, posiada skład o zawartości metanu [H_2] od 32 [%], tlenku węgla [CO] 10,7 [%], dwutlenku węgla [CO_2] 47 [%] oraz metanu [CH_4] 9,5 [%].

2.2.3. Metoda Bi-gas

Metoda ta jest autotermicznym procesem zgazowania węgla. Oznacza to, że jest to proces, w którym część węgla dostarczonego do reaktora zgazowującego, (zazwyczaj od 20

do 35 [%]), ulega spaleniu dostarczając ciepło do procesu. Poza tym jest procesem dwustopniowym jak również wysokociśnieniowym.

Węgiel, który został przeznaczony do zgazowania, podlega rozdrobnieniu na mokro w celu uzyskania uziarnienia około w 70 [%] poniżej 0,074 [mm]. Następnie wodna zawiesina rozdrobnionego węgla jest zagęszczana aby uzyskać wymaganą koncentrację. Po podgrzaniu zawiesiny wodno – węglowej w podgrzewaczu parowym, zostaje ona zmieszana ze strumieniem gorącego gazu. Dzięki temu uzyskuje się odparowanie wody. Pył węglowy, który unoszony jest przez strumień parowo – gazowy, podawany jest do reaktora za pomocą rozpylaczy. Strumień węglowy jest wprowadzany do reaktora zwykle pod ciśnieniem do 10 [Mpa]. Miesza się następnie ze strumieniem gorącego gazu, który opuszcza dolny, tzw. pierwszy stopień reaktora, w wyniku czego następuje jego natychmiastowe ogrzanie do temperatury powyżej 1200 [°C]. Towarzyszy temu proces odgazowania oraz zgazowania parą wodną [H₂O] z wytworzeniem koksiku. Następnie surowy gaz oraz koksik rozdzielane są w cyklonie po opuszczeniu górnego, tzw. drugiego stopnia reaktora, w temperaturze około 920 [°C]. Koksik ponownie podawany zostaje do pierwszego stopnia reaktora w celu jego zgazowania w temperaturze 1650 [°C]. W takich warunkach następuje stopnienie popiołu, który jest odbierany w postaci ciekłego żużla oraz granulowany w procesie chłodzenia wodą. Otrzymany w tej metodzie gaz, posiada skład o zawartości metanu [H₂] 32 [%], tlenku węgla [CO] 22 [%], dwutlenku węgla [CO₂] 29 [%], metanu [CH₄] 15 [%] oraz śladowe ilości azotu [N₂] i siarkowodoru [H₂S] [1,4].

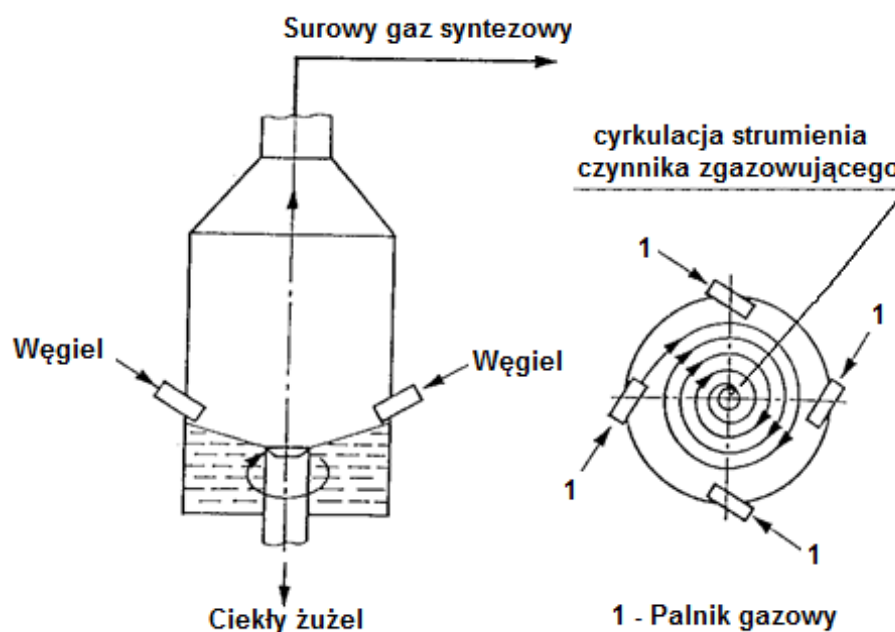


Rysunek 7. Schemat reaktora Bi-gas [4]

2.2.4. Metoda Saarberg-Otto

Metoda ta jest przykładem dla reaktora z ciekłą kąpielą żużlową. Posiada ona trzy strefy. Wyszuszony węgiel podawany jest do palników gazowych gdzie miesza się ze strumieniem czynnika zgazowującego, który jest mieszaniną pary wodnej [H₂O] z tlenem [O₂] lub powietrzem. Temperatura płomienia wynosi od 1650 do nawet 2400 [°C] co powoduje stopnienie się substancji mineralnej zawartej w węglu. Wytworzony w ten sposób

gaz opuszcza pierwszą strefę reaktora mając temperaturę 1500 do 1700 [°C], a następnie zostaje schłodzony do temperatury około 1200 – 1500 [°C], w wyniku zachodzących reakcji endotermicznych z parą wodną [H₂O]. Następnie ulega on dalszemu ochłodzeniu do temperatury około 800 – 900 [°C], co ma na celu zestalić unoszone z gazem kropelki ciekłego żużla. Reaktor może pracować pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, maksymalnie do 2,5 [MPa]. Węgiel, który nie został przereagowany, zawracany jest wraz z cząsteczkami żużla ponownie do pierwszej strefy reaktora [1].

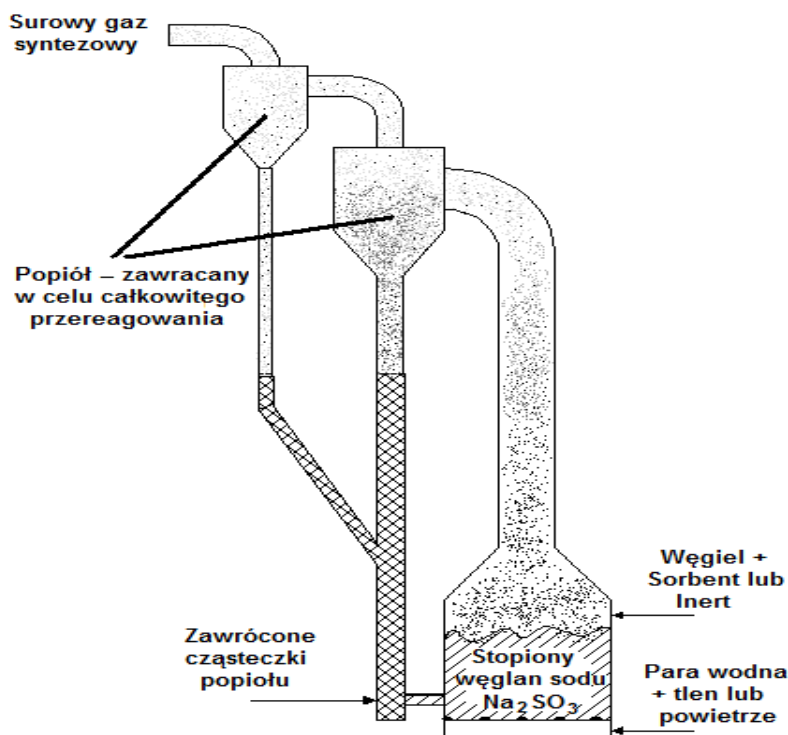


Rysunek 8. Zasada pracy zgazowacza Saarberg-Otto [1]

2.2.5. Metoda Kellog

Węgiel w tej metodzie poddawany jest parowo – tlenowemu zgazowaniu w kąpeli ciekłego węglanu sodu [Na₂CO₃], pod wysokim ciśnieniem. W wyniku zgazowania węgla, o uziarnieniu od 1,7 do 0,85 [mm], który przebiega w temperaturze 930 [°C] oraz pod ciśnieniem 8,5 [MPa] otrzymuje się gaz o wartości opałowej 13,0 [MJ/m³] i składzie zawartości metanu [H₂] 45 [%], tlenku węgla [CO] 33,5 [%], dwutlenku węgla [CO₂] 13,3 [%], metanu [CH₄] 7,5 [%], azotu [N₂] 0,4 [%] oraz siarkowodoru [H₂S] 0,3 [%]. Otrzymany w ten sposób gaz jest gazem niskokalorycznym oraz przeznaczony do spalania w turbinach gazowych, które napędzają generatory prądu elektrycznego. Przebieg procesu wygląda następująco. Węgiel, o uziarnieniu maksymalnie 6 [mm], mieszany jest ze stałym węglanem sodu [Na₂CO₃] w odpowiedniej proporcji oraz zostaje wprowadzany do reaktora przy pomocy powietrza sprężonego o ciśnieniu wynoszącym około 3 [MPa]. Reaktor w dolnej części wypełniony jest nie tylko stopionym węglanem sodu ale również tworzącymi się w procesie siarczanem oraz siarczkiem sodu. Temperatura kąpeli wynosi około 1000 [°C] oraz jest łatwa do regulacji. W procesie tym następuje praktycznie całkowite przereagowanie węgla wsadowego. Zastosowane mogą być wszystkie rodzaje węgla, rozpoczynając od węgla brunatnych do węgla antracytowych, bez żadnego ich wstępnego przygotowania. Praktycznie cała siarka oraz substancja mineralna, która zawarta jest w węglu zostaje zatrzymana

w kąpeli stopionych soli [1,6].



Rysunek 9. Schemat pracy reaktora w metodzie Kellog [6]

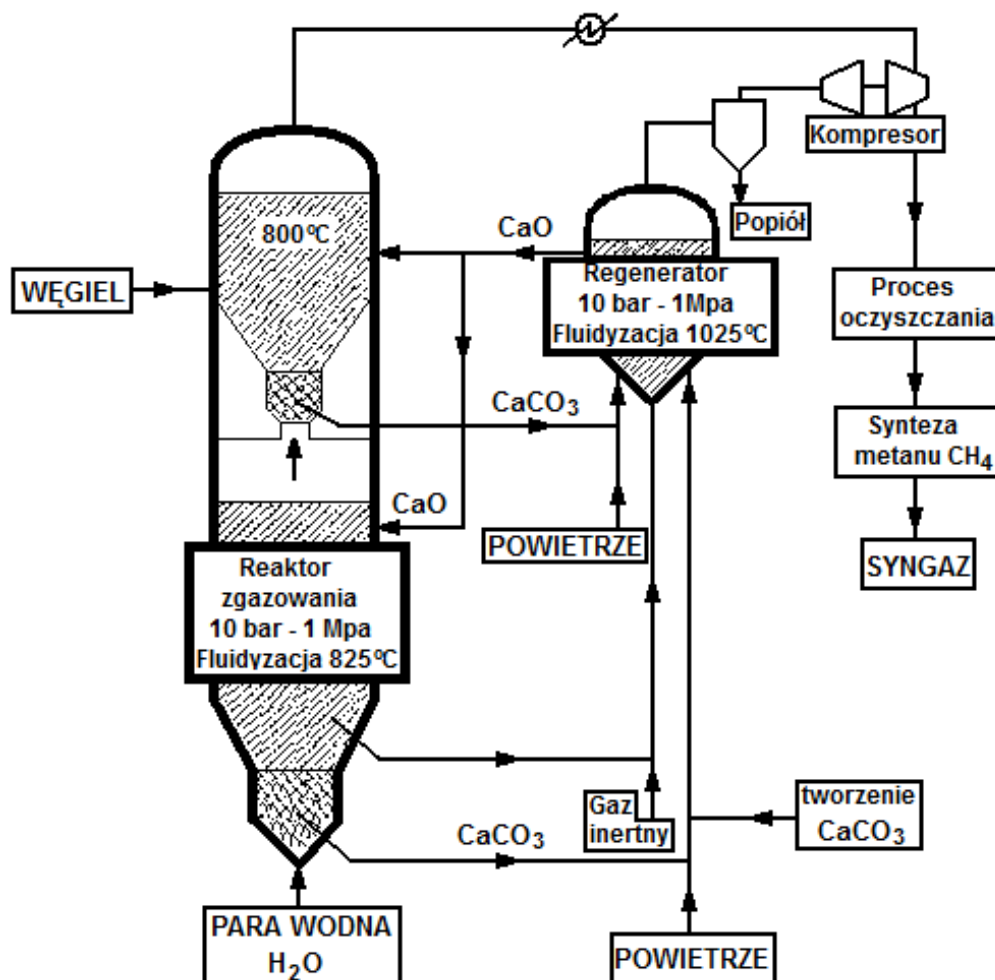
2.2.6. Metoda Patgas oraz Atgas

Metody te polegają na autotermicznym zgazowaniu węgla, przy pomocy tlenu $[O_2]$ i pary wodnej $[H_2O]$, w kąpeli ciekłego żelaza oraz żużla. W obydwu metodach, węgiel rozdrobniony poniżej 3 [mm], podawany jest bezpośrednio do wanny z ciekłym żelazem przy pomocy strumienia pary wodnej $[H_2O]$ o ciśnieniu 0,44 [MPa], oraz również tak samo sprężonego tlenu $[O_2]$ do warstwy płynnego żużla. W procesie Patgas otrzymuje się gaz o składzie 64,5 [%] tlenku węgla $[CO]$, 35 [%] wodoru $[H_2]$ oraz 0,5 [%] azotu $[N_2]$. Uzyskany gaz posiada kaloryczność 2800 [kcal/Nm³]. W procesie Atgas natomiast, gaz powstały w procesie Patgas, poddawany jest konwersji wodnej $[CO]$ oraz metanizacji. Następnie podlega sprężaniu i w efekcie końcowym powstaje syntetyczny gaz ziemny o kaloryczności znacznie wyższej niż w metodzie Patgas wynoszącej około 8400 [kcal/Nm³] [1,8].

2.2.7. Metoda CO_2 – akceptor

Metoda ta charakteryzuje się tym, że do procesu zgazowania podaje się mieszaninę węgla oraz kalcynowanego dolomitu $[CaO]$. Spełnia on jednocześnie podwójną rolę. Po pierwsze wiąże tworzący się dwutlenek węgla $[CO_2]$ oraz dostarcza, w wyniku egzotermicznej reakcji, ciepło, które jest niezbędne do przeprowadzenia procesu zgazowania węgla. Układ ten składa się z dwóch części, z reaktora zgazowania jak również regeneratora. Rozdrobniony węgiel, wysuszony oraz podgrzany do odpowiedniej temperatury, podawany jest do pracującego pod ciśnieniem 1 [MPa] reaktora pod warstwą fluidalną, która została utworzona poprzez koksik. W temperaturze około 800 do 850 [°C] zachodzi proces

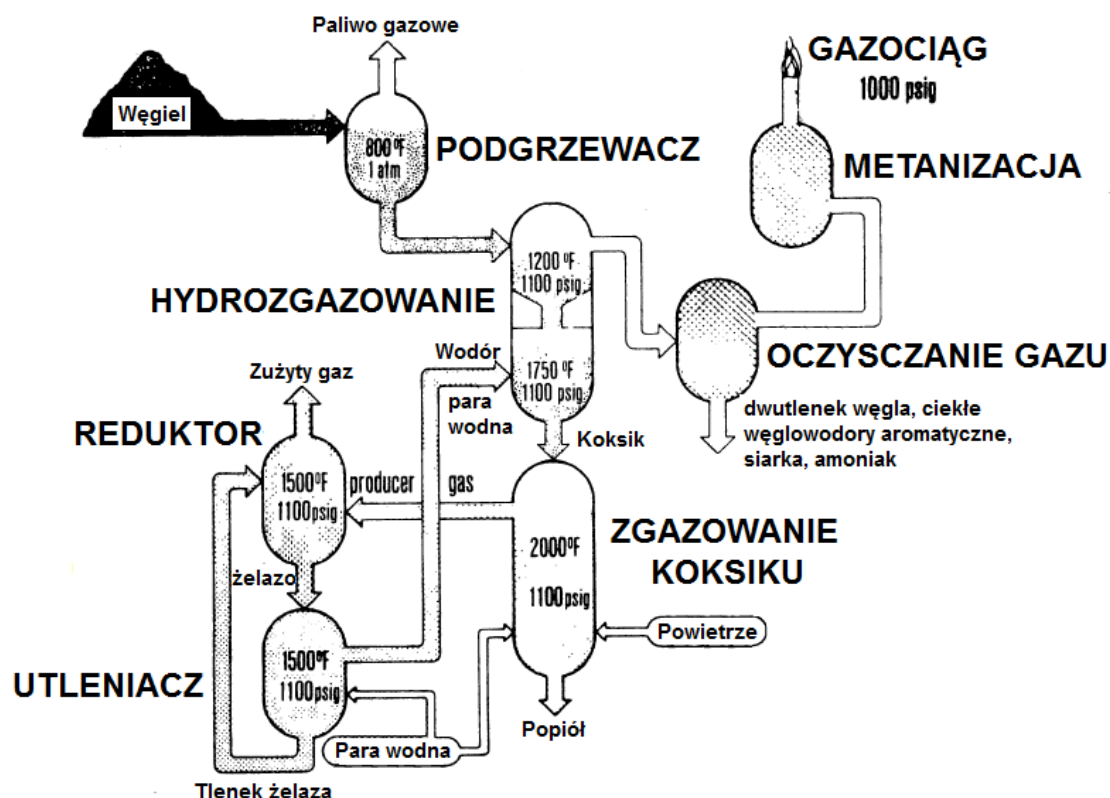
gwałtownego odgazowania oraz zgazowania parą wodną [H₂O]. W ten sposób wytworzony gaz po jego odpyleniu przechodzi przez wymiennik ciepła. Węglany [CaCO₃], które zbierają się w dolnej części reaktora, transportowane są za pomocą powietrza do regeneratora. Otrzymany w tej metodzie gaz, posiada skład o zawartości metanu [H₂] 56 [%], tlenku węgla [CO] 15 [%], dwutlenku węgla [CO₂] 11 [%], metanu [CH₄] 14 [%] oraz śladowe ilości azotu [N₂] i amoniaku [NH₃] [1,4].



Rysunek 10. Proces CO₂-akceptor [1]

2.2.8. Metoda Hygas

Metoda ta jest procesem tzw. hydrozgazowania węgla w połączeniu ze zgazowaniem koksiku, pod wysokim ciśnieniem. Pozwala to na otrzymywanie gazu wysokokalorycznego. Występują trzy zbadane wersje procesu hydrozgazowania, które się różnią sposobem wytwarzania wodoru [H₂] służącego do przeprowadzenia procesu. Wodór [H₂] można uzyskać przy parowo – tlenowym zgazowaniu węgla (tak jak w metodzie IGCC), zgazowaniu elektrotermicznym bądź w wyniku tzw. utleniania – redukcji tlenków żelaza z gazu powstałego ze zgazowania koksiku. Technologia ta nazywana jest również system para – żelazo. Poniżej został przedstawiony schemat pozyskiwania wodoru za pomocą wersji trzeciej, czyli w wyniku tzw. utleniania – redukcji tlenków żelaza z gazu powstałego ze zgazowania koksiku [1,9].



Rysunek 11. Utlenianie – redukcja tlenków żelaza z gazu powstałego ze zgazowania koksiku [9]

2.2.9. Metoda Hydrane

Metoda ta polega na otrzymywaniu gazu syntezowego, wysokokalorycznego poprzez bezpośrednią reakcję węgla z wodorem [H_2]. Węgiel wsadowy, może być każdy gatunek węgla, reaguje z wodorem [H_2] zawartym w gorącym gazie. Tworzący się w trakcie procesu koksik opada do złoża fluidalnego, gdzie ulega dalszemu przereagowaniu z wodorem [H_2]. Wodór potrzebny do przeprowadzenia procesu otrzymywany jest w oddzielnym reaktorze poprzez parowo – tlenowe zgazowanie części koksiku [1].

2.3. Trzecia generacja

Trzecia generacja to procesy technologiczne, które wykorzystują ciepło potrzebne do procesu zgazowania pochodzące z wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych. Jest już kilka koncepcji na przeprowadzanie takiego procesu ale jak na razie są one w fazie badań laboratoryjnych. Dopiero w najbliższych latach można się spodziewać ewentualnie jakiejś instalacji pilotażowej. Zastosowanie reaktorów jądrowych daje po pierwsze oszczędność surowca węglowego, a po drugie przyczynia się do korzystnych zmian przebiegu samego procesu, eliminując dzięki temu konieczność usuwania znacznych ilości dwutlenku węgla [CO_2] z gazu. Średnie temperatury pracy reaktorów jądrowych wynoszące od 950 do 980 [$^{\circ}C$] dają ogromne możliwości, wykorzystania ich jako źródła ciepła potrzebnego do przeprowadzenia procesu zgazowania. Jedynym problemem, jaki może się pojawić przy próbach wdrażania takich instalacji z wykorzystaniem reaktora jądrowego, mogą być sprzeciwy ludności, ponieważ nie każdy jest zwolennikiem energii Atomowej. W kolejnym

podpunkcie zostanie dokładnie opisana technologia IGCC na podstawie schematu RWE z zastosowaniem gazogeneratora typu Winkler [1].

3. Podsumowanie

Współcześnie bardzo duży nacisk stawia się na uwarunkowania formalno – prawne w Unii Europejskiej, dotyczące ochrony środowiska, czyli emisji szkodliwych zanieczyszczeń do atmosfery a w szczególności dwutlenku węgla [CO₂]. Stąd też technologia IGCC ma bardzo duże znaczenie ekologiczne, gdyż gaz otrzymany w procesie zgazowania jest oczyszczany jeszcze przed procesem spalania. Jest to znacznie bardziej skuteczna metoda niż metody stosowane w technologiach dotychczasowych. Technologia IGCC posiada szereg innych zalet. Należałoby tutaj wspomnieć również o braku odpadów paleniskowych, które w tradycyjnych instalacjach pochodzą z procesu spalania węgla. Również krótki czas rozruchu całej instalacji, a jednocześnie możliwość uzyskania dużych zmian obciążeń w krótkim czasie. Bardzo ważną zaletą również jest małe zapotrzebowanie wody chłodzącej, wynoszące 40 [%] mniej niż w technologii na parametry podkrytyczne [10]. Należy podkreślić, że węgiel posiada takie właściwości, że jeżeli zostanie poddany procesowi zgazowania to będzie posiadał parametry czystości zbliżone do gazu ziemnego, według którego są obecnie określone standardy norm środowiskowych w unii Europejskiej.

Instalacji pracujących w technologii IGCC jest jednak jak na razie niewiele i są to jak na razie jedynie projekty pilotażowe. Testowane są one we Włoszech, w Holandii oraz w Niemczech. Technologia zgazowania węgla spore zainteresowanie budzi również w Polsce. Pracami badawczymi nad procesem zgazowania węgla oraz jego wdrożenia w Polskiej energetyce zajmują się między innymi AGH (Akademia Górniczo – Hutnicza w Krakowie), GIG (Główny Instytut Górnictwa), IChPW (Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu) oraz PŚI (Politechnika Śląska) [11]. W pracach tych preferowane kierunki rozwoju górnictwa w Polsce jak również na całym świecie dotyczą:

- karbochemii czyli wytwarzaniu nowych produktów na bazie wydobytego węgla,
- czystej energetyki węglowej (niskoemisyjnej), ze szczególnym naciskiem na ograniczenie emisji dwutlenku węgla [CO₂]. Najbardziej perspektywiczna tutaj to technologia IGCC — Integrated Gasification Combined Cycle,
- podziemna konwersja węgla w inne nośniki energii. Grupa ta dotyczy biotechnologii podziemnej (BUCC — Biotechnology Underground Coal Conversion) oraz zgazowania podziemnego (UCG — Underground Coal Gasification) [10].

Największe znaczenie w przeprowadzanych pracach badawczych posiada właśnie technologia IGCC. Aktualnie prowadzone są badania w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu (IChPW) nad wpływem użycia dwutlenku węgla [CO₂] jako czynnika zgazowującego. Efektem tego jest wyższa sprawność całego procesu a zarazem niższa emisyjność dwutlenku węgla [CO₂]. Posiadanie technologii IGCC w Polsce przyczyniłoby się do sporej niezależności od importu różnego rodzaju surowców energetycznych, ponieważ gaz uzyskany w procesie zgazowania, mógłby być również używany do produkcji wysokojakościowych paliw, które miałyby na celu zastąpienie ropy naftowej [2,12].

Dużo inwestorów zastanawia się, w które technologie inwestować, aby z jednej strony najefektywniej ograniczyć emisję dwutlenku węgla [CO₂], a z drugiej strony mieć technologię, która będzie posiadała wysoką sprawność, niezawodność oraz aby dokonana

inwestycja w nią się opłacała. W przypadku instalacji IGCC sprawność jest wysoka, ale w dużym stopniu odstrasza ją jej koszt. Dużą niedogodnością jest również fakt, że niestety nie nadaje się ona do modernizacji obecnie pracujących instalacji energetycznych. Wydaje się jednak, że biorąc pod uwagę koszty jakie będzie trzeba płacić, związane z emisjami dwutlenku węgla [CO₂], to instalacja IGCC staje się opłacalna. Czystej energii nie należy postrzegać jedynie jako kosztu, ale powinniśmy rozpatrywać jej opłacalność oraz uwzględnić problemy, które mogą dzięki niej być rozwiązane [2,12,13].

Bibliografia:

1. Akademia Górniczo – Hutnicza, Metody zgazowania węgla, Korzeń Zbigniew, Kraków 2005/2006.
2. Węgiel i nowoczesne technologie – wywiad Wojciecha Kwinta z Rod Christie, szefa GE Energy na Europę Środkową i Wschodnią, Rosję i kraje WNP. Energia Gigawat – kwiecień 2007.
3. http://www.cire.pl/pliki/2/eg_czyste_technologie_ge.pdf
4. <http://www.mg.gov.pl/NR/rdonlyres/EB0B7DB6-8D76-41FE-94B650176C2CA721/56375/Studiumwykonalnosci.pdf>
5. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments, P. Mondal, G.S. Dang, M.O. Garg, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee-247667, Utrakhand, India, Elsevier - Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 8, August 2011, Pages 1395–1410.
6. Coal gasification as Alternative Fuel for Glass Industry, Presented by Donald L. Bonk, Senior Technical Advisor, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, July 27, 2005.
7. <http://www.flickr.com/photos/79173425@N03/8617716554/>
8. <http://tech.money.pl/przemysl/patenty/pl-106405-419339.html> Patent: PL 106405 B2
9. http://knowledgepublications.com/hydrogen/hydrogen_manufacture_detail.htm
10. <http://www.zgazowaniewegla.agh.edu.pl/>
11. <http://www.ogrzewnictwo.pl/artykuly/bledy-popelniane-przy-termomodernizacji-budynkow-mieszkalnych>
12. Możliwość ograniczenia emisji CO₂ w energetyce, prof. dr hab. inż. Wojciech Nowak, dr inż. Izabela Majchrzak – Kucęba, mgr Anna Majchrzak, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2010.
13. AGH, Wydział Energetyki i Paliw. Zgazowanie węgla - szansa na czyste jutro, Michał Kumor, Kraków 2010.

5. ANALIZA EKONOMICZNA NOWOCZESNYCH BLOKÓW WĘGLOWYCH W TECHNOLOGII IGCC

Mathias Romańczyk

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Katedra Maszyn Ciepłych

al. Armii Krajowej 21; 42-201 Częstochowa

Promotor: Prof. dr hab. inż. Witold Elsner

Email: mathias@imc.pcz.czyst.pl

1. Wstęp

Rozdział ten poświęcony jest przedstawieniu analizy ekonomicznej konwencjonalnych bloków węglowych kocioł – turbina na parametry nad i podkrytyczne w stosunku do nowoczesnych bloków węglowych w technologii IGCC przeprowadzonej spośród kilku publikacji wykonanych przez *NETL – National Energy Technology Laboratory (USA)* [1,2,3]. Do analizy tej zostały przyjęte bloki energetyczne, których moc elektryczna netto wynosiła mniej więcej 550 [MW], natomiast ich moce brutto wahały się w granicach od 580 [MW] do około 680 [MW]. Przyjęto w obliczeniach określone parametry pracy. Dla bloków węglowych na parametry podkrytyczne wynosiły one: 170 [bar] / 566 [°C] / 566 [°C], a dla parametrów nadkrytycznych przyjęto: 245 [bar] / 600 [°C] / 620 [°C]. Istnieją również wyższe parametry pracy. Są to tzw. parametry ultra nadkrytyczne wynoszące: 280 [bar] / 730 [°C] / 760 [°C]. Jednakże nie mogą zostać zrealizowane obecnie w praktyce, ze względu materiałów hutniczych. Nie są one jak na razie dostosowane do tak wysokich parametrów pracy. Pojawiają się one zapewne dopiero w najbliższych latach. Dla technologii IGCC uznano, że najbardziej charakterystyczne a jednocześnie spełniające wymagania elektrowni węglowych są instalacje oferowane aktualnie przez General Electric (GE), Conoco Philips (CoP) oraz Shell. Omawiane bloki IGCC oferowane były do dostawy już w roku 2010. Zamieszczone dane technologiczne jak i wyniki obliczeń określono dla współczynnika wykorzystania mocy zainstalowanej rzędu 80 [%] oraz dla węgla kamiennego typu Illinois No.6, który posiada ciepło spalania – HHV równe 27,1 [MJ/kg]. Każdy omawiany blok IGCC składa się z dwóch równoległych ciągów technologicznych które zawierają gazogenerator, turbinę gazową oraz kocioł odzysknicowy. Gaz z węgla jest najpierw oczyszczany, następnie doprowadzany do komory spalania turbiny gazowej. Spaliny wychodzące z turbiny doprowadzane są do kotła odzysknicowego, gdzie wytworzona w nim para doprowadzana jest do turbiny parowej, jednej wspólnej dla obu ciągów technologicznych.

Analiza ta ma na celu głównie pokazać jakie są jednostkowe koszty inwestycyjne poszczególnych instalacji [USD/kW], sprawności [%] netto analizowanych wariantów z oraz bez redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂] oraz zdyskontowanych kosztów energii elektrycznej [mills/kWh] [2,4].

Zdyskontowany koszt energii elektrycznej (ang. Levelized Cost of Electricity – LCOE). Jest to koszt wytwarzania energii elektrycznej w momencie podłączenia się do sieci energetycznej (zwykle w [Euro/kWh] lub tak jak zostało to użyte przy tej kalkulacji

w dolarach [mills/ kWh], ponieważ 1000 mills = 1 USD). Obejmuje on w sobie koszty inwestycyjne, koszty kapitału początkowego, koszty eksploatacyjne stałe oraz zmienne, koszty paliwowe, koszty związane z emisją dwutlenku węgla [CO₂] oraz koszty konserwacji. Taki rodzaj kalkulacji wspiera nie tylko decydentów ale również wielu naukowców w podejmowaniu różnego rodzaju decyzji, czy technologia jest opłacalna, jakie są korzyści itp. Można go obliczyć według poniższego wzoru [4,5].

$$L_{COEP} = \frac{(CCF_p)(TPC) + [(LFF_1)(OCF_1) + (LFF_2)(OCF_2) + \dots] +}{(CF)(kWh)} + \frac{(CF)[(LFF_1)(OCV_1) + (LFF_2)(OCV_2) + \dots]}{(CF)(kWh)}$$

L_{COEP} – zdyskontowany koszt energii elektrycznej, mills/kWh
 P – okres dyskonta (np. 20 lat)
 CCF_p – współczynnik kosztu kapitału
 TPC – całkowity koszt obiektu
 LF_{rn} – współczynnik dyskonta dla n -tej kategorii stałych kosztów eksploatacyjnych
 OC_{rn} – n -ta kategoria stałych kosztów eksploatacyjnych odniesiona do pierwszego roku budowy
 CF – współczynnik wykorzystania mocy zainstalowanej obiektu (najczęściej 80–85%)
 LF_{vn} – współczynnik dyskonta dla n -tej kategorii zmiennych kosztów eksploatacyjnych
 OC_{vn} – n -ta kategoria zmiennych kosztów eksploatacyjnych odniesiona do pierwszego roku budowy
 kWh – energia elektryczna wyprodukowana w ciągu roku w odniesieniu do 100% mocy zainstalowanej

Rysunek 1. Schemat obliczania zdyskontowanego kosztu energii elektrycznej [4]

2. Opis poszczególnych instalacji IGCC

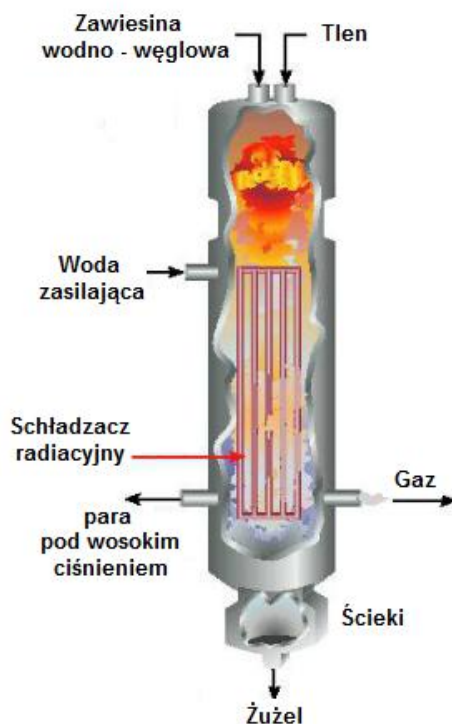
W pierwszej kolejności zostaną omówione poszczególne instalacje IGCC, czym się charakteryzują, jak przebiega w nich proces zgazowania węgla, itp. rozpoczynając od instalacji IGCC firmy General Electric (GE), kolejno instalacja IGCC firmy Conoco Philips (CoP) oraz ostatecznie instalacja IGCC firmy Shell. Następnie zostaną przedstawione schematy blokowe analizowanych układów IGCC, aby móc zobaczyć czym się od siebie różnią. Kolejno zostaną przedstawione charakterystyki emisji zanieczyszczeń, jakie generują analizowane układy, takich jak dwutlenku węgla [CO₂], dwutlenku siarki [SO₂], tlenku azotu [NO_x], pyłów [PM] oraz rtęci [Hg]. Ostatecznie zostaną przedstawione zdyskontowane koszty produkcji energii elektrycznej w USD obliczone w odniesieniu do roku 2007.

2.1. Charakterystyka bloku IGCC firmy General Electric (GE)

Blok IGCC firmy General Electric opiera się o dostarczany w przeszłości gazogenerator firmy Texaco posiadający dwa schładzacze gazu, radiacyjny oraz wtryskowy tzw. Quench gazu. Węgiel będący w postaci emulsji wodnej, gdzie jego wagowy udział wynosi około 63 [%], doprowadzany zostaje pod ciśnieniem do gazogeneratora poprzez pompy mułowe. Wartość wytwarzanego w nich ciśnienia musi przekraczać ciśnienie

występujące w gazogeneratorze, które wynosi około 5,6 [MPa]. Węgiel zostaje poddany procesowi zgazowania w temperaturze wynoszącej około 1300 [°C].

Gaz uzyskany w procesie zgazowania tzw. gaz surowy wraz ze stopionymi cząsteczkami stałymi przepływa najpierw do schładzacza radiacyjnego, gdzie zostaje schłodzony do temperatury wynoszącej około 590 [°C], wtedy cząsteczki płynnego żużla się zestalają. W kolejnym etapie następuje gaszenie gazu poprzez wtrysk pary wodnej [H₂O] tzw. Quench gazu, później następuje hydroliza tlenosiarczku węgla [COS], oddzielanie cząsteczek stałych w skruberze, usuwanie rtęci [Hg] oraz usuwanie dwutlenku węgla [CO₂] i dwutlenku siarki [SO₂] w instalacji Selexol dwu stopniowej. Poniżej został przedstawiony schemat gazogeneratora firmy GE (dawniej Texaco) [4,6].



Rysunek 2. Gazogenerator firmy GE (dawniej Texaco) [6]

Blok IGCC firmy General Electric składa się z dwóch turbin gazowych klasy F o mocy netto równej 185 [MW]. Posiadają temperaturę spalania powyżej 1370 [°C] oraz stosunek ciśnień wynoszący 18,5 (te dane zostały ustalone dla gazu ziemnego – nie zostały one jednak potwierdzone dla gazu otrzymanego ze zgazowania węgla). Do obliczeń przyjęto i założono, że przy gazie ze zgazowania węgla moc brutto obu tych turbin gazowych będzie wynosić 464,3 [MW]. Do komory spalania turbiny gazowej będzie doprowadzany azot [N₂] (który jest produktem ubocznym z tlenowni). Rozcieńczenie gazu z węgla azotem [N₂] wpłynie na zmniejszenie emisji jego tlenków [NO_x]. Blok IGCC oferowany przez General Electric posiada również dwa kotły odzysknicowe, które produkują parę z ciepła pochodzącego ze spalin wylotowych z turbin gazowych. Dodatkowa spora ilość pary pochodzi z radiacyjnych schładzaczy gazu, które są umieszczone bezpośrednio za gazogeneratorami. Konstrukcja tych schładzaczy radiacyjnych ogranicza natomiast ciśnienie

tej pary do około 12,4 [MPa]. Kolejnym elementem Bloku IGCC firmy GE jest turbina parowa o mocy 298,9 [MW] oraz parametrach pary 12,4 [MPa] / 566 [°C]. Również do tej instalacji należy turbina rozprężna o mocy 7,1 [MW], której zadaniem jest redukować ciśnienie gazu pochodzącego z gazogeneratorów (5,6 [MPa]) do wartości ciśnienia, jaka jest wymagana na wlocie do turbiny gazowej typu GE – F [4,6].

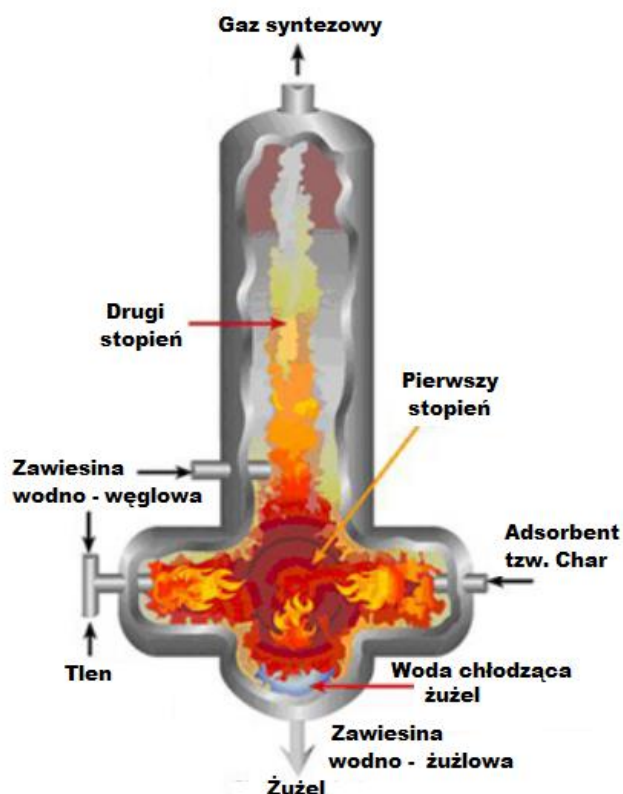
Wielkości charakteryzujące moc [MW] analizowanego bloku IGCC firmy General Electric przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela 1. Wielkości charakteryzujące moc [MW] bloku IGCC firmy General Electric [4]

Wyszczególnienie	Bez redukcji emisji CO ₂	Z redukcją emisji CO ₂
2 turbiny gazowe GE – F, MW	464,3	464,0
1 turbina parowa, MW	298,9	274,7
1 turbina rozprężna, MW	7,1	6,3
Razem moc brutto, MW	770,3	745,0
Potrzeby własne bloku, MW	130,1	189,3
Moc bloku netto, MW	640,2	555,7
Zużycie węgla (Illinois No. 6), t/h	222,1	227,0
Sprawność netto (HHV), %	38,2	32,5

2.2. Charakterystyka bloku IGCC firmy Conoco Philips E-Gas™

Omawiany blok IGCC firmy Conoco Philips E-Gas™ jest natomiast udoskonaloną wersją bloku (CoP - Conoco Philips) o mocy 265 [MW], pracującego od ponad kilkunastu lat w elektrowni Wabash River, która zlokalizowana jest w West Terre Saute, (USA). Węgiel w postaci zawiesiny wodno – węglowej, gdzie jego wagowy udział wynosi około 63 [%], doprowadzany zostaje do dwustopniowego gazogeneratora pod ciśnieniem, które wytwarzane jest przez pompy młotowe. Poniżej został przedstawiony gazogenerator firmy Conoco Philips E – Gas™ (CoP) [4,7].



Rysunek 3. Gazogenerator firmy E – Gas, Conoco Philips (CoP) [7]

Do pierwszego stopnia gazogeneratora doprowadzane zostaje około 78 [%] zawiesiny wodno węglowej. Ulega ona zgazowaniu w temperaturze około 1370 [°C] przy ciśnieniu równym 4,2 [MPa]. Pozostała część tej emulsji wodno – węglowej zostaje wtryskiwana do drugiego stopnia, gdzie w wyniku endotermicznej reakcji następuje obniżenie się temperatury całej ilości wytworzonego gazu. Następnie gaz surowy wychodzący z gazogeneratora doprowadzany zostaje do schładzacza wodno – rurowego, w którym wykorzystywane jest ciepło gorącego gazu do produkcji pary wodnej [H₂O], która głównie doprowadzana jest do turbiny parowej poprzez kocioł odzysknicowy. Kolejnymi etapami procesu są, odpylanie gazu w cyklonie jak również w filtrze ceramicznym, hydroliza tleno – siarczku węgla [COS], usuwanie rtęci [H_g], usuwanie siarczku wodoru [H₂S] w instalacji dwustopniowej Selexol oraz ostatecznie pozysk siarki [S] elementarnej za pomocą instalacji Clausa. Gaz już oczyszczony z wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń doprowadzany zostaje do turbiny gazowej klasy F o mocy elektrycznej netto wynoszącej 185 [MW]; stosunku ciśnień 18,5 oraz temperaturze spalania powyżej 1370 [°C]. Wyżej wymienione dane dla turbiny gazowej klasy F oficjalnie ustalone są dla gazu ziemnego - nie zostały jednak jeszcze potwierdzone dla gazu pochodzącego ze zgazowania węgla. W analizie tej ekonomicznej przyjęto, że przy gazie ze zgazowania węgla, moc brutto generowanych obu turbin gazowych będzie wynosiła 464 [MW]. W następnym etapie doprowadzany zostaje azot [N₂] do komory spalania turbiny gazowej, który jest produktem ubocznym tlenowni. Uzyskuje się zatem rozcieńczenie gazu powstałego ze zgazowania węgla, co wpływa pozytywnie na zmniejszenie emisji jego tlenków azotu [NO_x]. Następnie spaliny opuszczające turbinę gazową kierowane są do kotła odzysknicowego, gdzie produkowana jest para wodna [H₂O]. Dodatkowo część pary wodnej

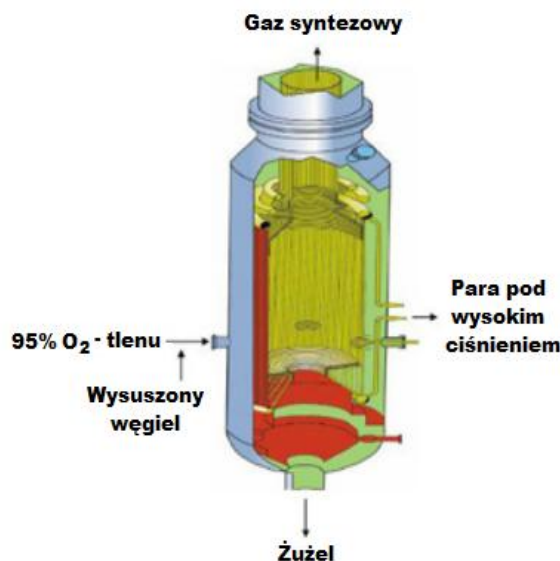
[H₂O] pochodzi z wodno – rurowego schładzacza gazu, który umieszczony jest bezpośrednio za gazogeneratorem. Następnie para wodna [H₂O] wytworzona kierowana jest na jedną wspólną dla obu ciągów technologicznych turbinę parową. Turbina parowa posiada moc elektryczną 229,8 [MW] oraz parametry pary wynoszące 12,4 [MPa] / 538 [°C]. Jest ona zasilana z obu kotłów odzysknicowych. Poniżej w tabeli zostały przedstawione wielkości charakteryzujące moc [MW] analizowanego bloku IGCC firmy Conoco Philips [4,7].

Tabela 2. Wielkości charakteryzujące moc [MW] bloku IGCC firmy Conoco Philips [4]

Wyszczególnienie	Bez redukcji emisji CO ₂	Z redukcją emisji CO ₂
2 turbiny gazowe GE – F, MW	464,0	464,0
1 turbina parowa, MW	278,5	229,8
Razem moc brutto, MW	742,5	745,0
Potrzeby własne bloku, MW	119,1	175,6
Moc bloku netto, MW	623,4	518,2
Zużycie węgla (Illinois No. 6), t/h	210,4	216,8
Sprawność netto [HHV], %	39,3	31,7

2.3. Charakterystyka bloku IGCC firmy Shell

Blok IGCC firmy Shell składa się również z dwóch równoległych ciągów technologicznych, które zawierają w sobie gazogenerator, turbinę gazową oraz kocioł odzysknicowy. Jest to schemat blokowy identyczny z wyżej przedstawionymi technologiami IGCC firm GE oraz CoP, co będzie można później zobaczyć w porównaniu schematycznym analizowanych technologii IGCC. Proces zgazowania wygląda natomiast inaczej. Węgiel należy wstępnie wysuszyć aby posiadał do 5 [%] wilgoci całkowitej. Następnie jest on mielony oraz doprowadzany do gazogeneratorsa poprzez służę ciśnieniową. Gazogenerator firmy Shell został przedstawiony na następnej stronie [4,8].



Rysunek 4. Gazogenerator firmy Shell [8]

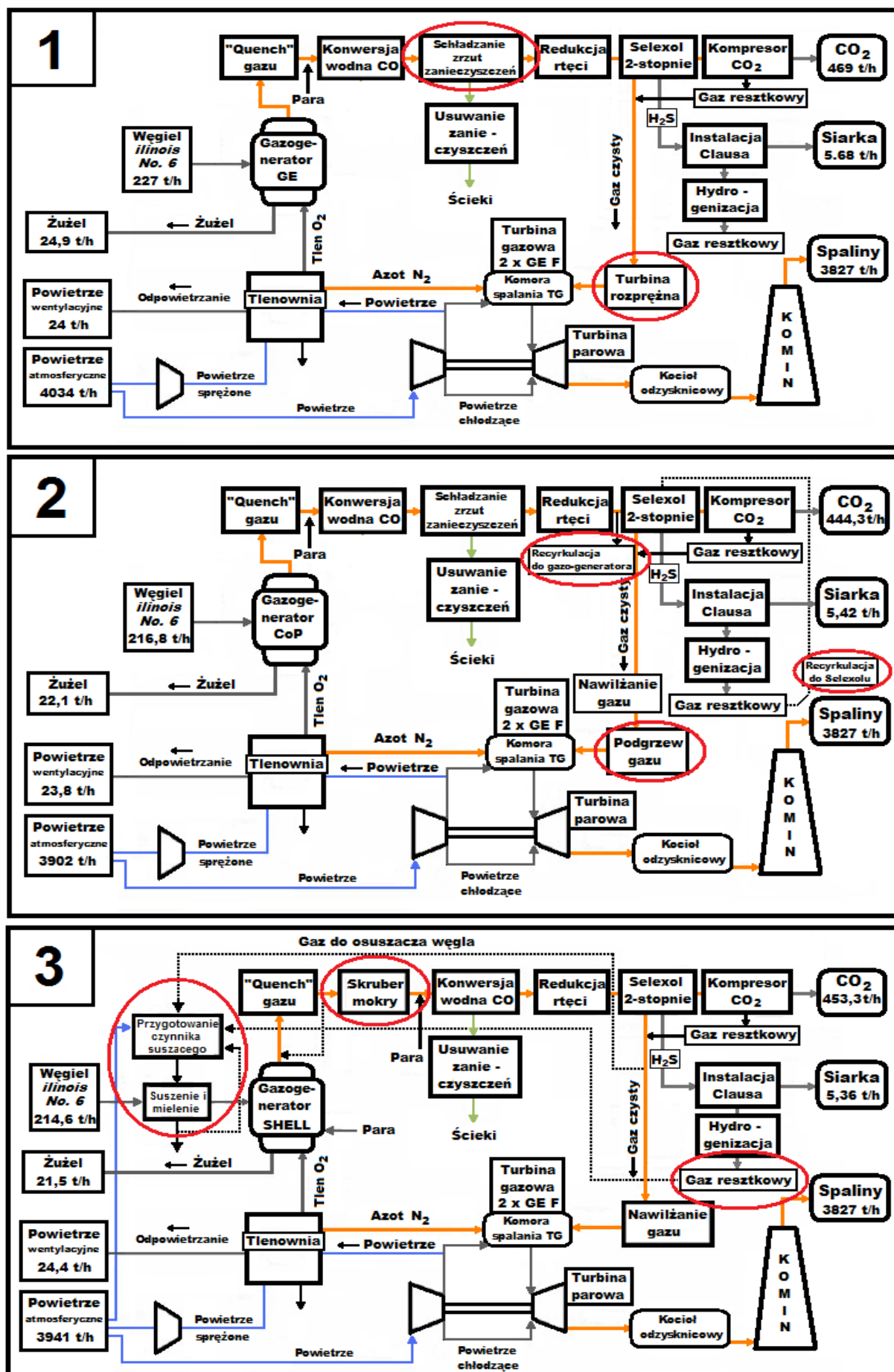
Ciśnienie pracy gazogeneratora wynosi 45 [bar], a temperatura pracy 1400 do 1450 [°C]. Gaz otrzymany z węgla jest najpierw oczyszczany a później doprowadzany do turbiny gazowej. Spaliny z tej turbiny kolejno kierowane są do kotła odzysknicowego, a para w nim wytworzona doprowadzana jest do jednej wspólnej turbiny parowej dla obu ciągów technologicznych. Poniżej w tabeli zostały przedstawione wielkości charakteryzujące moc [MW] analizowanego bloku IGCC firmy Shell [4,8].

Tabela 3. Wielkości charakteryzujące moc [MW] bloku IGCC firmy Shell [4]

	Bez redukcji emisji CO ₂	Z redukcją emisji CO ₂
2 turbiny gazowe GE – F, MW	464,0	464,0
1 turbina parowa, MW	284,0	229,8
Razem moc bloku (brutto), MW	748,0	693,5
Potrzeby własne bloku, MW	112,2	176,4
Moc bloku (netto), MW	635,9	517,1
Zużycie węgla (Illinois No. 6), t/h	205,3	214,6
Sprawność bloku netto [HHV], %	41,1	32,0

3. Schematy blokowe analizowanych układów IGCC

Następnie przedstawiono schematy blokowe analizowanych powyżej układów IGCC, aby móc zobaczyć czym się od siebie różnią. Różnice zostały zaznaczone na czerwono.



Rysunek 5. Powyższy rysunek oznaczony numerem 1 jest to technologia IGCC firmy General Electric (GE). Rysunek numer 2 jest to technologia IGCC firmy Conoco Philips (CoP), natomiast rysunek o numerze 3 jest to technologia IGCC firmy Shell [4]

Patrząc na powyższe schematy blokowe IGCC można zauważyć, że różnice pomiędzy nimi są jedynie nieznaczne. Te które występują, zostały oznaczone czerwonym kółkiem.

Analizując pierwszy schemat bloku IGCC firmy General Electric, różni się on od kolejnych schematów dwoma rzeczami. Po **konwersji wodnej CO** następuje **schładzanie oraz zrzut zanieczyszczeń**. Tak samo jest w schemacie drugim. Natomiast w schemacie trzecim po tzw. „**Quench gazu**” para przepływa do **skrubera mokrego**, przed **konwersją wodną CO**. W pierwszym i drugim przypadku nie występuje **skruber mokry**. Druga różnica analizowanych układów występuje przed wprowadzeniem gazu do turbiny gazowej. W pierwszym przypadku gaz czysty kierowany jest najpierw do **turbiny rozprężnej** a następnie dopiero do **komory spalania TG** – turbiny gazowej. W przypadku drugim następuje najpierw **nawilżenie gazu**, kolejno **podgrzew gazu** oraz dopiero później gaz kierowany jest do komory spalania turbiny gazowej. W trzecim przypadku występuje jedynie **nawilżenie gazu** przed wprowadzanie gazu czystego do komory spalania turbiny gazowej.

Analizując drugi schemat bloku IGCC firmy Conoco Philips (CoP) występują dwie różnice związane z recyrkulacją gazu resztkowego. **Gaz resztkowy** pochodzący z **kompresora CO₂** jest recyrkulowany powrotem do **gazogeneratora**, natomiast **gaz resztkowy** pochodzący z **hydrogenizacji po instalacji Clausa** recyrkulowany jest powrotem do **Selexola 2 – stopniowego**. Przy schemacie blokowym IGCC firmy GE oznaczonym numerem **1** nie występuje nic takiego.

Analizując trzeci schemat bloku IGCC firmy Shell można zauważyć, że **gaz resztkowy** kierowany jest powrotem do **osuszacza węgla** oznaczony na powyższym schemacie **3** pod nazwą „**Przygotowanie czynnika suszącego**”. Tutaj znów można zauważyć kolejną różnicę występującą między tymi schematami blokowymi. A jest nią mianowicie fakt, że w bloku IGCC firmy Shell dochodzi dodatkowo instalacja **suszenia i mielenia** węgla oraz instalacja **przygotowania czynnika suszącego**. W pozostałych dwóch przypadkach **1** oraz **2** analizowanych schematów węgiel podawany jest do procesu zgazowania w postaci emulsji wodno – węglowej, więc nie konieczne jest wcześniejsze jego suszenie [3,4].

4. Analiza emisji zanieczyszczeń, sprawności netto wraz z analizą ekonomiczną analizowanych bloków IGCC

W kolejnym etapie przedstawiono charakterystyki emisji zanieczyszczeń wyżej omawianych bloków IGCC bez redukcji emisji CO₂ oraz z redukcją emisji CO₂ z uwzględnieniem emisji takich jak: dwutlenku węgla [CO₂], dwutlenku siarki [SO₂], tlenków azotu [NO_x], pyłów [PM] oraz rtęci [Hg].

Tabela 4. Charakterystyki emisji zanieczyszczeń bloków IGCC firm GE, CoP oraz Shell [4]

		General - Electric (GE)		Conoco - Philips (CoP)		Shell	
Emisja zanieczyszczeń		Blok IGCC (GE) 640 MW (netto) bez redukcji emisji CO ₂	Blok IGCC (GE) 555 MW (netto) z redukcją emisji CO ₂	Blok IGCC (CoP) 623 MW (netto) bez redukcji emisji CO ₂	Blok IGCC (CoP) 518 MW (netto) z redukcją emisji CO ₂	Blok IGCC (Shell) 636 MW (netto) bez redukcji emisji CO ₂	Blok IGCC (Shell) 517 MW (netto) z redukcją emisji CO ₂
CO ₂	t/rok	3 572 306	363 900	3 426 494	417 470	3 351 188	327 550
	g/GJ	84,7·10 ³	8,43·10 ³	85,57·10 ³	10,15·10 ³	86,0·10 ³	8,04·10 ³
	g/MWh	662·10 ³	70·10 ³	659·10 ³	85,7·10 ³	693·10 ³	67,8·10 ³
	USD/t	–	32	–	41	–	42
SO ₂	t/rok	230	177,8	215	151,5	208	185
	g/GJ	5,46	4,13	5,37	3,65	5,3	4,51
	g/MWh	43	34	41	31	40	48
NO _x	t/rok	994	866,4	1 021	881,8	981,6	856,4
	g/GJ	23,65	20,2	25,37	21,5	24,9	21,1
	g/MWh	184	166	196	181	187	176
PM (pyły)	t/rok	129	131,5	122,5	126	118,8	124,3
	g/GJ	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05
	g/MWh	24	25	24	26	23	26
Hg	t/rok	0,011	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011
	g/GJ	0,245·10 ⁻³	0,245·10 ⁻³	0,245·10 ⁻³	0,245·10 ⁻³	0,245·10 ⁻³	0,245·10 ⁻³
	g/MWh	1,92·10 ⁻³	2,03·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³	2,08·10 ⁻³	1,83·10 ⁻³	2,06·10 ⁻³

Analizując powyższe emisje zanieczyszczeń poszczególnych bloków IGCC, można zauważyć, że zostały zaznaczone ramką czerwoną bloki IGCC z redukcją emisji dwutlenku węgla [CO₂]. Kółkiem czerwonym zostały oznaczone poszczególne wartości emisji będące najmniejsze w porównaniu z pozostałymi blokami IGCC. Tak więc rozpoczynając od omawiania emisji dwutlenku węgla [CO₂]. Najmniejsze emitowanie w stosunku **t/rok** posiada blok IGCC firmy Shell wynoszące **327 550 t/rok CO₂**, natomiast gdy popatrzy się na koszty związane z emitowaniem dwutlenku węgla [CO₂] w **USD/t** to najmniejsze posiada blok IGCC firmy General Electric (GE) wynoszące **32 USD/t CO₂**. W stosunku do technologii IGCC firmy Shell różnica ta wynosi **10 USD/t CO₂** czyli bardzo sporo. Analizując kolejno emisję dwutlenku siarki [SO₂], to najniższą wartość uzyskujemy w bloku IGCC firmy Conoco Philips (CoP) wynoszącą **151,5 t/rok SO₂**. Następnie przyglądając się emisji tlenków azotu [NO_x] można zauważyć, że najmniejszą wartość tej emisji w **t/rok** uzyskuje się w bloku IGCC firmy Shell wynoszącą **856,4 t/rok NO_x**, natomiast w przypadku emitowania tlenków azotu [NO_x] w **g/MWh** to najmniejszą wartość uzyskujemy w bloku IGCC firmy General Electric (GE) wynoszącą **166 g/MWh NO_x**. Analizując kolejno emisję pyłów [PM] można zauważyć identyczną sytuację co w przypadku emisji tlenków azotu [NO_x]. Najmniejszą wartość emisji pyłów [PM] w **t/rok** uzyskuje się w bloku IGCC firmy Shell wynoszącą **124,3 t/rok PM**, natomiast w przypadku emitowania pyłów [PM] w **g/MWh** to najmniejszą wartość uzyskujemy w bloku IGCC firmy General Electric (GE) wynoszącą **25 g/MWh PM**. Analizując ostatecznie emisję rtęci [Hg] można zauważyć, że najmniejszą wartość w **g/MWh** uzyskuje technologia IGCC firmy General Electric (GE) wynoszącą **2,03·10⁻³ g/MWh Hg**. Na kolejnej stronie zostaną przedstawione zdyskontowane koszty produkcji energii elektrycznej analizowanych bloków IGCC [3,4].

Tabela 5. Zdyskontowane koszty produkcji energii elektrycznej bloków IGCC w [USD/kWh] na rok 2007 (1000 mills = 1 USD) [4]

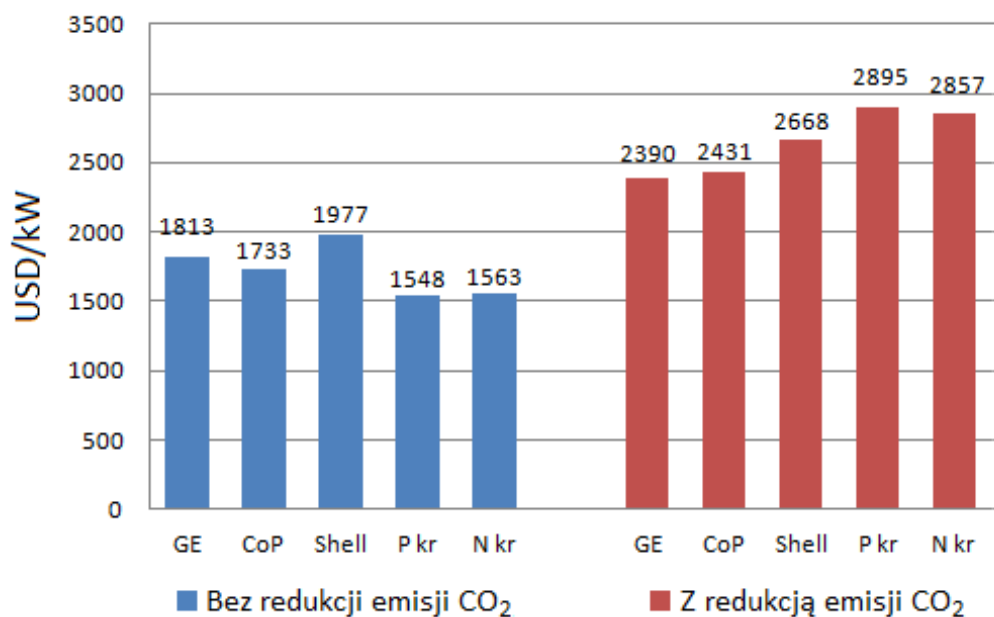
Koszty	General - Electric (GE)		Conoco - Philips (CoP)		Shell	
	Blok 640 MW (netto) bez redukcji emisji CO ₂	Blok 555 MW (netto) z redukcją emisji CO ₂	Blok 623 MW (netto) bez redukcji emisji CO ₂	Blok 518 MW (netto) z redukcją emisji CO ₂	Blok 636 MW (netto) bez redukcji emisji CO ₂	Blok 517 MW (netto) z redukcją emisji CO ₂
Koszty inwestycyjne, USD/kW	1813	2390	1733	2431	1 977	2 668
Koszty kapitałowe, mills/kWh	45,3	59,7	43,3	60,7	49,4	66,6
Koszty eksploatacyjne stałe, mills/kWh	5,8	7,2	5,8	7,6	5,8	7,2
Koszty eksploatacyjne zmienne, mills/kWh	7,5	9,4	7,3	9,9	7,3	9,3
Koszty paliwowe, mills/kWh	19,4	22,8	18,8	23,3	18,0	23,2
Koszty CO ₂ , mills/kWh	–	3,9	–	4,1	–	4,1
Razem, mills/kWh	78,0	102,9	75,3	105,7	80,5	110,4

Analizując wyżej przedstawione zdyskontowane koszty produkcji energii elektrycznej omawianych wcześniej bloków IGCC w [USD/kWh] można zauważyć, że bloki przystosowane do wychwytywania dwutlenku węgla [CO₂] zostały zaznaczone czerwoną ramką. Zostaną omówione tylko te „Z redukcją CO₂” ponieważ już teraz stara się ograniczyć jak najefektywniej emisję dwutlenku węgla [CO₂] do atmosfery aby zapobiec ocieplaniu się klimatu, a za kilka lat wszystkie instalacje będą musiały być przystosowane do wychwytywania dwutlenku węgla [CO₂], który następnie będzie składowany w pokładach geologicznych. Tak więc można zauważyć, że najmniejsze **koszty inwestycyjne USD/kW** bloku IGCC przystosowanego do wychwytywania dwutlenku węgla [CO₂] posiada blok IGCC firmy General Electric (GE) wynoszącego **2390 USD/kW**. Analizując kolejno **koszty kapitałowe mills/kWh**, najmniejsze występują również dla bloku IGCC firmy General Electric (GE), natomiast największe dla bloku IGCC firmy Shell wynosząc **66,6 mills/kWh**. Koszty **eksploatacyjne stałe mills/kWh** są natomiast największe dla bloku IGCC firmy Conoco Philips (CoP) wynosząc **7,6 mills/kWh**. Koszty **eksploatacyjne zmienne mills/kWh** są dla bloku IGCC firmy Conoco Philips (CoP) największe, natomiast najmniejsze są dla bloku IGCC firmy Shell wynosząc **9,3 mills/kWh**. Koszty **paliwowe mills/kWh** są najmniejsze dla bloku IGCC firmy General Electric (GE) wynosząc **22,8 mills/kWh**. Analizując koszty związane z emisją dwutlenku węgla [CO₂] – wychwyt oraz transport – to najmniejsze koszty posiada blok IGCC firmy General Electric (GE) wynosząc **3,9 mills/kWh**. Analizując ostatecznie koszty sumaryczne – **Razem mills/kWh** można zauważyć, że najdroższa jest instalacja oparta o technologię IGCC firmy Shell wynosząca ostatecznie **110,4 mills/kWh**. Najtańszą natomiast jest instalacja oparta o technologię IGCC firmy General Electric (GE) wynosząca ostatecznie **102,9 mills/kWh** [3,4].

Mając już powyżej omówione charakterystyki bloków IGCC firm General Electric, Conoco Philips oraz Shell zostało następnie przedstawione porównanie tych bloków do konwencjonalnych bloków węglowych kocioł – turbina na parametry nad i podkrytyczne. Parametry ich pracy zostały już opisane we wstępie, a określone wyniki obliczeń oparte są na

danych przedstawionych w publikacjach wykonanych przez *NETL – National Energy Technology Laboratory* (USA) [1,2,3,4]. Stąd wykresy słupkowe przedstawione poniżej obrazują jednostkowe koszty inwestycyjne [USD/kW], sprawności netto [%] oraz zdyskontowane koszty energii elektrycznej [mills/kWh] dla pięciu różnych instalacji energetycznych w wersji bez oraz z redukcją emisji dwutlenku węgla [CO₂].

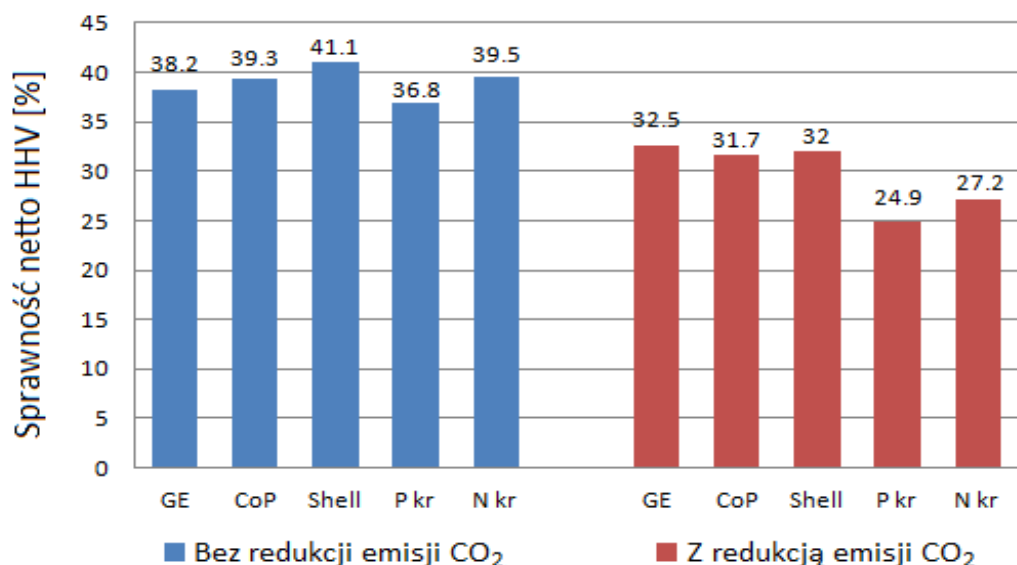
Skróty na poniższych wykresach słupkowych oznaczają: **GE** – General Electric, **CoP** – Conoco Philips, **Shell**, **P kr** – Podkrytyczne parametry pracy, **N kr** – Nadkrytyczne parametry pracy.



Rysunek 6. Jednostkowe koszty inwestycyjne [USD/kW] [4]

Analizując wykres jednostkowych kosztów inwestycyjnych [USD/kW] można zauważyć, że konwencjonalne bloki kocioł - turbina w wersji „**Bez redukcji emisji CO₂**”, czyli wersji nie przystosowanej do wychwyty dwutlenku węgla [CO₂] są inwestycyjnie tańsze od bloków IGCC. Sytuacja ta zmienia się natomiast znacznie w wersji „**Z redukcją CO₂**”, czyli blokami będącymi w stanie wychwycić dwutlenek węgla [CO₂]. Jak można zauważyć bloki IGCC mogą być tańsze nawet o 500 [USD/kW]. Najmniejszy jednostkowy koszt inwestycyjny w wersji „**Bez redukcji emisji CO₂**” posiada technologia kocioł – turbina na parametry podkrytyczne (**P kr**), natomiast dla wersji „**Z redukcją CO₂**” jest ona znów najdroższa [1,4].

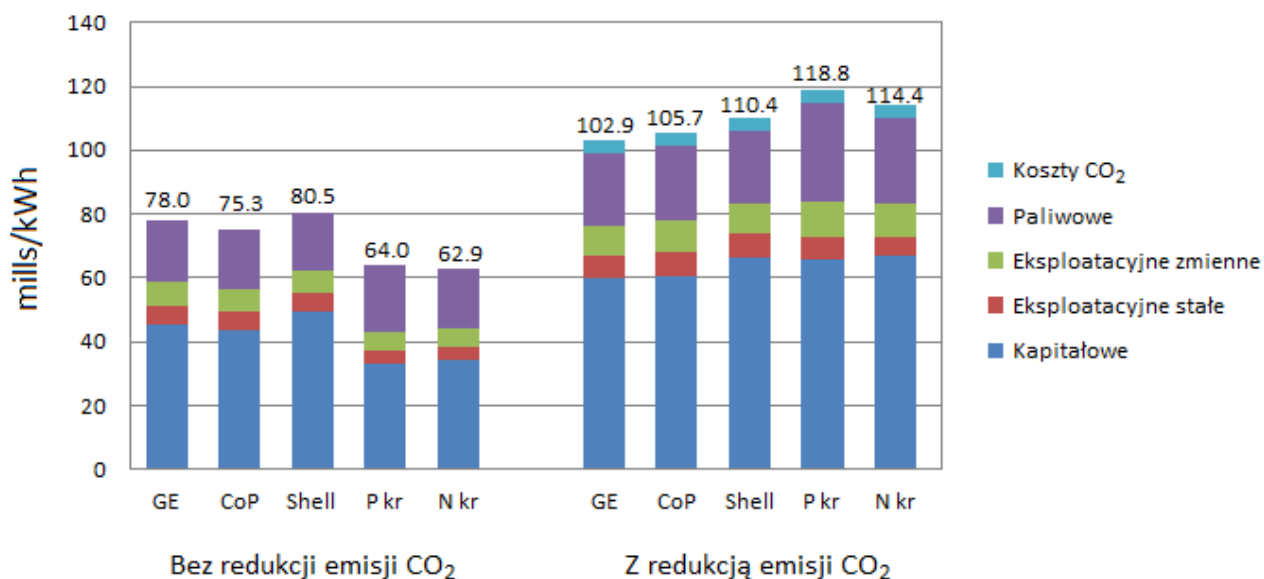
Kolejno zostały porównane sprawności netto [%] analizowanych wariantów.



Rysunek 7. Porównanie sprawności netto [%] analizowanych wariantów [4]

Analizując wykres sprawności netto [%] wybranych układów technologicznych można zauważyć, że w wersji nie dostosowanej do redukcji dwutlenku węgla [CO₂] sprawność netto bloku kocioł – turbina na parametry nadkrytyczne (**N kr**) jest porównywalna ze sprawnościami bloków IGCC. Natomiast, w wersji dostosowanej do redukcji dwutlenku węgla [CO₂] sprawność bloków IGCC jest wyraźnie większa. Największą sprawność w wersji „Bez redukcji emisji CO₂” posiada technologia **Shell** → 41,1 [%] HHV, natomiast w wersji „Z redukcją CO₂” największą sprawność posiada technologia **GE** → 32,5 [%] HHV [1,4].

Kolejno zostały przedstawione zdyskontowane koszty energii elektrycznej analizowanych wariantów [mills/kWh].



Rysunek 8. Zdyskontowane koszty energii elektrycznej analizowanych wariantów [mills/kWh] [4]

Przedstawione na **Rys.8** zdyskontowane koszty energii elektrycznej analizowanych wariantów [mills/kWh] są w zasadzie zgodne z dwoma poprzednimi przedstawionymi wykresami. W wersji „**Bez redukcji emisji CO₂**” najtańszą energię produkują bloki konwencjonalne typu kocioł – turbina na parametry nadkrytyczne **N kr** → 62,9 [mills/kWh]). Najdroższą energię produkują natomiast bloki IGCC firmy **Shell** → 80,5 [mills/kWh]. W przypadku wersji „**Z redukcją emisji CO₂**” najtańszą energię elektryczną produkują bloki IGCC firmy **GE** → 102,9 [mills/kWh], natomiast najdroższą energię elektryczną produkują bloki konwencjonalne typu kocioł – turbina na parametry podkrytyczne **P kr** → 118,8 [mills/kWh] [4].

Według powyższych zdyskontowanych kosztów energii elektrycznej analizowanych wariantów [mills/kWh] można określić przyrosty kosztów energii [Δ] spowodowane wprowadzeniem redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂]. Dla poszczególnych wariantów wygląda to następująco:

$$\text{GE: } 102,9/78,0 = 1,319 \rightarrow \Delta = 31,9 \text{ [\%]}$$

$$\text{CoP: } 105,7/75,3 = 1,404 \rightarrow \Delta = 40,4 \text{ [\%]}$$

$$\text{Shell: } 110,4/80,5 = 1,371 \rightarrow \Delta = 37,1 \text{ [\%]}$$

$$\text{P kr: } 118,8/64,0 = 1,856 \rightarrow \Delta = 85,6 \text{ [\%]}$$

$$\text{N kr: } 114,4/62,9 = 1,819 \rightarrow \Delta = 81,9 \text{ [\%]}$$

5. Podsumowanie

W przypadku konwencjonalnych bloków typu kocioł – turbina przyrost kosztów produkcji energii elektrycznej, który spowodowany jest wprowadzeniem redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂], przekracza w obu wariantach $\Delta \rightarrow 80$ [%]. Wzrost parametrów pary, czyli ciśnienia oraz temperatury powoduje niewielkie zmniejszenie tego przyrostu. Obecnie prowadzone są prace badawczo – rozwojowe w celu znalezienia nowych, lepszych sorbentów mających na celu optymalnego wychwytu dwutlenku węgla [CO₂], aby regeneracja ich nie wpływała tak bardzo na sprawność całego procesu jak obecnie to ma miejsce. W przypadku bloków IGCC można zauważyć, że wprowadzenie redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂] powoduje wzrost kosztu energii elektrycznej zaledwie o 30 do 40 [%]. Przyczyną takiej różnicy jest fakt, że dostosowanie bloku IGCC do redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂] jest znacznie prostsze, od koniecznej w tym celu głębokiej rekonstrukcji bloku kocioł – turbina. Najlepiej w przypadku przyrostu kosztów energii [Δ] spowodowanych wprowadzeniem redukcji emisji dwutlenku węgla [CO₂] wypadła technologia IGCC firmy General Electric (GE), ponieważ przyrost ten wynosił zaledwie $\rightarrow \Delta = 31,9$ [%]. Należy jednak pamiętać, że oddzielnym zagadnieniem jest kolejno ustalenie, który z bloków IGCC byłby najwłaściwszy dla określonych warunków pracy, ponieważ nie tylko kryterium termodynamiczne jest ważne, ale również trzeba wziąć pod uwagę kryterium ekonomiczne i wtedy można wybrać odpowiedni układ do odpowiedniego wykorzystania [1,3,4].

Bibliografia:

1. Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, DOE/NETL-2007/1281, Revision 1, August 2007
2. Pulverized Coal Oxy-combustion Power Plants, DOE/NETL-2007/1291, Revision, October 2007.

3. Fossil Energy Power Plant Desk Reference, DOE/NETL-2007/1282, May 2007.
4. Obecne możliwości technologiczne ograniczania emisji CO₂ z elektrowni węglowych, Janusz Rakowski – Instytut energetyki, Zakład Procesów Ciepłych, „Energetyka” Czerwiec 2008.

Wykaz stron internetowych:

5. http://en.wikipedia.org/wiki/Cost_of_electricity_by_source
6. http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/4-gasifiers/4-1-2-1_ge.html
7. http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/4-gasifiers/4-1-2-2_e-gas.html
8. http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/5-support/5-3_syngas.html

6. WYTWARZANIE NARZĘDZI WSPOMAGANIA CHIRURGÓW RÓŻNYMI TECHNOLOGIAMI DRUKU 3D

Joanna Redutko

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Aleja Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa

E-mail: jredutko@iop.pcz.pl

1. Wstęp

Metody wytwarzania przyrostowego zyskują coraz większe uznanie jako technika, która w szybkim tempie zmienia oblicze chirurgii. Pozwalają one na konwersję obrazów anatomicznych na fizyczne obiekty, wykorzystywane w wielu specjalizacjach chirurgicznych. Dzieje się tak za sprawą obniżenia kosztów produkcji drukarek, poprawieniu precyzji oraz szybkości wydruku [Malik i in., 2015, Yan i in., 2018].

Pierwsza drukarka 3D została opracowana w latach 80-tych XX wieku przez Hideo Kodama i od tego czasu zostaje nieustannie udoskonalana oraz dostosowywana do aktualnych potrzeb nie tylko jako narzędzie usprawniające rozwój techniki, ale także budownictwa, a przede wszystkim medycyny. W chirurgii swoje zastosowanie znalazła stosunkowo niedawno, lecz szybko okazała się idealnym rozwiązaniem wspomagającym leczenie pacjentów [Rankin i in., 2014].

W ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w podejściu do technologii przeprowadzania zabiegów chirurgicznych. Niektóre operacje otwarte, które wymagały znacznej ingerencji w ciało pacjenta zastąpiono zabiegami małoinwazyjnymi. Nastąpił znaczny rozwój postępowania protetycznego, a także na coraz szerszą skalę wykorzystuje się symulatory operacji do szkolenia chirurgów. Najnowszą innowacją jaka czeka współczesnego chirurga jest użycie druku 3D do planowania zabiegu, ale również jako technika usprawniająca sam zabieg chirurgiczny [Garg, Mehta 2018].

Materiały wykorzystywane w procesie wytwarzania metodą druku przyrostowego takie jak: tworzywa sztuczne, metale, materiały biokompatybilne lub rusztowania komórek, a także różnego typu farmaceutyki dają wiele możliwości zmiany oblicza chirurgii. Dopasowanie właściwości jaką powinien posiadać wydruk, a także określenie jego przeznaczenia oraz sił oddziaływujących na wydruk ma kluczowe znaczenie. Narzędzia używane podczas zabiegów chirurgicznych, protezy przejściowe oraz stałe, elementy symulatorów powinny być wykonane z odpowiednio dopasowanych materiałów. Powinny one posiadać znaczną wytrzymałość statyczną oraz dynamiczną, charakteryzować się biokompatybilnością oraz odpornością na sterylizację. Należy również dobrać metodę wytwarzania przyrostowego do funkcji jaką ma pełnić gotowy element [Rankin i in., 2014, Lador, Regev, Salame, Khashan, Lidar, 2020].

Prezentowana praca ma na celu przegląd aktualnych zastosowań drukowania w trójwymiarze we współczesnej praktyce chirurgicznej. W artykule położono nacisk na praktyczne i innowacyjne zastosowania druku 3D jako narzędzia wspomagającego pracę

chirurgów. Szczególną uwagę zwrócono na trzy wiodące w tym zakresie technologie FDM, SLA oraz SLS.

2. Technologie druku 3D wykorzystywane podczas wytwarzania narzędzi wspomagania chirurgii

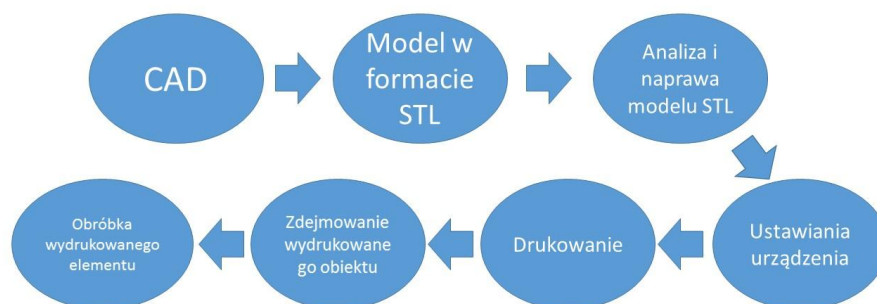
Wielu lekarzy chirurgów (głównie ortopedów) w dalszym ciągu uważa operacje wspomagane obrazowaniem medycznym za doskonałą metodę wykonywania zabiegów. Innowacje wprowadzone poprzez drukowanie 3d takie jak drukowane prowadnice śrub stanowią niedrogą prostą i dokładną alternatywę dla operacji z wykorzystaniem np. promieniowania rentgenowskiego. Eliminowany jest w ten sposób niekorzystny wpływ promieni X na pacjenta, ale również na osoby obecne na sali operacyjnej [Garg, Mehta,, 2018].

Tworzenie np. prowadnic śrub dopasowanych do konkretnej operacji i pacjenta wymaga znajomości inżynierii wstecznej, pomaga to odwzorować naturalne krzywizny struktur tkankowych, a następnie ułatwia dopasowanie i zamocowanie drukowanych elementów w ciele pacjenta. Punkty mocowania, a także trajektorie są uprzednio analizowane w laboratoriach, a następnie doprecyzowane podczas samej operacji [Garg, Mehta,, 2018].

Drukowanie 3d jest procesem wieloetapowym. Jako pierwszą część tego procesu wyróżnia się konieczność stworzenia modelu cyfrowego (na podstawie określonych wcześniej potrzeb lub poprzez konwersję obrazu uzyskanemu podczas badania tomografem komputerowym albo rezonansem magnetycznym). Do tego celu wykorzystuje się programy do projektowania wspomagane komputerowo CAD (ang. Computed Aided Design) [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016].

Następnym etapem jest „podzielenie” modelu na dwuwymiarowe przekroje nazywane warstwami. Elementy cyfrowe w tym etapie konwertowane są do plików z rozszerzeniem STL (ang. Standard Tessellation Language) , który jest odwzorowaniem powierzchni modelu w postaci siatki trójkątów. Model w formacie STL powinien być pozbawiony wszelkich wad, aby drukowanie mogło przejść bez problemowo. Następnie jest on konwertowany jest w programie określającym warstwy z jakich ma powstać finalny element. Dopiero po wykonaniu tych wszystkich czynności można dopasować parametry drukowania i przejść do samego wytwarzania na urządzeniu. [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016]

Podczas procesu drukowania przekroje 2D są fizycznie odtwarzane poprzez nakładanie warstwa po warstwie materiału na siebie. Najczęściej wykorzystywanymi metodami addytywnymi są technologie FDM (Fused Deposition Modeling), SLS (Selective Laser Sintering) oraz SLA (Stereolithography) [Rankin i in., 2014].



Rysunek 1. Etapy drukowania 3D

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Ngo, Kashani, Imbalzano, Nguyen, Hui, 2018; Cichoń, Brykalski, 2017].

Na specjalną uwagę zasługuje także biodruk, który opiera się na kombinacji żywych komórek oraz biomateriałów. Metodą tą można drukować rusztowania, stanowiące podstawę dla odtworzonej tkanki lub narządu. Metoda ta rozwija się w bardzo szybkim tempie, co paręnaście miesięcy pojawia się nowa technika bazująca na biodruku [Derakhshanfar i in., 2018].

2.1. Drukowanie narzędzi chirurgicznych technologią FDM

Drukowanie metodą FDM jest obecnie najpopularniejsze, ze względu na niskie koszty uzyskania gotowego wyrobu oraz względnie szybkie uzyskanie gotowego wydruku [Culmone, Smit, Breedveld, 2019].

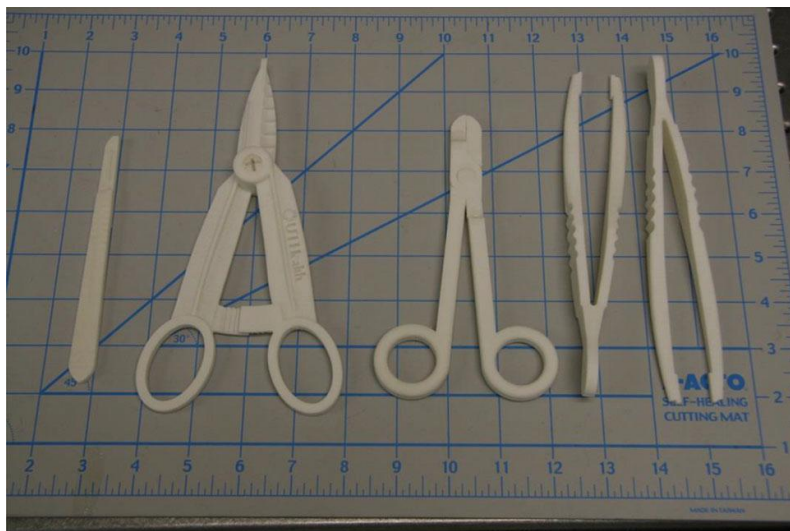
Technologia ta bazuje na materiałach termoplastycznych, które zostają podawane w postaci cienkiej żyłki do ekstrudera, a następnie ulegają uplastycznieniu w głowicy. Materiał zostaje następnie wytłoczony na platformę roboczą drukarki (podgrzanej do zadanej temperatury) warstwa po warstwie. Proces wytłaczania kontrolowany jest przez dyszę drukarki [Ngo, Kashani, Imbalzano, Nguyen, Hui, 2018, Culmone, Smit, Breedveld, 2019].

Termoplastyczność filamentu polimerowego jest istotną właściwością tej technologii, pozwala ona na stopienie się ze sobą warstw, a następnie na ich zestalenie w temperaturze pokojowej po procesie drukowania. Grubość, szerokość, a także orientacja warstw i szczelin powietrznych (pomiędzy kolejnymi warstwami) są głównymi parametrami wytwarzania, mającymi wpływ na właściwości mechaniczne drukowanych części [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016, Ngo, Kashani, Imbalzano, Nguyen, Hui, 2018].

Narzędzia chirurgiczne wykonane tą metodą stanowią alternatywę dla tradycyjnych instrumentów chirurgicznych, bowiem mogą w szybki sposób zostać idealnie dopasowane do dłoni chirurga lub określonych technik operacyjnych. Pośrednio w ten sposób skrócony zostaje czas zabiegu oraz rekonwalescencji pacjenta (im krótsza operacja tym pacjenci szybciej dochodzą do siebie) [Wyleżoł i in., 2016]

Druk metodą FDM sprawdza się również podczas planowania zabiegów chirurgicznych, a także jako doskonałe narzędzie kształcenia młodych lekarzy. Technologia wytwarzania elementów materiałami termoplastycznymi umożliwia szybkie i dokładne odwzorowanie struktur anatomicznych, które zostały przekształcone do formatu

drukowalnego z pliku DICOM (ang. Digital Imaging and Communications in Medicine) [Garg, Mehta, 2018; Kurenov, Ionita, Sammons, Demmy, 2015; Bati i in., 2020].



Rysunek 2. Narzędzia chirurgiczne wydrukowane technologią Fused Deposition Modeling

Źródło: [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016].

2.2. Drukowanie narzędzi chirurgicznych oraz narzędzi wspomagania chirurgów technologią SLA

Technologia SLA to metoda wytwarzania przyrostowego przy użyciu światłoutwardzalnych żywic. Jest dokładniejsza od technologii FDM, ale również bardziej kosztowna i nieznacznie wolniejsza.

Jako inicjatora procesu polimeryzacji wykorzystuje się tu światło UV emitowane przez laser, który wywołuje reakcję łańcuchową w warstwie materiału. Monomery żywicy (najczęściej epoksydowej lub melaminowej) są wrażliwe na promieniowanie UV, dzięki czemu są natychmiast przekształcane w łańcuchy polimerowe. W tej metodzie płynny materiał zostaje utwardzony miejsce po miejscu, zgodnie z ustaloną wcześniej ścieżką padania światła lasera. Po procesie nieutwardzone pozostałości żywicy zostają usunięte z wykorzystaniem alkoholu izopropylowego lub w myjce ultradźwiękowej. Następnym krokiem jest dodatkowe fotoutwardzanie, tak aby otrzymane elementy osiągnęły optymalną wytrzymałość mechaniczną. Jako główne czynniki wpływające na jakość wydruku SLA wymienić można grubość warstwy, energię źródła światła oraz czas ekspozycji [Kholgh Eshkalak, Rezvani Ghomi, Dai, Choudhury, Ramakrishna, 2020].

Przewagą metody SLA nad FDM jest na pewno lepsza jakość uzyskanych powierzchni (warstwy są mniej widoczne), a także wyższa odporność na wysoką temperaturę, co jest niezwykle istotne podczas sterylizacji uzyskanych narzędzi [Patterson, Salatin, Janson, Salinas, Mullins, 2020].



Rysunek 3. Modele tętnicy płucnej z zastawkami wydrukowane metodą SLA z elastycznego materiału podczas testowania prototypu cewnika

Źródło: [Kurenov, Ionita, Sammons, Demmy, 2015].

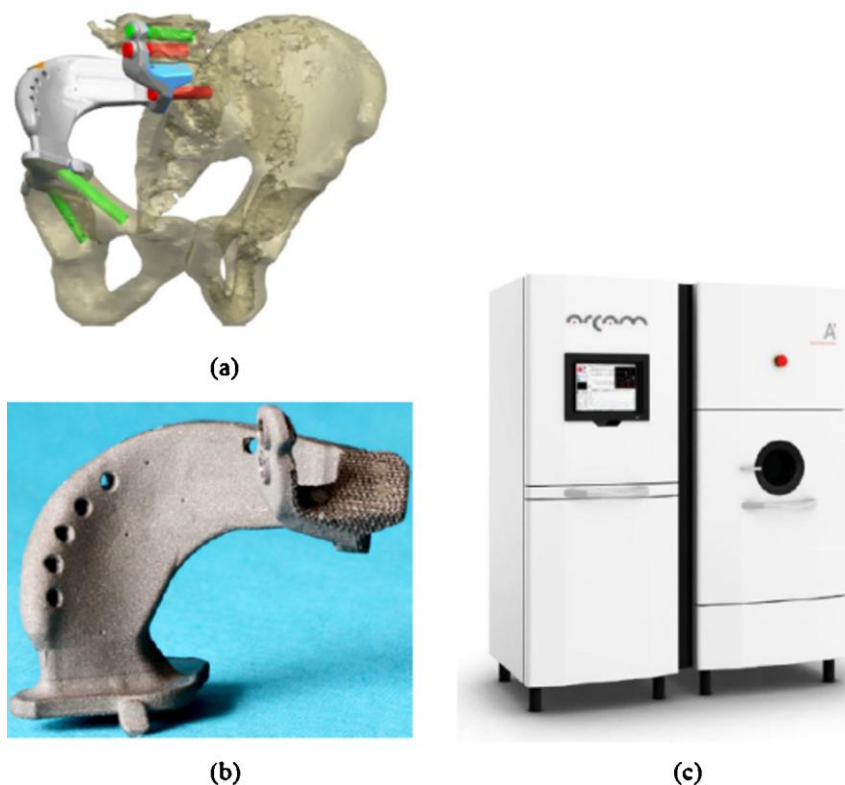
Technologia SLA znalazła wiele zastosowań w chirurgii stomatologicznej, a także laryngologicznej. Metoda ta pozwala uzyskać nie tylko narzędzia wykorzystywane w implantologii stomatologicznej, ale także wszczepialne implanty stałe oraz przejściowe, mosty i korony. Z powodzeniem zaczyna zastępować tradycyjne wykonane elementy tytanowe, które w ostatnich latach cieszyły się bardzo dużym zainteresowaniem [van Noort, 2012].

2.3. Drukowanie narzędzi chirurgicznych technologią SLS

Drukowanie technologią SLS polega na punktowym spiekaniu warstwy sproszkowanego materiału wiązką wysokoenergetycznego lasera. Materiał nakładany jest równomiernie na całą powierzchnię wydruku, a następnie zostaje podgrzany do temperatury powodującej jego stopienie i połączenie z poniższymi warstwami [Chen, Xu, Wang, Hao, Wang, 2016].

Niezaprzeczalną zaletą tego rodzaju metody addytywnej jest brak konieczności stosowania podpór wspierających elementy odstające od powierzchni modelu. Należy zaznaczyć również, że wszystkie niezabudowane przestrzenie obiektu są wypełnione proszkiem, a podczas gdy model posiada puste przestrzenie wewnątrz, trzeba uwzględnić na etapie projektowania otwory umożliwiające usunięcie pozostałości materiału.

Wytwarzanie elementów tą metodą może odbywać się z wykorzystaniem proszków tworzyw sztucznych, ceramiki, bądź metali. Użycie konkretnego materiału zależy od właściwości jakie chcemy uzyskać w gotowym elemencie [Chen, Xu, Wang, Hao, Wang, 2016].



Rysunek 4. a) Implant dopasowany do pacjenta za pomocą konwencjonalnej metody CAD. (b) Niestandardowy implant ze stopu tytanu wydrukowany w technologii SLS z kilkoma otworami przełotowymi, wstępnie zaprojektowanymi do mocowania pomiędzy implantem a pozostałymi strukturami anatomicznymi. (c) Drukarka do drukowania 3D z proszków metali

Źródło: [Chen, Xu, Wang, Hao, Wang, 2016].

Metoda ta częściej niż pozostałe techniki wykorzystywana jest do produkcji indywidualnie dopasowanych narzędzi chirurgicznych ze względu na możliwość drukowania proszkami metali. Są one dzięki temu zbliżone właściwościami do tradycyjnie wykonywanych instrumentów chirurgicznych.

3. Drukowanie 3D w chirurgii

Indywidualne modele pozwalające na zaplanowanie konkretnego śródoperacyjnego narzędzia, mogą poprawić dokładność i bezpieczeństwo procedur. Przykładowo wytwarzane są w ten sposób niestandardowe narzędzi używane podczas operacji kręgosłupa (osłony rdzenia kręgowego, ochraniające przed przerwaniem w czasie przecinania dysku kręgowego za pomocą ostrza diamentowego). W tym wypadku dostawanie odpowiedniego narzędzia jest niezwykle istotne i stanowi wyzwanie również logistyczne. Pomimo rozwinięcia się szybkiej sieci transportowej chirurdzy mierzą się z pewnymi ograniczeniami związanymi z ilością i różnorodnością narzędzi chirurgicznych, które potrzebne są im w danej chwili. Ponadto trudną do oszacowania jest liczba aktualnie potrzebnych narzędzi, ich dokładny rodzaj i wymiary [Kondor i in., 2013].

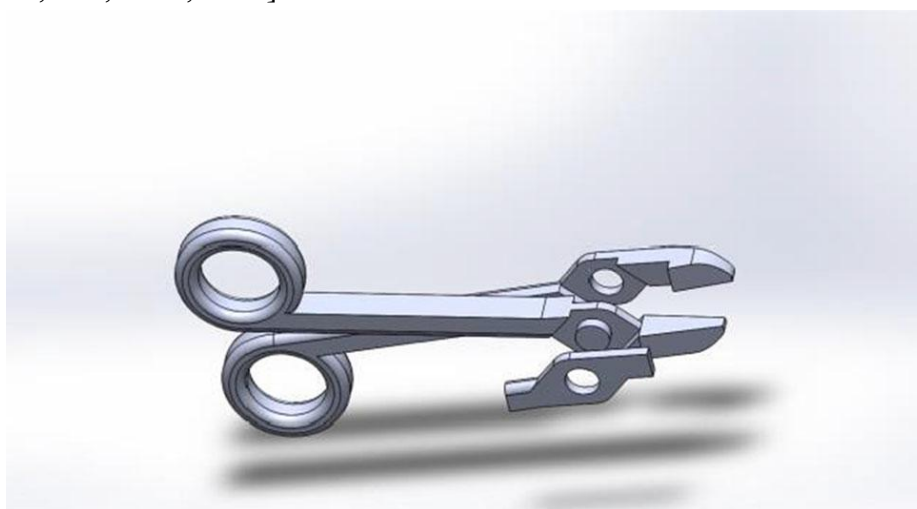
Nowa technologia produkcji jaką stanowi wytwarzanie przyrostowe jest atrakcyjnym rozwiązaniem problemów chirurgów, pod względem logistycznym. Wytrzymałe, biokompatybilne elementy można wyprodukować przy użyciu ogólnodostępnych drukarek

3D. Technologia ta ma obecnie znaczny udział w produkcji protez oraz implantów, wpływając tym samym na jakość opieki zdrowotnej na świecie. Organizacja National Institutes of Health wnioskowała nawet o możliwość wykorzystywania technik przyrostowych na żądanie w celu optymalizacji procedur osadzania igieł przy jednoczesnej ochronie ważnych przyległych struktur naczyniowych przed urazem termicznym [Lipson, 2012; Kondor i in., 2013; National Institutes of Health, 2009].

Innym zastosowaniem druku 3D w chirurgii jest drukowanie elementów takich jak chwytaki, narzędzia tnące zintegrowane z robotami chirurgicznymi. Prowadzone są badania nad przystosowaniem edukacyjnych robotów chirurgicznych do przeprowadzania teleoperacji w wirtualnej rzeczywistości, których ramiona wyposażone zostały w trzy wiodące narzędzia chirurgiczne wykonane poprzez drukowanie 3D [Sanchez-Tamayo, Wachs, 2018].

3.1. Przykładowe drukowane narzędzia chirurgiczne: Iglotrzymacz

Iglotrzymacze zaliczane są do podstawowych narzędzi chirurgicznych wykorzystywanym podczas większości operacji. Wykonanie takiego narzędzia (o bardzo dobrych właściwościach wytrzymałościowych) techniką druku 3D jest dla wielu chirurgów podstawą określenia adekwatności wykorzystania tej metody podczas zabiegów operacyjnych. Wykonano więc testy chirurgiczne polegające na symulowaniu zabiegu operacyjnego w warunkach niechirurgicznych, podczas których wydrukowane techniką SLS iglotrzymacze wykorzystywano przede wszystkim do założenia siatki i zamknięcia powłok skórnych. W niektórych przypadkach przysycie siatki wymagało użycia przez chirurga dużej siły, aby drukowany element wytrzymał obciążenia jakimi zostawał poddany, jego geometria została zmieniona, przeprowadzono symulacje komputerowe, a następnie użyto gotowe narzędzie podczas operacji. Iglotrzymacz nie tylko spełnił swoją rolę, ale również w kolejnych testach odnotowano, że ma lepszy chwyt i nie krzyżuje się z końcówką [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016].

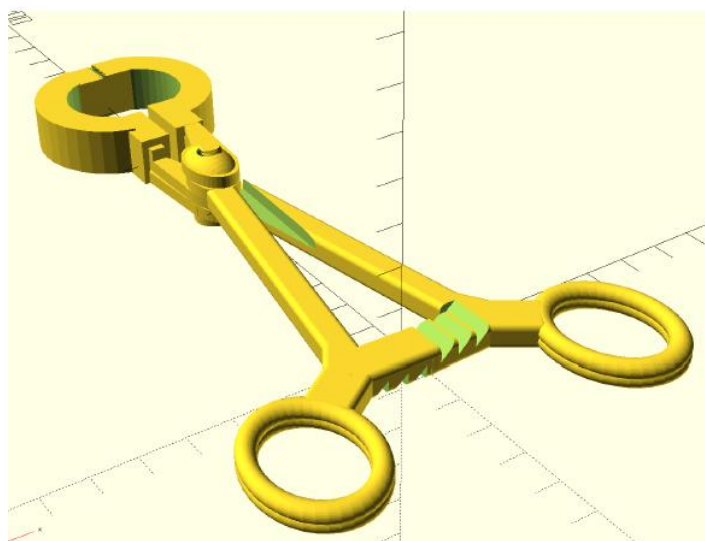


Rysunek 5 Projekt iglotrzymacza, podzielony na trzy części

Źródło: [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016].

3.2. Przykładowe drukowane narzędzia chirurgiczne: Kleszczyki chirurgiczne (hemostat)

Kolejnym narzędziem chirurgicznym, które może zostać wydrukowane są kleszczyki chirurgiczne. Jest to narzędzie to podobnie jak igłotrzymacz jest bardzo często używane podczas operacji chirurgicznych. Dominującą rolą hemostatu jest blokowanie przepływu krwi w naczyniu, dlatego wymaga się od nich odpowiedniej wytrzymałości oraz zdolności do radzenia sobie z delikatnymi tkankami. Na wielu stronach internetowych można znaleźć projekty hemostatów, które odwzorowują te wykonane tradycyjnymi metodami, ale także zmodyfikowane (modyfikacje wprowadzone zostały najczęściej w obrębie zawiasu), różnych rozmiarów, które można wykonać na każdej drukarce 3D [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016].



Rysunek 6 Projekt hemostatu możliwy do wydrukowania

Źródło: [<https://www.thingiverse.com/thing:4022685> dostęp: 02.08.2020].

3.3. Przykładowe drukowane narzędzia chirurgiczne: uchwyt skalpela

Następnym przykładem drukowanego narzędzia chirurgicznego, powszechnego użytku jest rękojeść skalpela. Stosunkowo mało skomplikowane narzędzie, lecz w trakcie jego projektowania natrafić można na pewien problem, a mianowicie na wytrzymałość mocowania ostrza skalpela. Odpowiednie prace projektowe, a także dopasowanie materiału pasującego do zadanych kryteriów, pozwoliły na drukowanie uchwytów nawet dużego skalpela. Należy zaznaczyć, że ostrza mogą być mocowane oraz demontowane w taki sam sposób jak w rękojeści skalpela ze stali chirurgicznej [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016].

3.4. Przykładowe drukowane narzędzia chirurgiczne : kleszcze

Kleszcze wykonane technologią addytywną, to również jedno z narzędzi, które jakby się wydawało mało skomplikowane. Jednakże wykorzystywanie ich do manipulacji delikatnymi tkankami podczas operacji wywołuje potrzebę wypracowania dokładnego dotykowego sprzężenia zwrotnego, oraz doskonałej ergonomii. Finalnie projektanci doszli do

wniosku, że drukowane kleszcze chirurgiczne powinny mieć grubsze ramiona, a także przyjmować bardziej zaokrągloną pozycję spoczynkową [George, Aroom, Hawes, Gill, Love, 2016, Yamamoto i in., 2015].



Rysunek 7. Kleszcze chirurgiczne wydrukowane technologią FDM

Źródło: [<https://3space.com/blog/3d-printed-medical-devices/3d-printed-forceps/>, dostęp: 02.08.2020].

4. Podsumowanie

Standardowe i innowacyjne podejście chirurgiczne często wymaga modyfikacji tradycyjnego oprzyrządowania chirurgicznego w oparciu o konkretne czynniki anatomiczne pacjenta. Współczesne projektowanie i produkcja narzędzi chirurgicznych jest jednak czasochłonna, kosztowna i wymaga wsparcia produkcji komercyjnej. Druk 3-wymiarowy pozwala na szybkie tworzenie prototypów i produkcję zindywidualizowanych konstrukcji przy użyciu wytrzymałych materiałów.

Technologia druku 3d może być stosowana w chirurgii na szeroką skalę, poprawiając jakość istniejących procedur. Różne technologie wytwarzania przyrostowego pozwalają na dość dokładne dopasowanie wymaganych dla danego narzędzia właściwości.

Narzędzia chirurgiczne wytwarzane metodą druku 3D mają wiele zalet między innymi:

- Możliwość personalizacji
- Niskie koszty wykonania
- Możliwość sterylizacji
- Możliwość wykonania narzędzia jednorazowego
- Łatwa dostępność
- Prosty montaż
- Krótki czas produkcji
- Biokompatybilność
- Możliwość stosowania podczas zabiegów z wykorzystaniem obrazowania medycznego

W najbliższym czasie drukowanie addytywne narzędzi chirurgicznych oraz elementów wspomagania chirurgów może stać się codziennością na salach chirurgicznych, a drukarki 3D staną się standardowym wyposażeniem szpitali i klinik medycznych. Należy jednak wspomnieć, że jest to technologia rozwijająca się i wymaga dodatkowych analiz.

Bibliografia:

1. Azari A., Nikzad S., The evolution of rapid prototyping in dentistry: a review, *Rapid Prototyping Journal*, 2009, 15, 3, p. 216-225.
2. Bati A., Guler E., Ozer M., Govsa F., Erozkhan K., Vatansever S., Ersin M., Elmas Z., Harman M., Surgical planning with patient-specific three-dimensional printed pancreaticobiliary disease models – Cross-sectional study, *International Journal of Surgery*, 2020, 80, p.175-183.
3. Chen X., Xu L., Wang Y., Hao Y., Wang L., Image-guided installation of 3D-printed patient-specific implant and its application in pelvic tumor resection and reconstruction surgery, *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 2016, 125, p. 66-78.
4. Cichoń K., Brykalski A., Zastosowanie drukarek 3D w przemyśle, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2017, 93, 3, p. 156-158.
5. Culmone C., Smit G., Breedveld P., Additive manufacturing of medical instruments: A state-of-the-art review, *Additive Manufacturing*, 2019, 27, p. 461-473.
6. Derakhshanfar S., Mbeleck R., Xu K., Zhang X., Zhong W., Xing M., 3D bioprinting for biomedical devices and tissue engineering: A review of recent trends and advances, *Bioactive Materials*, 2018, 3, 2, p. 144-156.
7. Garg B., Mehta N., Current status of 3D printing in spine surgery, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 2018, 9, 3, p. 218-225.
8. Garg B., Mehta N., Current status of 3D printing in spine surgery, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 2018, 9, 3, p. 218-225.
9. George M., Aroom K., Hawes H., Gill B., Love J., 3D Printed Surgical Instruments: The Design and Fabrication Process, *World Journal of Surgery*, 2016, 41, 1, p. 314-319.
10. Kholgh Eshkalak S., Rezvani Ghomi E., Dai Y., Choudhury D., Ramakrishna S., The role of three-dimensional printing in healthcare and medicine, *Materials & Design*, 2020, 194, p. 108940.
11. Kondor S., Grant C., Liacouras P., Schmid M., Parsons M., Rastogi V., Smith L., Macy B., Sabart B., Macedonia C., On Demand Additive Manufacturing of a Basic Surgical Kit, *Journal of Medical Devices*, 2013, 7,3 , 030916.
12. Kurenov S., Ionita C., Sammons D., Demmy T., Three-dimensional printing to facilitate anatomic study, device development, simulation, and planning in thoracic surgery, *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, 2015, 149, 4, p. 973-979.e1.
13. Lador R., Regev G., Salame K., Khashan M., Lidar Z., Use of 3-Dimensional Printing Technology in Complex Spine Surgeries, 2020, 133, p. e327-e341.
14. Lipson, H., 2012, "Frontiers in Additive Manufacturing The Shape of Things to Come," *The Bridge*, 42, 1, p. 5–12.
15. Malik H., Darwood A., Shaunak S., Kulatilake P., El-Hilly A., Mulki O., Baskaradas A., (2015) Three-dimensional printing in surgery: a review of current surgical applications, *Journal of Surgical Research*, 199, 2, p. 512-522.
16. National Institutes of Health, 2009, "Manufacturing Processes of Medical, Dental, and Biological Technologies (SBIR [R43/R44]), PA-09-113," <http://grants.nih.gov/grants/guide/pa-files/PA-09-113.html#SectionI>.

17. Ngo T., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K., Hui D., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143, p.172-196.
18. Patterson R., Salatin B., Janson R., Salinas S., Mullins M., A current snapshot of the state of 3D printing in hand rehabilitation, *Journal of Hand Therapy*, 2020, 33, 2, p. 156-163.
19. Rankin T., Giovinco N., Cucher D., Watts G., Hurwitz B., Armstrong D., Three-dimensional printing surgical instruments: are we there yet?, *Journal of Surgical Research*, 2014, 189, 2, p. 193-197.
20. Sanchez-Tamayo N., Wachs J., Collaborative Robots in Surgical Research, *Companion of the 2018 ACM/IEEE International Conference on Human-Robot Interaction*, 2018, p. 231-232.
21. van Noort R., The future of dental devices is digital, *Dental Materials*, 2012, 28, 1, p. 3-12
22. Wyleżoł M., Ostrowska B., Wróbel E., Muzalewska M., Grabowski M., Wszyński D., Zubrzycki J., Przech P., Klepka T., *Inżynieria biomedyczna Metody przyrostowe w technice medycznej: Monografie Politechniki Lubelskiej*, Lublin 2016.
23. Yamamoto I, Ota R, Zhu R, Lawn M, Ishimatsu T, Nagayasu T, Yamasaki N, Takagi K, Koji T. Research on seamless development of surgical instruments based on biological mechanisms using CAD and 3D printer. *Biomed Mater. Eng.* 2015;26 Suppl 1:S341-5.
24. Yan Q., Dong H., Su J., Han J., Song B., Wei Q., Shi Y., A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications, *Engineering*, 2018, 4, 5, p. 729-742.

Wykaz stron internetowych:

25. Fully 3D Printed Locking Forceps / Hemostats with Interchangeable Tips <https://www.thingiverse.com/thing:4022685> (dostęp: 02.08.2020).
26. 3d-printed-forceps <https://3space.com/blog/3d-printed-medical-devices/3d-printed-forceps/> (dostęp: 02.08.2020).

7. WYZNACZENIE WSPÓŁCZYNNIKA OPORU AERODYNAMICZNEGO DLA MODELU POJAZDU AHMED BODY

mgr inż. Dominik Wysocki

Opiekun naukowy: prof. PCz dr hab. inż. Arkadiusz Szymanek

Politechnika Częstochowska, Katedra Maszyn Ciepłych

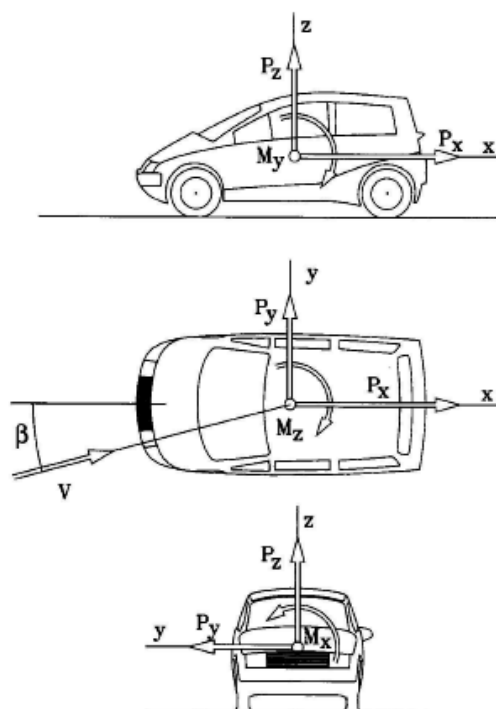
al. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa

1. Wstęp

Współcześnie aerodynamika odgrywa coraz większą rolę w budowie i eksploatacji pojazdów. Projektując nowe pojazdy należy mieć na uwadze zużycie paliwa oraz emisję szkodliwych substancji, na co aerodynamika ma ogromny wpływ. Dlatego projektanci samochodów powinni dążyć do zapewnienia najniższej wartości współczynnika oporu aerodynamicznego, aby ośrodek w którym porusza się pojazd (powietrze), stawiał mu możliwie najmniejszy. Jednocześnie zachowując atrakcyjny wygląd pojazdu, aby spełnić wygórowane wymagania klientów. Przez wiele lat historii motoryzacji, tworzenie opływowych pojazdów, wyłączając auta wyścigowe, było w większym stopniu podyktowane kwestią stylu niż chęcią zmniejszenia oporów aerodynamicznych czy ograniczenia zużycia paliwa. Opływowe kształty uważano wówczas za niezwykle i nie dostrzegano problemu wysokiego zużycia paliwa, co skutkowało trudnością w sprzedaży pojazdów wyróżniających się opływowym kształtem. Wraz z rozwojem technologii, gdy udało się zapewnić zadowalające osiągi samochodów produkowanych seryjnie, zaczęto zastanawiać się nad ulepszeniem właściwości jezdnych - komfortu jazdy oraz zmniejszenia zużycia paliwa [1].

2. Opór aerodynamiczny

Na każde poruszające się w płynie ciało działa siła aerodynamiczna, będąca wynikiem ruchu obiektu względem ośrodka, w którym się znajduje. Jest ona spowodowana działaniem siły ciśnienia na powierzchnie ciała oraz siły lepkości, wynikającej z tarcia wewnętrznego w płynie na powierzchnie ciała będącego w ruchu [2]. Składowymi siły aerodynamicznej są: siła oporu aerodynamicznego (P_x), która działa wzdłuż kierunku ruchu ciała oraz siła nośna (P_z) działająca prostopadle do kierunku ruchu. Występuje również siła boczna (P_y) oraz moment popychający (M_y), moment przechylający (M_x) i moment odchylający (M_z). Tradycyjnie opór aerodynamiczny wyznaczano doświadczalnie badając opływ modelu lub całego pojazdu w tunelach aerodynamicznych. Przykładowy układ odniesienia, najczęściej stosowany podczas badań w tunelu aerodynamicznym, na którym zaznaczono wymienione powyżej siły i momenty pokazano na rysunku 2.1. W zależności od rozpatrywanego problemu, można zastosować jeden z czterech układów współrzędnych: układ ziemi, układ nadwozia, układ ruchu pojazdu lub układ względem wiatru. Dalsza część artykułu skupia się na rozważaniu siły aerodynamicznej P_x analizowanej w układzie ruchu pojazdu.



Rysunek 2.1. Układ odniesienia najczęściej stosowany w badaniach tunelowych [1]

2.1. Współczynnik oporu aerodynamicznego

Opór aerodynamiczny to siła skierowana równolegle do kierunku ruchu ciała, która zawsze ma przeciwny zwrot ruchu ciała. Najefektywniejszym układem odniesienia podczas badań oporu aerodynamicznego pojazdu jest układ jego ruchu. Biorąc pod uwagę rosnące ceny paliw opór powietrza jest obecnie najważniejszym czynnikiem podczas projektowania pojazdów. Pozostałe siły działające na pojazd, w tym siła nośna, są pomijalnie małe przy prędkościach uzyskiwanych przez współczesne samochody [1]. Opór aerodynamiczny zależy głównie od: kształtu obiektu, kwadratu prędkości ciała w stosunku do otoczenia, w którym się znajduje, gęstości powietrza oraz powierzchni czołowej obiektu. Zależność pomiędzy oporem a podanymi czynnikami można wyrazić następująco:

$$P_x = c_x \frac{\rho U^2}{2} S, [N] \quad (2.1)$$

gdzie:

c_x - współczynnik oporu aerodynamicznego[-],

ρ - gęstość powietrza [kg/m^3],

U - prędkość obiektu względem ośrodka [m/s],

S - powierzchnia czołowa [m^2].

Współczynnik oporu aerodynamicznego c_x można określić miarą doskonałości aerodynamicznej ciała, która określa zależność oporu od kształtu ciała. Określa on jak bardzo opływowy jest obiekt i zależy głównie od jego kształtu. Zależy również od powierzchni ciała, kąta natarcia oraz liczb Reynoldsa i Macha, jednak w zakresie prędkości osiąganych przez samochody produkowane seryjnie powyższe czynniki mają pomijalnie mały wpływ i wartość współczynnika oporu jest traktowana jako stała [1]. W Polsce współczynnik oporu powietrza oznacza się symbolem c_x , ponieważ wyznaczany jest wzdłuż kierunku ruchu badanego ciała

oznaczanego zazwyczaj jako „x”. w krajach anglojęzycznych współczynnik oporu oznaczany jest jako c_d lub c_w . Na rysunku 2.2 pokazano wartości współczynnika c_x dla różnych kształtów, gdzie strzałka oznacza kierunek strumienia powietrza. Zauważyć można, że im bardziej opływowy kształt - mniej ostrych krawędzi, łagodniejsza krawędź spływu i zaokrąglone czoło, tym mniejsza wartość współczynnika oporu powietrza [3].

		C_x
kula		0.47
półkula		0.42
stożek		0.50
sześcian		1.05
nachylony sześcian		0.80
długi walec		0.82
krótki walec		1.15
kształt łezki		0.04
połowa kształtu łezki		0.09

Rysunek 2.2. Wartości współczynnika oporu powietrza dla różnych kształtów [3]

Współczynnik oporu c_x określa jak bardzo opływowy jest pojazd, nie dostarczając informacji o wartości oporu, jaki stawia podczas ruchu. Zależność oporu od gęstości i kwadratu prędkości determinuje ciśnienie dynamiczne, które stanowi drugą część wzoru (2.1).

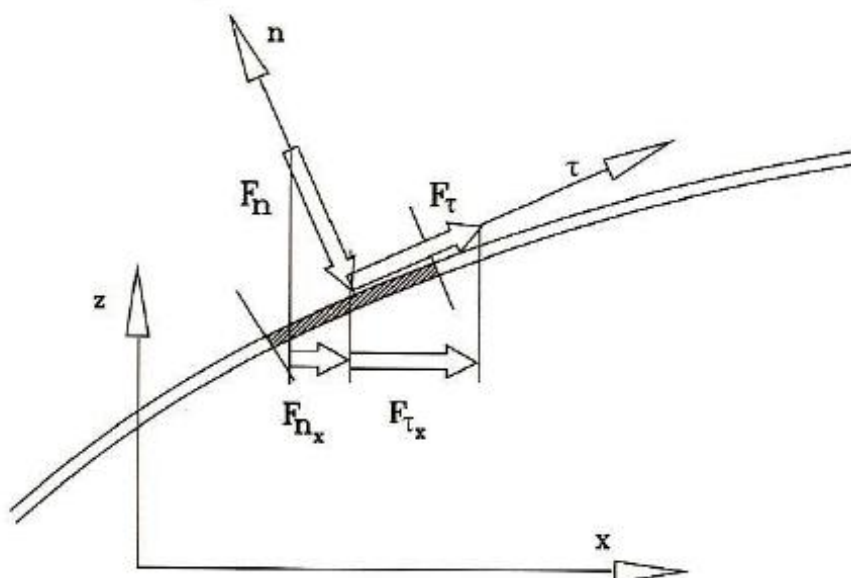
$$p_d = \frac{\rho U^2}{2} \quad (2.2)$$

Trzecia część zależności (2.1) określa powierzchnię czołową „S”, badanego obiektu, która definiowana jest jako największa powierzchnia prostopadłego przekroju obiektu, względem kierunku ruchu. Do dokładnego pomiaru rzeczywistej powierzchni czołowej pojazdu, niektóre firmy stosują promień lasera. Iloczyn współczynnika oporu i powierzchni czołowej ($c_x S$) - nazywany jest czynnikiem oporu [1].

2.2. Elementy oporu aerodynamicznego

Opór aerodynamiczny definiowany jest jako siła wynikająca z rozkładu ciśnień wokół pojazdu (ten składnik nazywany jest oporem ciśnieniowym) oraz z naprężeń przy powierzchni pojazdu czyli tarcia, które jest kolejnym składnikiem oporu powietrza nazywanym oporem tarcia powierzchniowego [1]. Rysunek 1.3. ilustruje siły oporu tarcia F_t , równoległe do kierunku przepływu oraz siły oporu ciśnieniowego F_n , równoległe do kierunku przepływu,

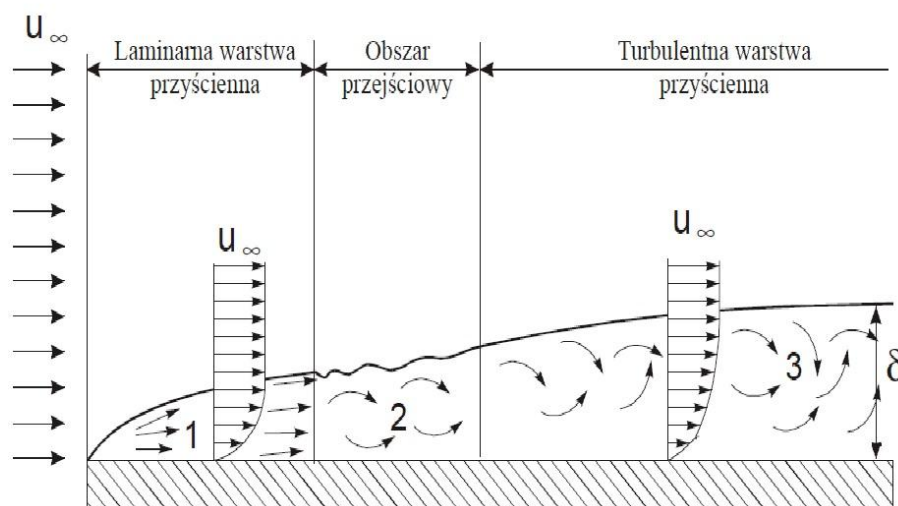
działające na niewielkim elemencie powierzchni. Sumując podłużne składowe obu składników otrzymuje się całkowity opór powierzchni elementu. Dodając do siebie składowe podłużne sił wszystkich elementów powierzchni otrzymuje się sumaryczny opór [1].



Rysunek 2.3. Składowe oporu aerodynamicznego [1]

2.2.1. Opór tarcia

Opór tarcia jest ściśle związany z lepkością powietrza, którego cząsteczki przylegają w różnym stopniu do opływanych elementów pojazdu [1]. W wyniku wzajemnego oddziaływania powietrza oraz powierzchni pojazdu powstaje obszar, w którym prędkość płynu zmienia się od wartości zero na powierzchni obiektu do prędkości niezakłóconego przepływu oznaczanej zazwyczaj U_∞ . Cząsteczki powietrza przylegające bezpośrednio do powierzchni samochodu w skutek lepkości, mają prędkość równą zero. Cząsteczki znajdujące się w pewnej odległości od powierzchni pojazdu posiadają prędkość większą od zera, która wzrasta wraz ze zwiększaniem się odległości od powierzchni pojazdu. Cząsteczki powietrza znajdujące się w pewnej odległości od powierzchni, osiągają prędkość maksymalną równą prędkości przepływu niezakłóconego. Bezpośrednio na powierzchni opływanego pojazdu obiektu powstaje warstwa przyścienna, w której prędkość cząsteczek rośnie od zera do prędkości przepływu niezakłóconego. Grubość warstwy przyściennej jest najmniejsza na krawędzi natarcia i rośnie podczas zbliżania się do krawędzi spływu opływanego obiektu. Cząsteczki powietrza w warstwie przyściennej mogą poruszać się w różny sposób. Jeżeli ruch cząsteczek jest uporządkowany, wzdłuż powierzchni opływanego ciała, to taki przepływ nazywany jest laminarnym. W przypadku gdy cząsteczki poruszają się chaotycznie występuje przepływ turbulentny. Rozkład prędkości w warstwie przyściennej pokazano na rysunku 2.4.

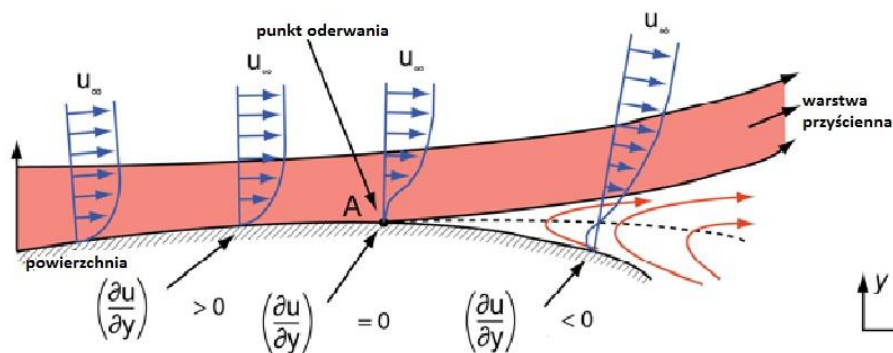


Rysunek 2.4. Rozkład prędkości w warstwie przyścienniej: 1 - warstwa laminarna, 2 - obszar przejściowy, 3 - warstwa turbulentna, U_∞ - prędkość przepływu niezakłóconego, δ - grubość warstwy przyścienniej [4]

Przepływ w laminarnej warstwie przyścienniej spowalniany jest przez cząsteczki powietrza stykające się bezpośrednio z powierzchnią, w miarę zwiększania się grubości warstwy przyścienniej, cząsteczki mające większą prędkość pociągają za sobą cząstki wolniejsze. Proces ten powoduje w turbulentnej warstwie przyścienniej zawirowania, na skutek których powstaje siła tarcia powierzchniowego. Zjawisko to jest zbliżone do tarcia ciał stałych i nazywane jest tarciem lepkim. Chcąc zmniejszyć opór tarcia należy wyeliminować zawirowania cząsteczek powietrza poprzez utrzymanie laminarnego charakteru warstwy przyścienniej na możliwie dużej powierzchni.

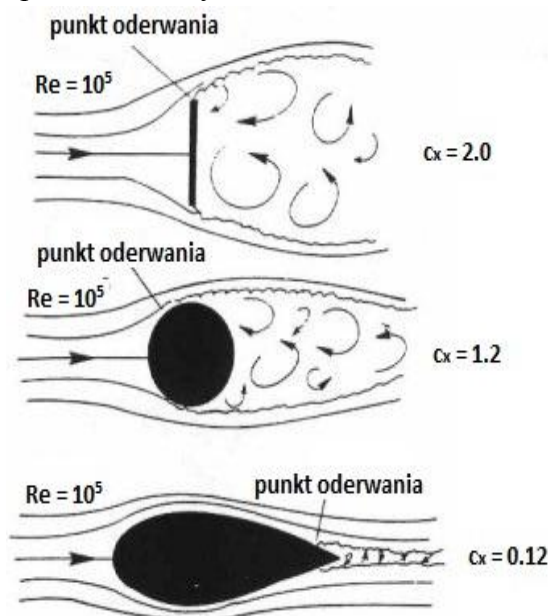
2.2.2. Opór ciśnieniowy

Drugą składową oporu aerodynamicznego pojazdów drogowych jest opór ciśnieniowy zwany również oporem kształtu, który stanowi większą część całkowitego oporu powietrza działającego na poruszający się pojazd. Opór kształtu poruszającego się w powietrzu pojazdu zależy od jego kształtu, wielkości typu warstwy przyścienniej oraz od zjawiska oderwania warstwy przyścienniej. Laminarna warstwa przyścienna daje mniejszy opór tarcia, ale szybko staje się niestabilna zwiększając opór kształtu. Warstwa turbulentna jest stabilniejsza i lepiej dopasowuje się do zmian kształtu ograniczając jego opór, lecz przyczynia się do wzrostu oporu tarcia [1]. Oderwanie warstwy przyścienniej można przeanalizować na podstawie opływu powietrza wzdłuż zakrzywionej powierzchni, którą może stanowić powierzchnia dachu pojazdu, a konkretnie przepływ powietrza na końcu dachu co pokazano na rysunku 2.5.



Rysunek 2.5. Zjawisko oderwania warstwy przyściennej [5]

Prędkość przepływu przedniej część samochodu jest duża, zatem ciśnienie w tym obszarze jest niskie. Wraz ze zbliżaniem się do końca dachu pojazdu maleje prędkość opływu powietrza, co za tym idzie wzrasta ciśnienie. Cząsteczki powietrza znajdujące się w obszarze niskiego ciśnienia przemieszczają się do obszaru o wyższym ciśnieniu, co skutkuje zmniejszeniem ich energii kinetycznej. W przypadku umiarkowanego przyrostu ciśnienia cząstki powietrza o większej prędkości popychają cząsteczki wolniejsze, znajdujące się do powierzchni. Jeżeli przyrost ciśnienia jest zbyt gwałtowny, proces mieszania się cząsteczek szybszych z wolniejszymi jest zbyt powolny aby utrzymać ruch warstw powietrza przepływających najbliżej opływanej powierzchni. Wówczas warstwa przyścienna przestaje nadążać nad zmianą kształtu opływanej powierzchni i następuje jej oderwanie. W następstwie tego można powiedzieć, że ciała opływowe to takie ciała, w których warstwa przyścienna nadąża nad zmianą ich kształtu i nie występuje jej oderwanie. Oderwanie warstwy przyściennej może nastąpić zarówno w warstwie laminarnej jak i turbulentnej, z tą różnicą że oderwanie w warstwie turbulentnej następuje później [1]. Analizując opływ różnych ciał: płaskiej płytki, kuli oraz profilu lotniczego można zauważyć, że powietrze opływa każde z nich w różny sposób, co pokazano na rysunku 2.6.

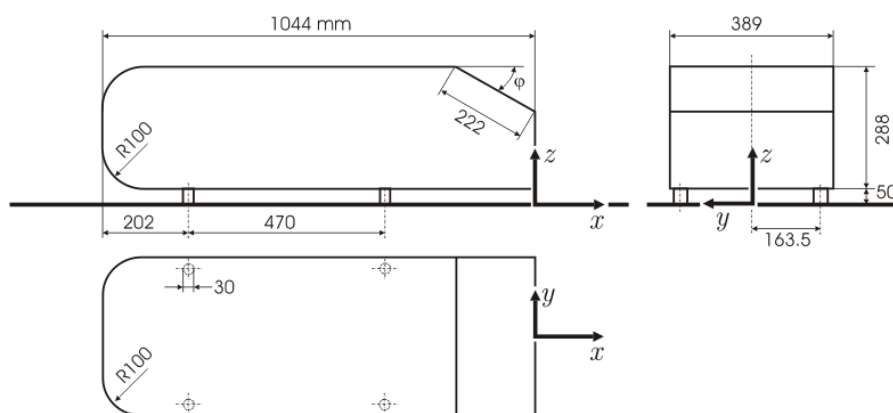


Rysunek 2.6. Opływ powierza wokół różnych ciał [6]

Na rysunku widać że najbardziej zakłócony przepływ występuje w przypadku płaskiej płytki, za punktem oderwania. Warstwy powietrza opływającego kulę ulegają oderwaniu po minięciu największej szerokości, a w przypadku profilu lotniczego oderwanie następuje prawie na jego końcu. Skutkuje to różnymi wielkościami śladów aerodynamicznych każdego z ciał, wraz ze wzrostem rozmiaru śladu rośnie współczynnik oporu kształtu danego ciała oraz całkowity opór aerodynamiczny C_x .

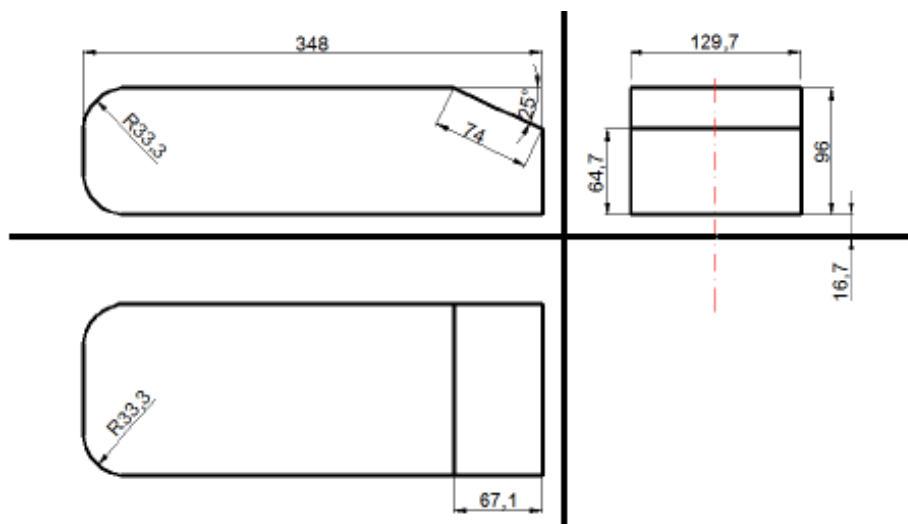
3. Zastosowanie modelu pojazdu Ahmed Body

Dominacja oporu ciśnieniowego i rola zjawiska oderwania była przyczyną stworzenia modelu pojazdu, znanego dziś jako „Ahmed Body”. Model ten został pierwotnie opisany i scharakteryzowany w pracy doświadczalnej S. R. Ahmeda z 1984 roku. Wymiary oraz kształt modelu Ahmed Body zostały przedstawione na rysunku 3.1. [7]. „Ahmed Body” został zaprojektowany aby zbadać efekt kąta nachylenia na współczynnik oporu samochodów. Typowy „Ahmed Body” składa się z trzech części. Pierwsza, czoło modelu ma zaokrąglone naroża na powierzchni czołowej aby wyeliminować możliwe oderwanie. Druga część ma prostokątny kształt w celu ustabilizowania przepływu przed kątem nachylania. Ostatnia część to nachylona ściana, gdzie zlokalizowana jest strefa oderwania warstwy przyściennej. W modelach tego typu siła oporu to głównie opór ciśnieniowy i dlatego ważne jest powiązanie siły oporu z parametrami śladu aerodynamicznego, ponieważ to właśnie ślad z ciałem (nazywany często strefą oderwania lub strefą recyrkulacji) decyduje o wielkości oporu [8].



Rysunek 3.1. Wymiary modelu Ahmed Body podane w milimetrach [7]

Ahmed Body dobrze odwzorowuje wszystkie najważniejsze zjawiska decydujące o oporze ciał nieopływowych i dlatego wykorzystywany jest w aerodynamice pojazdów jako przypadek wzorcowy i testowy. Prosty kształt Ahmed Body powoduje ograniczenie liczby węzłów siatki numerycznej i redukcję wymaganego czasu przy jednoczesnym zachowaniu ważnych cech kształtu stosowanego we współczesnych samochodach. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem modelu Ahmed Body w skali 1:3, którego wymiary pokazane zostały na rysunku 3.2.



Rysunek 3.2. Model Ahmed Body w skali 1:3

4. Metodyka badań

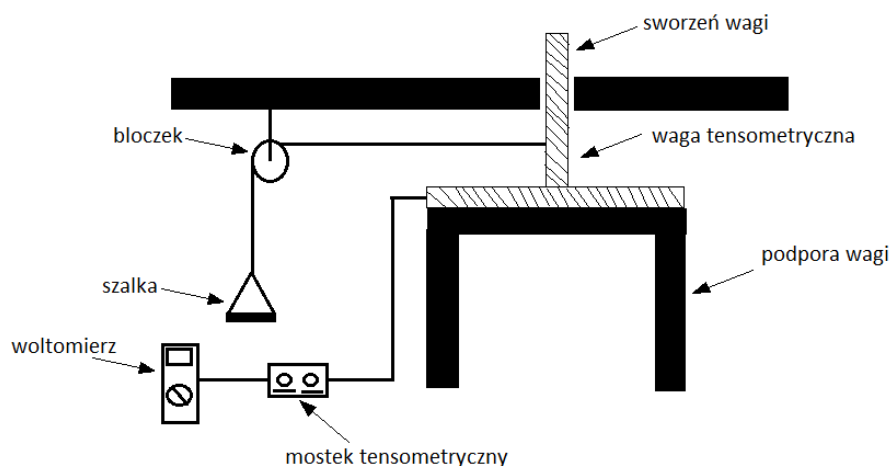
4.1. Wzorcowanie wagi aerodynamicznej

W celu pomiaru współczynnika oporu modelu Ahmed Body należało wykonać wzorcowanie jednoskładnikowej wagi aerodynamicznej, polegające na odczytywaniu dla kolejnych próbnich obciążeń wagi odpowiedzi napięciowej układu pomiarowego, co pozwala na wykonanie charakterystyki wagi wiążącej zmianę napięcia na tensometrze z siłą działającą na wagę. Wykres ten umożliwia odczytanie wartości siły lub masy działającej na wagę dla znanej wartości napięcia. Wzorcowanie zostało wykonane dla wagi aerodynamicznej bez modelu umieszczonego na sworzniu oraz z umieszczonym na niej modelem Ahmed Body. Wzorcowanie bez modelu zostało wykonane dwukrotnie aby zbadać wskazania wagi i mostka tensometrycznego podczas zwiększania i zmniejszania obciążenia działającego na przyrządy, w celu zbadania histerezy wagi dla obu przypadków oraz zwiększenia dokładności przeprowadzonego badania. Natomiast wzorcowanie z modelem odbyło się tylko dla zwiększania obciążenia działającego na wagę.

4.1.1. Opis stanowiska pomiarowego

Na rysunku 4.1. przedstawiono stanowisko pomiarowe, w którego skład wchodzi:

- szalka o masie 11,2 [g], na której umieszczane było zmienne obciążenie,
- bloczek przez który przerzucono jedwabną nić, na końcu której zawieszono szalkę,
- sworznia wagi, na której został umieszczony model Ahmed Body,
- waga tensometryczna, która stanowi główną część stanowiska,
- metalowa podpora na której umieszczona jest waga,
- mostek tensometryczny, który mierzy obciążenie działające na wagę i przekształca w sygnał wysyłany do woltomierza, z którego odczytuje się zmianę napięcia dla zadanego obciążenia.



Rysunek 4.1. Schemat stanowiska do wzorcowania wagi

4.1.2. Przebieg wzorcowania

Zanim wykonane zostało właściwe wzorcowanie wagi sprawdzona została siła tarcia statycznego występująca w bloku, przez który przerzucono jedwabną nić, na której końcach zawieszono szalki o takich samych masach. Jedną z nich obciążano różnymi masami, równowaga układu została zachwiana po użyciu ciężarka o masie 0,5 g. Następnie została zważona szalka. Podczas wzorcowania jako pierwszą mierzy się zmianę napięcia dla nieobciążonej wagi. Następnie przyjęto masę szalki bez dodatkowego obciążenia, od której odjęto masę niezbędną do zachwiania równowagi bloczka równą 0,5 g. Kolejne pomiary rozpoczęto od obciążenia masą 7,2 g. Następnie dokładano obciążenia w postaci odważników rozpoczynając od 5 g, a kończąc na obciążeniu 200 g, z krokiem co 5 g. Kolejną częścią badania było wykonanie ponownego wzorcowania polegającego na zmniejszaniu obciążenia działającego na wagę, rozpoczynając od obciążenia 200 g, a kończąc na 5 g z krokiem co 5 g. W dalszej kolejności zostało przeprowadzone wzorcowanie z modelem Ahmed Body, jedynie dla zwiększania obciążenia działającego na mostek tensometryczny. Dla każdej wartości badanego obciążenia, z woltomierza odczytana została wartość zmiany napięcia na tensometrze.

4.1.3. Wyniki wzorcowania

Celem badań było wykonanie charakterystyk wagi aerodynamicznej przedstawiającej zmianę napięcia na tensometrze w funkcji siły działającej na wagę aerodynamiczną. Dlatego masę która obciąża wagę należy zamienić na siłę zgodnie z równaniem:

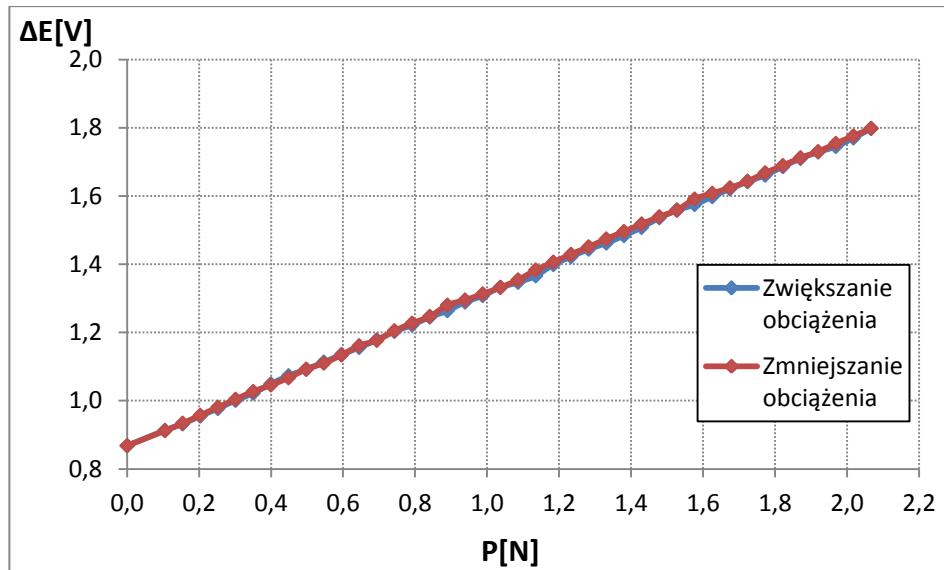
$$F = m * g, [N] \quad (4.1)$$

gdzie:

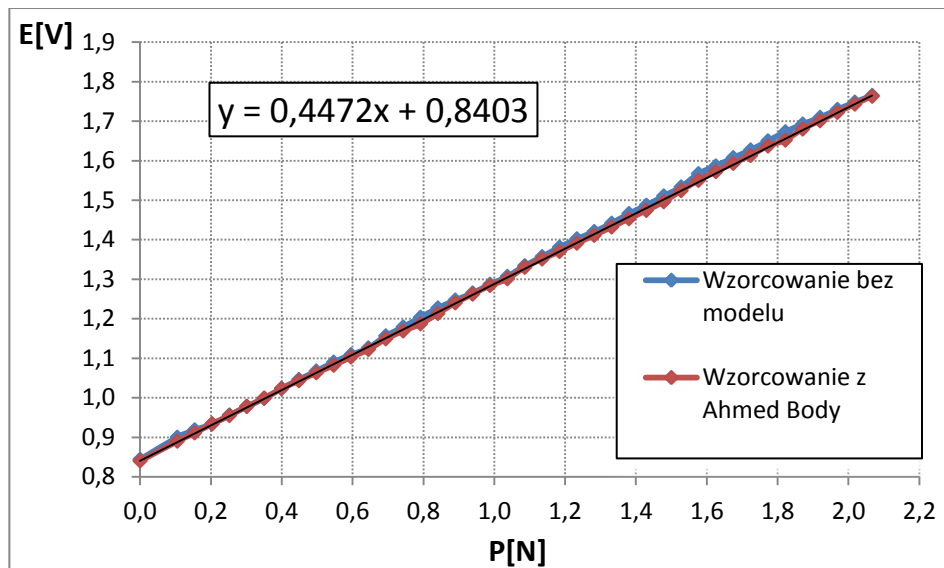
m - masa [kg],

g - przyspieszenie ziemskie [m/s^2].

Ostateczną postać charakterystyk wiążących zależność napięcia wskazywanego przez woltomierz od siły działającej na wagę bez modelu i z modelem Ahmed Body pokazano na rysunkach 4.2 oraz 4.3.



Rysunek 4.2. Zależności napięcia wskazywanego przez woltomierz od siły obciążającej wagę bez modelu Ahmed Body, dla zwiększania i zmniejszania obciążenia



Rysunek 4.3. Porównanie zależności wiążącej zmianę napięcia od siły działającej na wagę dla wzorcowania z modelem i bez modelu

Z otrzymanej charakterystyki metodą najmniejszych kwadratów wyznaczono linie trendu oraz równanie, dzięki któremu można obliczyć wartość siły działającej na wagę jeżeli znana jest zmiana napięcie na mostku tensometrycznym.

$$y = 0,4472 * x + 0,8403 \quad (4.2)$$

gdzie:

$$y = E[V]$$

$$x = P[N]$$

Podstawiając wielkości pod odpowiednie symbole otrzymujemy:

$$E = 0,4472 * P + 0,8403 \quad (4.3)$$

Przekształcając równanie numer (4.3) otrzymujemy zależność (4.4), z której można wyznaczyć wartość siły obciążenia działającego na wagę dla znanej wartości zmiany napięcia na tensometrze.

$$P = \frac{E-0,8403}{0,4472} \quad (4.4)$$

Uzyskane zależności napięcia wskazywanego przez woltomierz od siły działającej na wagę aerodynamiczną dla pomiarów bez modelu oraz z modelem mają charakter liniowy. Oznacza to że waga aerodynamiczna działa prawidłowo. Zależność (4.4) zostanie wykorzystana w kolejnej części badań, gdzie dla znanej wartości zmiany napięcia na tensometrze obliczona zostanie wartość siły obciążającej model umieszczony na sworzniu wagi.

4.2. Wyznaczenie współczynnika oporu modelu Ahmed Body

Badania rozpoczęto od zmierzenia parametrów otoczenia – ciśnienia atmosferycznego i temperatury, następnie zmierzono temperaturę cieczy manometrycznej (denaturatu). Wybrano przełożenie manometru, które odpowiadało zakresowi pomiarów. Następnie z odczytanych parametrów obliczono:

Gęstość powietrza ρ_p .

$$\rho_p = \frac{p}{R \cdot T}, [\text{kg/m}^3] \quad (4.5)$$

gdzie:

ρ_p - gęstość powietrza, $[\text{kg/m}^3]$

p - ciśnienie atmosferyczne, $[\text{Pa}]$

$R = 287,05$ - indywidualna stała gazowa dla powietrza, $[\text{J/kgK}]$

T - temperatura powietrza, $[\text{K}]$

Gęstość cieczy manometrycznej ρ_m .

$$\rho_m = 825,8 + 0,535 \cdot (293 - T_m) \quad (4.6)$$

gdzie:

ρ_m - gęstość cieczy manometrycznej, $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$

T_m - temperatura cieczy manometrycznej, $[\text{K}]$.

Współczynnik lepkości dynamicznej powietrza μ .

$$\mu = \mu_0 * \left(\frac{\left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5} * (T_0 + S)}{T + S} \right), \left[\frac{kg}{m/s} \right] \quad (4.7)$$

gdzie:

 μ - współczynnik lepkości dynamicznej powietrza, $\left[\frac{kg}{m/s} \right]$

$$\mu_0 = 1,8 * 10^{-5}, \left[\frac{kg}{m * K} \right]$$

$$S = 110 [K]$$

$$T_0 = 293 [K]$$

 T - temperatura otoczenia [K]

W tabeli 4.1, przedstawiono parametry odpowiadające warunkom pomiaru oraz obliczone wartości gęstości powietrza oraz cieczy manometrycznej, a także współczynnik lepkości dynamicznej powietrza.

Tabela 4.1. Parametry otoczenia i warunki pomiaru

T[K]	p _p [Pa]	ρ _p [kg/m ³]	T _m [K]	ρ _m [kg/m ³]	g[m/s ²]	i[-]	μ [kg/ms]
287,05	98900	1,1556	299	822,59	9,81	0,04	0,000018

Po określeniu warunków pomiaru kolejnym krokiem przygotowania do badania było umieszczenie modelu Ahmed Body na wadze aerodynamicznej. Pierwszym etapem właściwego pomiaru było włączenie wentylatora. Następnie z manometru odczytana została różnica poziomów cieczy manometrycznej, co pozwoliło na obliczenie prędkości przepływu z zależności (4.8), a następnie wartości liczby Reynoldsa z zależności (4.9).

$$U = \sqrt{\frac{2 * \Delta l_m * \rho_m * g * i}{\rho_p}}, \left[\frac{m}{s} \right] \quad (4.8)$$

gdzie:

 U - prędkość przepływu powietrza w tunelu, $\left[\frac{m}{s} \right]$ Δl_m - wysokość słupka cieczy manometrycznej, [m] ρ_p - gęstość powietrza, $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$ ρ_m - gęstość cieczy manometrycznej, $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$ g - przyspieszenie ziemskie, $\left[\frac{m}{s^2} \right]$ i - przełożenie manometru, [-].

$$Re = \frac{\rho_p * U * L}{\mu}, [-] \quad (4.9)$$

gdzie:

Re - liczba Reynoldsa, [-]

L – wymiar charakterystyczny [m] (w tym przypadku $L = 0,348$ m – długość modelu),

ρ_p - gęstość powietrza, $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

U - prędkość przepływu powietrza w tunelu, $\left[\frac{m}{s}\right]$

μ - współczynnik lepkości dynamicznej powietrza, $\left[\frac{kg}{m \cdot s}\right]$

Wartość maksymalna zakresu pomiarowego została wybrana dla maksymalnej prędkości obrotowej wirnika wentylatora, a wartość minimalna zakresu została dobrana tak aby odczyt wysokości słupa cieczy manometrycznej nie wprowadzał dodatkowego błędu. Kolejnym krokiem badania było odczytywanie wartości napięć na mostku tensometrycznym przy pomocy woltomierza. Na podstawie charakterystyki wzorcowania z modelem Ahmed Body, obliczono wartości sił oporu aerodynamicznego dla odczytanych napięć z zależności (4.10):

$$P = \frac{E - 0,8403}{0,4472} \quad (4.10)$$

gdzie:

P - siła oporu aerodynamicznego, [N]

E - odczytana wartość napięcia, [V]

Znając wartość siły oporu aerodynamicznego, działającej na model, można obliczyć współczynnik oporu dla badanego modelu i zadanej prędkości powietrza ze wzoru (13):

$$c_x = \frac{2 * P}{\rho_p * U^2 * S}, [-] \quad (4.11)$$

gdzie:

c_x - współczynnik oporu aerodynamicznego [-]

P - siła oporu aerodynamicznego, [N]

ρ_p - gęstość powietrza, $[kg/m^3]$

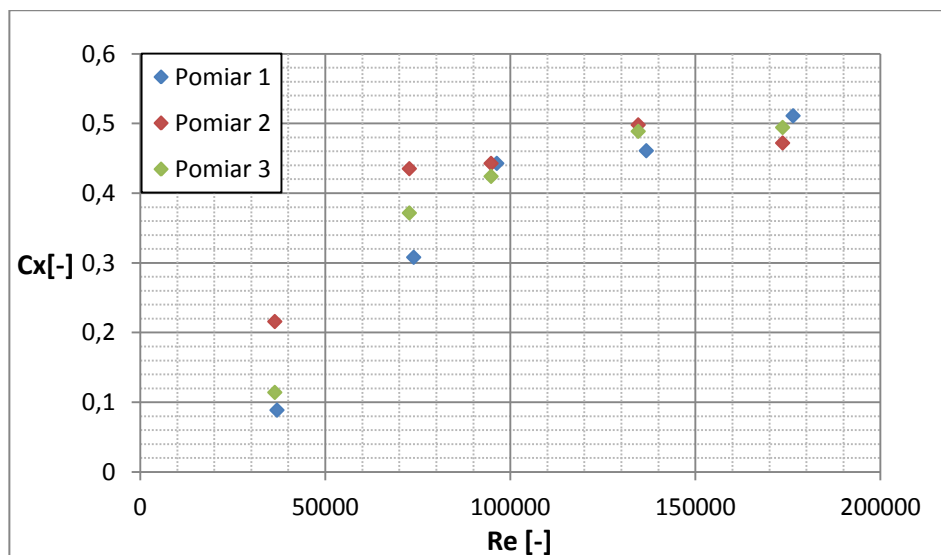
U - prędkość przepływającego powietrza, [m/s]

S - powierzchnia czołowa modelu, $[m^2]$

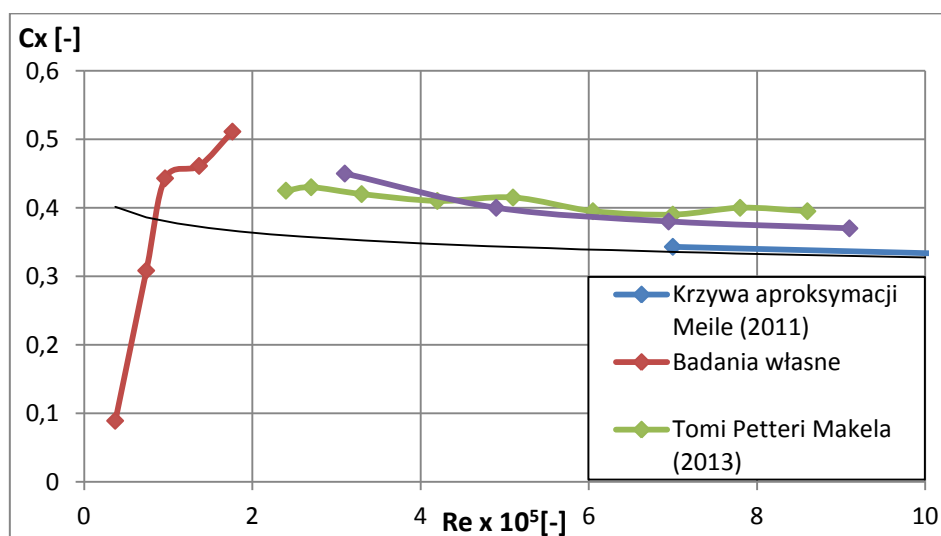
W przeprowadzonym badaniu model był ustawiony równolegle do kierunku przepływu. Powierzchnia czołowa modelu nie została obliczona z wymiarów pokazanych na rysunku 3.2, tylko z rzeczywistych wymiarów modelu, które są zaniżone względem przedstawionych wymiarów, i wynosi $S = 0,0109 [m^2]$. Następnie w celu sprawdzenia poprawności i wiarygodności pierwszego pomiaru, zostały przeprowadzone dwa dodatkowe pomiary. Parametry otoczenia i warunki dodatkowych pomiarów zostały przedstawione w tabeli 4.2. Wszystkie uzyskane wyniki zostały porównane ze sobą i przedstawione na rysunku 4.4.

Tabela 4.2. Parametry otoczenia i warunki dodatkowych pomiarów

T[K]	p_p [Pa]	ρ_p [kg/m ³]	Tm[K]	ρ_m [kg/m ³]	g [m/s ²]	i[-]	u [kg/ms]
300,15	97400	1,1305	299	822,59	9,81	0,04	0,000018

**Rysunek 4.4. Porównanie uzyskanych wyników**

Na rysunku 4.4, można zauważyć, że wyniki uzyskane dla dwóch najmniejszych prędkości (wynoszących odpowiednio 1,69 [m/s] oraz 3,38 [m/s]) są obarczone większym błędem pomiarowym niż pozostałe, ponieważ niskie różnice pomiędzy uzyskanymi napięciami poszczególnych pomiarów powodują znaczne różnice obliczonych sił działających na model, co ostatecznie prowadzi do widocznych różnic w wartościach współczynnika oporu aerodynamicznego C_x . Uzyskane wyniki zostały porównane z wartościami współczynnika oporu powietrza modelu Ahmed Body zawartymi w pracach Tomi Petteri Makela [8], W. Meile [9] oraz F. Bello [10] i pokazane na rysunku 4.5.

**Rysunek 4.5. Porównanie uzyskanych wyników z rezultatami badań zaczerpniętych z literatury**

5. Podsumowanie

Dla danych zaczerpniętych z literatury, widać że wartość współczynnika oporu dla modelu Ahmed Body spada wraz ze wzrostem liczby Reynoldsa. Wyniki badań uzyskane w ramach pracy wykazują tendencję przeciwną. Należy jednak zauważyć, że w trakcie przeprowadzonych badań nie było możliwe uzyskanie liczby Reynoldsa w zakresie zaprezentowanym w literaturze. Uzyskane wartości liczby Reynoldsa są znacznie niższe od typowych dla badań aerodynamiki pojazdów oraz prezentowanych w literaturze. Można również zauważyć, że pomimo różnic w wartościach liczby Reynoldsa, uzyskane wyniki współczynnika oporu C_x , dla największych uzyskanych wartości liczby Reynoldsa są zbliżone lub wyższe do wartości zaprezentowanych w literaturze. Może to sugerować wystąpienie zjawiska kryzysu oporu, analogicznego do występującego podczas opływu cylindra lub kuli. Najniższe uzyskane w przeprowadzonych badaniach liczby Reynoldsa dają wartości współczynnika oporu poniżej wartości 0,2 (rys. 4.4). Takie wartości współczynnikami oporu są charakterystyczne dla kształtów aerodynamicznych, takich jak kropla czy profil lotniczy, w których nie następuje oderwanie laminarnej warstwy przyściennej. Co ważne, dla tych przypadków uzyskuje się niewielkie siły oporu, co mogło doprowadzić do błędnych wyników wynikających z niedostatecznej czułości wagi aerodynamicznej.

Bibliografia

1. Piechna J., *Podstawy aerodynamiki pojazdów*, Wydawnictwo Komunikacji Łączności, Warszawa, 2000.
2. https://pl.wikipedia.org/wiki/Si%C5%82a_aerodynamiczna
3. <http://www.technikajazdy.info/techniczne/wspolczynnik-oporu-powietrza/>
4. http://fluid.itcmp.pwr.wroc.pl/~znmp/dydaktyka/wzzmp/Warstwa_przyscienna_cw_7.pdf
5. <http://www.mdpi.com/1424-8220/12/11/14292/htm>
6. http://www.pilotfriend.com/training/flight_training/aero/aero_res.htm
7. https://www.cfd-online.com/Wiki/Ahmed_body
8. Tomi Petteri Makela „Experimental study of the flow around the Ahmed body” - July 2013.
9. W. Meile, G. Brenn, A. Reppenhagen, B. Lechner, A. Fuchs, „*Experimental and numerical simulation on the aerodynamics of the Ahmed Body*” - september 2010.
10. F. Bello, *Estudio numerico del cuerpo de Ahmed*, cytowane za [9].

8. POLIMORFIZM W GENIE BIAŁKA WIĄŻĄCEGO WITAMINĘ D (VDBP)

Dominika Rozmus^{1,5}, Alicja Ciesielska^{1,5}, Mikołaj Ciesielski⁴, Roman Grzybowski^{2,3}, Janusz Płomiński², Anna Cieślińska¹

¹ Wydział Biologii i Biotechnologii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-719 Olsztyn, Polska; anna.cieslinska@uwm.edu.pl, dominica.rozmus@gmail.com, aliciesie@gmail.com

² Oddział Kliniczny Chirurgii Urazowo-Ortopedycznej i Chirurgii Kręgosłupa, Centrum Urazów Wielonarządowych Wojewódzkiego Szpitala Specjalistycznego, 10-561 Olsztyn, Polska; rome.grzybowski@wp.pl

³ Oddział Kliniczny Ortopedii, Traumatologii i Chirurgii Kręgosłupa, Collegium Medicum, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-719 Olsztyn, Polska

⁴ Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, 10-719 Olsztyn, Polska

⁵ Międzywydziałowe Koło Naukowe Biochemii Medycznej

Abstrakt

Witamina D ma ważną rolę w układzie hormonalnym regulując homeostazę wapniową i mineralizację kości. Witamina D jest wiązana przez białko wiążące witaminę D (ang. vitamin D binding protein – VDBP). VDBP pełni wiele funkcji: od wiązania i transportowania metabolitów witaminy D, wiązanie monomerów aktyny, czy kwasów tłuszczowych, po aktywację układu dopełniacza. Zbyt niski poziom witaminy D nie tylko zwiększa ryzyko na wystąpienie urazów, ale również ma istotny wpływ na proces osteogenezy.

W pracy zbadano frekwencję alleli i genotypów polimorfizmu rs7041 w genie VDBP u pacjentów ortopedycznych (n=63), będących grupą badaną oraz w grupie kontrolnej zdrowych osób (n=46). W badaniach wykazano, że mężczyźni są bardziej narażeni na występowanie schorzeń ortopedycznych, a także że występowanie allelu T w rs7041 może być przyczyną zwiększonego ryzyka występowania tych chorób.

1. Wstęp

Niedobór witaminy D dotyczy prawie 50% populacji na całym świecie i może być przyczyną występowania różnych chorób, takich jak krzywica, czy osteoporoza [Thraill, Jo, Cockrell, Moreau, Fowlkes, 2011]. Witamina D jest zaangażowana w procesy związane z odpornością, jest immunomodulatorem i wykazuje działanie przeciwzapalne [Mazokopakis, i Kotsiris, 2014]. Niedobór witaminy D może być związany ze złym stylem życia, zmniejszoną ekspozycją na światło słoneczne, które jest niezbędne w produkcji witaminy D indukowanej UVB w skórze [Nair i Maseeh, 2012]. To z kolei może powodować zmiany w metabolizmie wapnia, a także towarzyszyć wielu chorobom cywilizacyjnym takim jak cukrzyca [Verrotti, Basciani, Carle, Morgese, Chiarelli, 1999], czy otyłość [Almesri, Das, Ali, Gumaa, Giha, 2016].

Witamina D należy wraz z witaminami A, E i K do rozpuszczalnych w tłuszczach i pełni wiele funkcji biologicznych [Schmidt i in., 2010]. Jako hormon steroidowy ma działanie regulacyjne, wpływa także na ekspresję wielu genów zaangażowanych w różnicowanie, aktywację i proliferację wielu typów komórek [Aktürk i in., 2019]

Witamina D3 (cholekalcyferol) jest pochodzenia zwierzęcego, a witamina D2 (ergokalcyferol) jest pochodzenia roślinnego [Schmidt i in. 2010]. Cholekalcyferol pod względem dietetycznym może być pozyskany z pokarmów mięsnych i odzwierzęcych (tłuste ryby jak łosoś, pstrąg, halibut, jaja, drób, przetwory mleczne), a także poprzez wzbogacanie diety o suplementy witaminowe [Roseland, Phillips, Patterson, Pehrsson, Taylor, 2018]. Ergokalcyferol obecny jest w roślinach oleistych takich jak awokado, czy słonecznik, a także w ziemniakach i papryce [Hughes i in., 2018]. Dieta jednak nie zapewnia całkowitego zapotrzebowania na witaminę D, gdyż jej głównym źródłem jest ekspozycja skóry na światło słoneczne [Alharbi, 2015]

Białko wiążące witaminę D – VDBP jest albuminą i ma za zadanie transportować, wiązać i rozpuszczać zarówno witaminę D jak i jej metabolity. VDBP przyłącza także kwasy tłuszczowe, aktywuje makrofagi i wiąże składnik C5a układu dopełniacza, co przyczynia się do powstania stanu zapalnego [Chun i in., 2019]. VDBP znajduje się w wielu narządach: mózgu, płucach, sercu, jądrach i macicy, śledzionie czy w łożysku, a także w płynach ustrojowych organizmu: w surowicy, moczu, mleku matki, płynie mózgowo-rdzeniowym i ślinie [Delanghe, Speeckaert R., Speeckaert M., 2015]. Dzięki VDBP możliwy jest transport witaminy D do narządów, w których może nastąpić jej przekształcenie do formy aktywnej [Chun i in., 2014].

Gen kodujący VDBP znajduje się na długim ramieniu chromosomu 4 (4q13.3) i należy razem z albuminami (ALB) i alfa-fetoproteinami (AFP) do tej samej rodziny genów [Speeckaert, Huang, Delanghe, Taes, 2006]. Gen kodujący VDBP zawiera 12 eksonów i ma co najmniej 295 SNP (ang. single nucleotide polymorphism). Dwa z SNP: rs7041 i rs4588 w eksonie 11, odpowiadają trzem głównym typom białka wiążącego witaminę D: VDBP1F, VDBP1S i VDBP2 [Braun, Bichlmaier, Cleve, 1992]

Witamina D jest syntetyzowana w skórze i wymaga promieniowania UV. Pod wpływem światła prekursor witaminy D3: 7-dehydrocholesterol ulega przekształceniu w prowitaminę D. Witamina D3 jest wiązana przez VDBP i przekształcana w wątrobie przez enzym 25-hydroksylazę (CYP2R1) do 25(OH)D, a następnie transportowana do nerek i przekształcana przez enzym 1alfa-hydroksylazę (CYP27B1) do 1,25(OH)2D3 [Wicha, 2012; Schmidt i in., 2010].

2. Materiał i metody

Materiał badawczy

Materiałem do badań były próbki krwi pobrane od pacjentów ortopedycznych (grupa badana) oraz próbki krwi pobrane od osób zdrowych (grupa kontrolna). Grupę badaną stanowili pacjenci obu płci, w wieku od 17 do 87 lat, natomiast grupę kontrolną stanowiły osoby obu płci w wieku od 17 do 59 lat. Dane uczestników (płeć, wiek) zostały przedstawione w tabeli 1. Pacjenci ortopedyczni oraz ochotnicy z grupy kontrolnej wyrazili świadomą zgodę na udział w badaniach. Komisja bioetyczna wydała zgodę na przeprowadzenie niniejszych badań (numer zgody 49/2019).

Tabela 1. Charakterystyka grupy kontrolnej oraz badanej

		Grupa kontrolna	Grupa badana
Płeć (liczba osób)	KOBIETY	27	13
	MĘŻCZYŹNI	36	33
Przedział wiekowy		17-59 lat	17-87 lat

Metody**Wykaz urządzeń**

Przy wykonywaniu badań wykorzystano następujące urządzenia:

- Wortex: Vortex Classic firmy Velp
- Wirówka: Centrifuge 5804/5804 R firmy Eppendorf
- Termocykler: Mastercycler® nexus firmy Eppendorf
- Łaźnia wodna: Julabo TW12
- Aparat do elektroforezy: Mupid-One firmy Nippon Genetics Europe GmbH (Niemcy)
- Transiluminator Mupid LED Illuminator firmy Nippon Genetics Europe GmbH

Pobór próbek krwi

Krew pobierano od pacjentów na czczo do probówek z heparyną, zapobiegającą krzepnięciu krwi. Jednorazowo pobrana objętość krwi wynosiła 5-10ml. Materiał biologiczny był pobrany przez specjalistów z Wojewódzkiego Szpitala Specjalistycznego w Olsztynie, Oddziału Klinicznego Ortopedii, Traumatologii i Chirurgii Kręgosłupa. Krew była przechowywana w temperaturze -20°C do czasu dalszych analiz.

Izolacja DNA

Rozmrożone próby krwi wytrząsano na wortexie. Z probówki z krwią pobrano 100µl krwi. DNA izolowano zgodnie z protokołem dołączonym do zestawu Blood Mini do izolacji genomowego DNA z krwi firmy A&A Biotechnology. Pozostała w probówce objętość krwi ponownie zamrożono.

Do przygotowanych probówek z krwią dodano po 200µl roztworu lizującego LT i 20µl Proteinazy K. Probówki wortexowano, a następnie inkubowano przez 20 minut w łaźni wodnej w temperaturze 37°C. Po upływie 20 minut probówki wytrząsano na wortexie przez 20 sekund. Zawartość probówek przeniesiono na minikolumny, które wirowano przez 1 minutę przy 15 000 RPM. Po wyjęciu z wirówki usunięto przesącz, a minikolumny ponownie umieszczono w tych samych probówkach, dodając na minikolumny po 500µl roztworu płuczącego A1. Minikolumny poddano wirowaniu przez 1 minutę przy 15 000 RPM. Minikolumny umieszczono w nowych probówkach i dodano do nich po 400µl roztworu płuczącego A1. Następnie minikolumny wirowano przez 2 minuty przy 15 000 RPM. Osuszone minikolumny przeniesiono do nowych probówek typu eppendorf, a na złoża mikrokolumn naniesiono po 200µl buforu Tris. Próby poddano inkubacji przez 5 minut w temperaturze pokojowej. Następnie próby wirowano przez 1 minutę przy 15 000 RPM. W ostatnim etapie minikolumny usunięto, a oczyszczone DNA przechowywano w temperaturze 4°C do czasu dalszych analiz.

Reakcja PCR-RFLP

Do przeprowadzenia badań wykorzystano metodykę opisaną przez Fu i in. [2009]. Wyizolowane DNA poddano reakcji PCR-RFLP (ang. *restriction fragments length polymorphism* - polimorfizm długości fragmentów restrykcyjnych), która polega na trawieniu produktu PCR odpowiednim enzymem restrykcyjnym. Do badań wybrano polimorfizm typu SNP w miejscu polimorficznym rs7041 znajdujący się na chromosomie 4.

Reakcja PCR

Do każdej z probówek dodano: 2µl DNA, 10µl Thermo Scientific PCR Master Mix, 12,7µl H₂O, startery oligonukleotydowe - 2,5µl każdy, o następujących sekwencjach nukleotydowych: left primer 5'-ctggcagagcgactaaaagc-3', right primer 5'-ccaggaaaagcctgtcacat-3'. Po dodaniu składników reakcji, probówki wortexowano.

DNA poddano amplifikacji w termocyklerze. Każdy z 35 cykli obejmował etapy: denaturacja nici DNA – 3 min/95°C, przyłączanie starterów - 60s/95°C oraz wydłużanie łańcucha – 60s/58°C. Po zakończeniu reakcji sprawdzono, czy w reakcji uzyskano produkt PCR. W tym celu wykonano elektroforezę w żelu agarozowym 1,5% (0,75g agarozy/ 50ml buforu TBE).

W pierwszej studzience żelu umieszczono marker, a w kolejnych produkty reakcji PCR (po 6µl). Napięcie w aparacie ustawiono na 70V. Elektroforezę prowadzono do momentu osiągnięcia przez czoło barwnika około ½ długości żelu. Żel obejrzano na płycie transluminatora. Po zakończeniu reakcji, próby przechowywano w temperaturze 4°C do czasu dalszych analiz.

Trawienie enzymem restrykcyjnym Fast Digest BsuRI (HaeIII)

Amplikony PCR, które udało się uzyskać, zostały poddane trawieniu enzymem restrykcyjnym Fast Digest BsuRI (HaeIII). Do probówki zawierającej zamplifikowany DNA dodano 1µl enzymu restrykcyjnego firmy EURx, 2,5µl Green buffer firmy EURx oraz 3,5µl H₂O. Probówki umieszczono w termocyklerze na 20 minut w temperaturze 37°C.

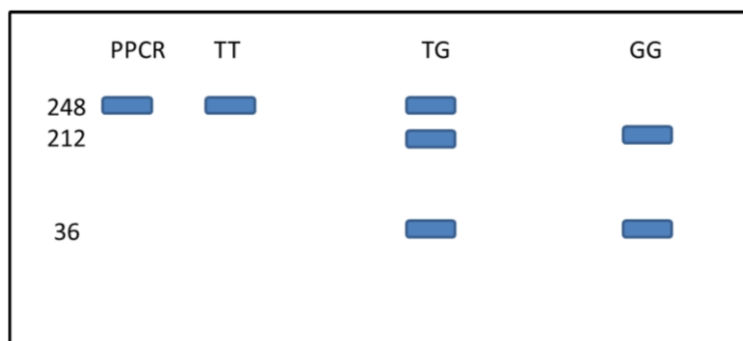
Elektroforeza

Do określenia genotypów zastosowano elektroforezę. W tym celu sporządzono żel agarozowy o stężeniu 2,5% (1,25g agarozy/50 ml buforu TBE)

Przygotowane żele umieszczono w aparacie do elektroforezy. Do pierwszej studzienki naniesiono marker, a do pozostałych kolejne próby – każdą o objętości 10µl. Napięcie w aparacie ustawiono na 70V. Elektroforezę prowadzono do momentu osiągnięcia przez czoło barwnika około ½ długości żelu.

Określenie genotypów w genie kodującym VDBP

Fragmenty uzyskane w wyniku trawienia enzymem restrykcyjnym Fast Digest BsuRI (HaeIII) rozdzielono w żelu agarozowym. Na ryc. 1. przedstawiono schemat układu prążków dla poszczególnych genotypów.



Rycina 1. Układ prążków odpowiadający danemu genotypowi (PPCR – produkt PCR (248), TT (248) – homozygota dominująca, TG (248, 212, 36) – heterozygota, GG (212, 36) – homozygota recesywna (opracowanie własne)

Analiza statystyczna

Uzyskany rozkład genotypów w grupie kontrolnej i badanej poddano analizie pod względem równowagi Hardy’ego-Weinberga z wykorzystaniem testu chi-kwadrat. Frekwencję genotypów i alleli porównano w obu grupach z użyciem testu Fishera. Iloraz szansy (OR) oraz 95% przedział ufności (CI) obliczono za pomocą analizy regresji logistycznej z wykorzystaniem kalkulatora online https://www.medcalc.org/calc/odds_ratio.php i zastosowano do porównania częstości alleli w próbce badanej i kontrolnej.

3. Wyniki i dyskusja

Podstawowym celem niniejszych badań było pogłębienie stanu wiedzy dotyczącej polimorfizmu rs7041 w genie kodującym VDBP u pacjentów ze schorzeniami ortopedycznymi, a także określenie korelacji pomiędzy występowaniem tego polimorfizmu u pacjenta z ryzykiem wystąpienia u niego schorzeń ortopedycznych. VDBP odpowiada za transport witaminy D w organizmie człowieka. W literaturze można znaleźć wiele badań, których wyniki wskazują na dużą zależność poziomów witaminy D w organizmie od wariantu genu VDBP.

W niniejszych badaniach analizowano wyniki otrzymane od 109 osób. Grupa badana liczyła 46 osób (w tym 13 kobiet, 33 mężczyzn), a grupa kontrolna 63 osoby (w tym 27 kobiet, 36 mężczyzn). *Tab. 2* oraz *tab. 3* przedstawiają otrzymane wyniki.

Obserwowana częstość genotypów w polimorficznym miejscu rs7041 genu kodującego VDBP w grupie kontrolnej była zgodna z równowagą Hardy’ego-Weinberga ($\chi^2=1,45$; $p=0,22$). Natomiast w grupie badanej zaobserwowano brak zgodności z równowagą Hardy’ego-Weinberga ($\chi^2=5,75$; $p=0,02$), co mogło być spowodowane jej małą liczebnością.

Tabela 2. Frekwencja genotypów i alleli w genie kodującym VDBP u kobiet i mężczyzn w grupie kontrolnej i badanej

		Grupa Kontrolna	Grupa Badana
KOBIETY			
Frekwencja genotypów	TT	2 (7%)	0 (0%)
	TG	9 (33%)	9 (69%)
	GG	16 (60%)	4 (31%)
Frekwencja alleli	T	0,24	0,35
	G	0,76	0,65
MĘŻCZYŹNI			
Frekwencja genotypów	TT	2 (6%)	6 (18%)
	TG	8 (22%)	22 (67%)
	GG	26 (72%)	5 (15%)
Frekwencja alleli	T	0,17	0,52
	G	0,83	0,48

Tabela 3. Wartości OR, CI95% oraz p dla alleli i genotypów w poszczególnych grupach

GRUPA		Allele			Genotypy			
		OR	CI95%	p		OR	CI95%	p
Badana vs Kontrolna	TT+TG vs GG	8,02	3,95-16,30	<0,0001	TT vs GG	7,00	1,63-30,01	0,009
Badana Mężczyźni vs Badana Kobiety	TT vs TG+GG	13,46	0,74-241,22	0,08	TT vs GG	10,64	0,46-244,44	0,14
Kontrolna Kobiety vs Kontrolna Mężczyźni	TT+TG vs GG	1,76	0,72-4,32	0,22	-	-	-	-
Kontrolna Kobiety vs Badana Kobiety	TT vs TG+GG	3,80	0,19-74,33	0,38	TT vs TG	5,00	0,21-118,66	0,31
Badana Mężczyźni vs Kontrolna Mężczyźni	TT+TG vs GG	14,73	5,73-37,87	<0,0001	TT vs GG	15,60	2,41-100,68	0,004
Wszyscy Mężczyźni vs Wszystkie Kobiety	TT vs TG+GG	2,52	0,80-7,92	0,11	TT vs GG	2,58	0,50-13,42	0,26

Frekwencja genotypów w grupie kontrolnej wynosi: 6% TT, 27% TG oraz 67% GG, natomiast w grupie badanej wynosi: 13% TT, 67% TG oraz 20% GG (tab. 2). Wyniki badań

wskazują dużą różnicę w genotypach TG i GG w grupie kontrolnej i badanej. Na podstawie uzyskanych wyników można założyć, że to genotyp TG (67% w grupie badanej, 27% w grupie kontrolnej) może być związany z ryzykiem wystąpienia schorzeń ortopedycznych. Durak i in. [2019], analizując frekwencję genotypów w miejscu polimorficznym rs7041 w genie kodującym VDBP u pacjentów z rakiem żołądka uzyskał w grupie kontrolnej frekwencję genotypów: 11% TT, 57% TG oraz 32% GG, natomiast w grupie badanej wynosiła: 15% TT, 42% TG oraz 43% GG. Durak i in. [2019] w swoich badaniach zaobserwowali odmienną frekwencję, niż ta przedstawiona w niniejszej pracy. Różnice w wynikach mogą mieć związek z tym, że uczestnicy opisanych w tej pracy badaniach mieli polskie pochodzenie, zaś uczestnicy badań Duraka i in. [2019] - tureckie pochodzenie.

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że występowanie allelu T w miejscu polimorficznym rs7041 w genie białka wiążącego witaminę D ma związek z ryzykiem wystąpienia schorzeń ortopedycznych. Osoby z grupy badanej mają 7 razy większą szansę na wystąpienie allelu T niż osoby z grupy kontrolnej (*tab. 3*). Występowanie allelu T w tym miejscu polimorficznym może mieć związek z poziomami witaminy D w osoczu. Madden i in. [2015] w swoich badaniach potwierdzili istotny wpływ miejsca polimorficznego rs7041 w genie kodującym VDBP na poziom witaminy D w organizmie pacjentów, przy czym nosiciele haplotypu VDBP1S mają najwyższe poziomy witaminy D, a nosiciele VDBP1F najniższe. Podobne wyniki otrzymała Powe i in. [2013], analizując poziomy witaminy D oraz genotypy wśród białych i czarnych Amerykanów.

Badając stosunek frekwencji genotypów osób z grupy badanej do osób z grupy kontrolnej zaobserwowano, że szansa wystąpienia schorzeń u osób z genotypem TT jest 7 razy większa niż u osób zdrowych (*tab. 3*). Kong i in. [2015] w swoich badaniach pokazał, że poziomy 25(OH)D w osoczu były wyższe u osób z genotypem GG w miejscu polimorficznym rs7041, niż u osób z genotypem TT. Podobną zależność zaobserwował Terock i in. [2020], uzyskując wyniki wskazujące na to, że nosiciele genotypu TT w miejscu polimorficznym rs7041 w genie VDBP wykazywali niższe poziomy 25(OH)D i zwiększone szanse na wystąpienie schorzenia niż osoby z genotypem GG.

Analizując DNA kobiet z grupy badanej i kontrolnej można zaobserwować, że u kobiet z grupy kontrolnej istnieje prawie 4 razy większa szansa na wystąpienie allelu G w miejscu polimorficznym rs7041 w genie kodującym VDBP niż u kobiet z grupy badanej ($OR=3,8$) (*tab.3*). Badania przeprowadzone przez Sinotte, Diorio, Be'Rube', Pollak, Brisson, [2009] wykazały, że u kobiet w okresie poprzedzającym menopauzę, allel T w miejscu polimorficznym rs7041 był silnie związany z niższym stężeniem 25(OH)D w osoczu. Związek allelu T w miejscu polimorficznym rs7041 z niższym stężeniem 25(OH)D w osoczu zaobserwowali także Santos, Mascarenhas, Boguszewski, Spritzer, [2013], badając dziewczynki w wieku 10-18 lat. Występowanie allelu T w miejscu polimorficznym rs7041 w genie kodującym VDBP może być przyczyną większego ryzyka chorób związanych z niedoborem witaminy D. Ganz, Park, Malysheva, Caudill, [2018] analizowali w swojej pracy związek allelu T w miejscu polimorficznym rs7041 w genie kodującym VDBP z zawartością 25(OH)D w osoczu kobiet ciężarnych, karmiących piersią oraz niebędących w ciąży i niekarmiących. Badania te wykazały, że u kobiet z genotypem TT występował większy stosunek 25(OH)D3 do 24, 25(OH)₂D w łożysku oraz mniejsza ilość osteokalcyny we krwi pępowinowej noworodków. Problemy z transportem witaminy D w organizmie

matki, przyczyniające się do niedoboru witaminy D, mogą istotnie wpłynąć na nieprawidłowy rozwój szkieletu dziecka.

Interesujące wyniki opisane w niniejszej pracy, ze względu na niewielką liczebność grupy badanej i kontrolnej, powinny być traktowane jako wstęp do dalszych badań i sugeruje się ich kontynuację na większej grupie osób.

4. Wnioski

- Allel T występujący w miejscu polimorficznym rs7041 w genie VDBP może mieć związek z ryzykiem wystąpienia schorzeń ortopedycznych (OR=8,02; CI95%: 3,95-16,30; P<0,0001).
- Mężczyźni są bardziej narażeni na ryzyko wystąpienia schorzeń ortopedycznych niż kobiety (OR=10,64; CI95%:0,46-244,44; P=0,14).
- Kobiety z genotypem TT w genie kodującym VDBP są bardziej narażone na ryzyko wystąpienia schorzeń niż kobiety z genotypem TG (OR=5,0; CI95%:0,21-118,66; P=0,31).
- U mężczyzn z genotypem TT w genie kodującym VDBP można zaobserwować wyższe ryzyko wystąpienia schorzeń ortopedycznych niż w przypadku mężczyzn z genotypem GG (OR=15,6; CI95%:2,41-100,68; P=0,004).
- Biorąc pod uwagę małe liczebności badanych grup, niniejsze wyniki powinny zostać potraktowane jako wstęp do dalszych badań.

Bibliografia:

1. Aktürk T., Turan Y., Tanik N., Karadağ E. M., Sacmaci H., Inan L. E. (2019). Vitamin D, vitamin D binding protein, vitamin D receptor levels and cardiac dysautonomia in patients with multiple sclerosis: a cross-sectional study. *Arq. Neuro-Psiquiatr.*, 77: 848-854.
2. Alharbi F. M. (2015). Update in vitamin D and multiple sclerosis. *Neurosciences*. 20:329–335.
3. Braun A., Bichlmaier R., Cleve H. (1992). Molecular analysis of the gene for the human vitamin-D-binding protein (group-specific component): allelic differences of the common genetic GC types. *Hum Genet.*, 89:401-40
4. Chun , R. F., Percy , B. E., Orwoll , E. S., Nielson , C. M., Adams , J. S., Hewison , M. (2014). Vitamin D and DBP: The free hormone hypothesis revisited. *J. Steroid. Biochem.*, 144: 132–137.
5. Chun R. F., Shieh A., Gottlieb C., Yacoubian V., Wang J., Hewison M., Adams J. S. (2019). Vitamin D binding protein and the biological activity of vitamin D. *Front.Endocrinol.* 10.
6. Delanghe J. R., Speeckaert R., Speeckaert M. M. (2015.) Behind the scenes of vitamin D binding protein: More than vitamin D binding. *Best Pract Res Cl En.*, 29: 773–786
7. Durak S., Gheybi A., Demirkol S., Arikan S., Ümit Zeybek S., Akyüz F., Yaylim I., Küçük Hüseyin Ö. (2019). The effects of serum levels, and alterations in the genes of binding protein and receptor of vitamin D on gastric cancer. *Mol. Biol. Rep.*, 46: 6413–6420.
8. Fu L., Yun F., Oczak M., Wong B. Y. L., Vieth R., Cole D. E. C. (2009). Common genetic variants of the vitamin D binding protein (DBP) predict differences in response of

- serum 25hydroxyvitamin D [25(OH)D] to vitamin D supplementation. *Clin Biochem.*, 42:1174-1177.
9. Ganz A. B., Park H., Malysheva O. V., Caudill M. A. (2018). Vitamin D binding protein rs7041 genotype alters vitamin D metabolism in pregnant women. *Faseb J.*, 32: 1-10.
 10. Hughes L., Black L., Sherriff J., Dunlop E., Strobel N., Lucas R., Bornman J. (2018). Vitamin D Content of Australian Native Food Plants and Australian-Grown Edible Seaweed. *Nutrients*, 10: 876-885.
 11. Kong J., Xu F., Qu J., Wang Y., Gao M., Yu H., Qian B. (2015). Genetic polymorphisms in the vitamin D pathway in relation to lung cancer risk and survival. *Oncotarget*, 6: 2573–2582.
 12. Madden K., Feldman H. A., Chun R. F., Smith E. M., Sullivan R. M., Agan A. A., Keisling S. M., Panoskaltsis-Mortari A., Randolph A. G. (2015). Critically Ill Children Have Low Vitamin D-Binding Protein, Influencing Bioavailability of Vitamin D. *Ann Am Thorac Soc.*, 12:1654-61.
 13. Powe C. E., Evans M. K., Wenger J., Zonderman A. B., Berg A. H., Nalls M., Tamez H., Zhang D., Bhan I., Karumanchi S. A., Powe N. R., Thadhani R. (2013). Vitamin D-binding protein and vitamin D status of black Americans and white Americans. *N Engl J Med.*, 369: 1991-2000.
 14. Roseland J. M., Hillips K. M., Patterson K. Y., Pehrsson P. R., Taylor C. L. (2018). Vitamin D in Foods. *Vitamin D*, 2: 41–77.
 15. Santos B. R., Mascarenhas L. P., Boguszewski M. C., Spritzer P.M. (2013). Variations in the vitamin D-binding protein (DBP) gene are related to lower 25- hydroxyvitamin D levels in healthy girls: a cross-sectional study. *Horm Res Paediatr.* 79: 162-8.
 16. Schmidt D.R., Holmstrom S. R., Tacer K. F., Bookout A. L., Kliwer S. A., Mangelsdorf D. J. (2010). Regulation of bile acid synthesis by fat-soluble vitamins a and D. *J Biol Chem.*, 285: 14486–14494
 17. Sinotte M., Diorio C., Be'Rube' S., Pollak M., Brisson J. (2009) Genetic polymorphisms of the vitamin D binding protein and plasma concentrations of 25-hydroxyvitamin D in premenopausal women. *Am J Clin Nutr.*, 89:634–640.
 18. Speeckaert M., Huang G., Delanghe J. R., TAES , Y. E. C. (2006). Biological and clinical aspects of the vitamin D binding protein (Gc-globulin) and its polymorphism. *Clin. Chim. Acta*, 372: 3–4.
 19. Terock J., Hannemann A., Auwera S., Janowitz D., Spitzer C., Bonk S., Völzke H., Jörgen Grabe H. (2020). Posttraumatic stress disorder is associated with reduced vitamin D levels and functional polymorphisms of the vitamin D binding-protein in a population-based sample. *Prog Neuro-Psychoph.*, 96: 1-9.
 20. Wicha J. (2012). Droga pod słońce. Wczesna historia witaminy D. *Wiadomości chemiczne*, 66: 7-8.

9. CZĄSTECZKA miRNA-21 JAKO CZYNNIK WZMAGAJĄCY PODZIAŁ KOMÓREK KOŚCIOTWÓRCZYCH (OSTEOBLASTÓW). BADANIA IN VITRO Z WYKORZYSTANIEM MODELU MYSICH PREOSTEOBLASTÓW LINII MC3T3

Krzysztof Data, Klaudia Buś

Opiekun naukowy: dr Agnieszka Śmieszek

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt

Katedra Biologii Eksperymentalnej

Studenckie Koło Naukowe: Interdyscyplinarne Koło Naukowe Biomedyków

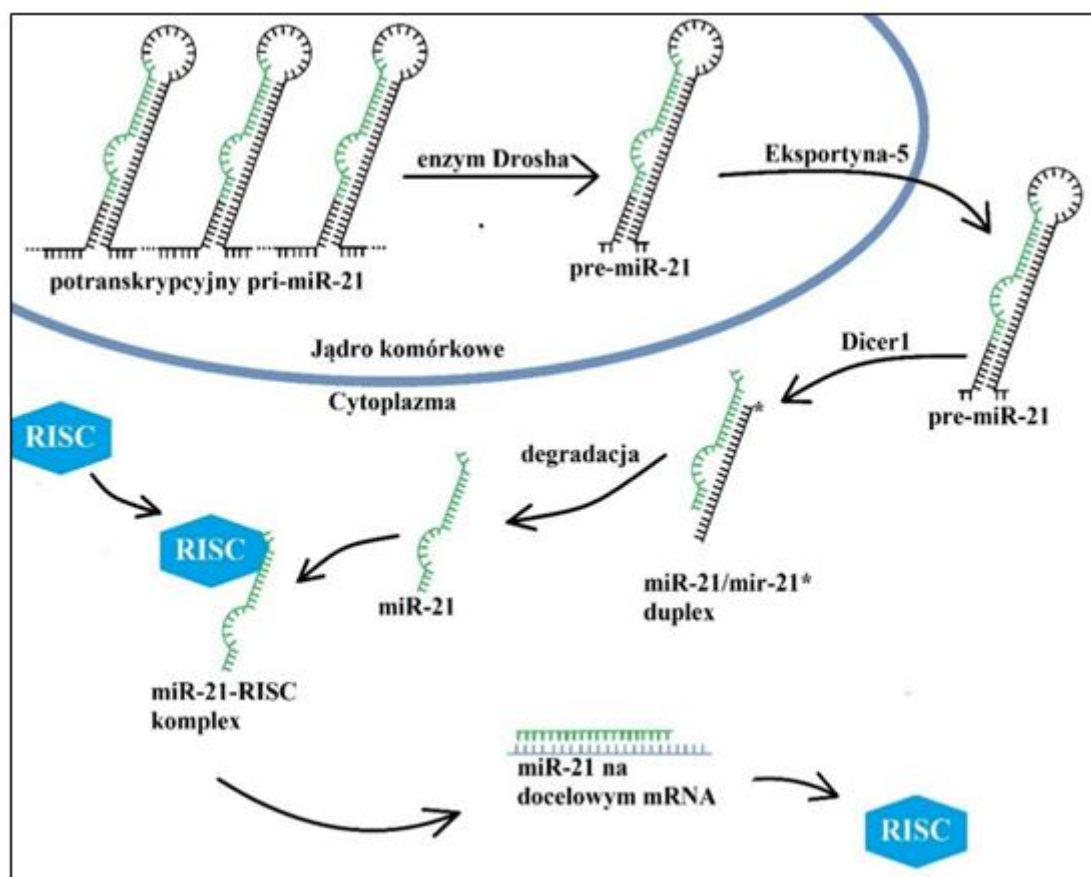
ul. Norwida 27B, 50-375 Wrocław

Email: 112658@student.upwr.edu.pl

1. Wstęp

1.1. Małe, niekodujące mikroRNA

Pierwsza wzmianka o tych aktywnych biologicznie cząsteczkach pojawiła się w prasie naukowej w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy dwa zespoły, niezależnie od siebie, opublikowały wyniki badań nad potranskrypcyjną regulacją ekspresji pewnego genu w organizmie niepaszożytniczego nicienia *Caenorhabditis elegans* [Lee, Feinbaum i Ambros, 1993] [Wightman, Ha i Ravkun, 1993]. Opublikowane dane dotyczyły molekuly lin-4, specyficznej, krótkiej nici RNA, której funkcja sprowadzała się do negatywnej regulacji ekspresji częściowo jej komplementarnego genu lin-14. Odkrycie to zmobilizowało inne zespoły do dalszych badań nad genomem *C. elegans*, wynikiem czego było opisanie kolejnej niekodującej, regulatorowej cząsteczki RNA – let-7 [Pasquinelli i in., 2000]. Dopiero te odkrycie, wraz z wykazaniem powszechności występowania let-7 wśród innych gromad zwierząt [Reinhart i in., 2000], wywołało ogólne zainteresowanie świata naukowego nowo powstałą klasą RNA – mikroRNA (miRNA).



Rycina 2. Schemat biogenezy miR-21-5p (praca własna na podstawie Markou, Zavridou i Lianidou, 2016)

1.2. Biogeneza miRNA-21-5p

Zgodnie z opisem Markou, Zavridou i Lianidou [2016], zanim cząsteczka miRNA-21 (miR-21) osiągnie dojrzałość efektorową musi przejść przez złożony proces biogenezy, której celem jest wykształcenie molekuly zdolnej do wywierania wpływu na ekspresję genów docelowych związanych z procesami metabolicznymi w obrębie całego organizmu (Ryc. 1). Pierwsze etapy biogenezy zachodzą w jądrze komórkowym i dotyczą transkrypcji fragmentu nici DNA przez RNA polimerazę II oraz przekształcenia transkryptu do pojedynczych form hairpin-loop, czyli pętli przypominających swoją konformacją spinkę do włosów. Dalsza obróbka prekursorowej nici miR-21 odbywa się w cytoplazmie, do której pre-miR-21 przedostaje się dzięki oflankowaniu cząsteczki eksportyną-5. Kolejnym etapem, którego podejmuje się enzym Dicer1, jest rozcięcie pętli do duplexu - dwóch siostrzanych nici o długości ok. 20 nukleotydów. W skład tego duplexu wchodzi nie pasażerska, która niedługo po rozłączeniu ulega degeneracji oraz nici wiodącej, która zostaje włączona do kompleksu RISC (RNA – induced silencing complex). Tak przekształcone miR-21, dzięki połączeniu z kompleksem jest zdolna dotrzeć do docelowego mRNA oraz rozpocząć procesy związane z negatywną regulacją ekspresji genów.

1.3. miRNA-21 jako biomarker komórek aktywnie proliferujących

Cząsteczka miR-21 jako czynnik regulacyjny ekspresji genów ma znaczący wpływ na wiele procesów biologicznych, oddziałując w ten sposób na funkcjonowanie licznych szlaków metabolicznych, m.in. cyklu komórkowego, szlaków sygnalizacyjnych MAPK, JAK/STA, Wnt czy ścieżki zaprogramowanej śmierci komórki – apoptozy. Z tego względu miR-21 rozpatrywany jest również pod względem roli biomarkera molekularnego w szerokim spektrum aspektów związanych z medycyną i diagnostyką. Po raz pierwszy, w kontekście wskaźnika markerowego, miR-21 zostało opisane w trakcie badań nad komórkami glejaka wielopostaciowego, kiedy to Chan i in. [2005] udało się zaobserwować bardzo wysoką ekspresję tej cząsteczki we wszystkich badanych populacjach komórek (linie komórkowe A172, LN229, LN428, LN308, U87, U373). Próba przeciwdziałania nadekspresji miR-21 spowodowała sprowadzenie komórek nowotworowych na ścieżkę apoptozy. Z biegiem lat prowadzone dalsze badania nad komórkami nowotworowymi glejaka potwierdzają wysoką skuteczność miR-21 w diagnostyce tej choroby [ParvizHamidi i in., 2019] oraz w diagnostyce chorób nowotworowych dotyczących komórek wielu innych tkanek [Krichevsky i Gabriely, 2009].

W komórkach objętych zmianami nowotworowymi, poza zwiększoną ekspresją miR-21, obserwuje się również zmieniony profil ekspresji innych aktywnych biologicznie cząsteczek. Jednym z biomarkerów nowotworowych jest również p53- białko o właściwościach supresora nowotworowego. Jego obecność wiąże się z pojawiającymi się patologicznymi zmianami w funkcjonowaniu komórki. Reakcja p53 przejawia się m.in. uruchamianiem procesów naprawczych DNA, sprowadzeniem komórki na ścieżkę apoptozy czy indukowaniem ekspresji p21, białka uniemożliwiającego komórce przejście z fazy G1 do fazy S cyklu komórkowego - czyli zahamowaniem jej dalszych podziałów.

Zwiększone możliwości proliferacyjne komórek z wysoką ekspresją miR-21 nie występują bezpośrednio poprzez działanie tej molekuly, ale związane są ze zmianami ekspresji genów docelowych dla miR-21. Jednym z genów docelowych, opisanych przy okazji badań na komórkami nowotworu trzustki (linia komórkowa MIA PaCa-2), jest Bcl-2 [Dong, Zhao, Zhang i Chen, 2011]. Białko to zapobiega przejściu komórki na ścieżkę apoptozy, co bezpośrednio związane jest ze zwiększoną proliferacją i procesem nowotworzenia.

1.4. Wpływ miRNA-21-5p na komórki tkanki kostnej

Regulatorowa funkcja miR-21 dotyczy również tkanki kostnej i dotyka przede wszystkim aspektu jej nowotworzenia – kostniakomięsaka. Przeciwdziałanie wysokiej ekspresji tej cząsteczki, skutkuje obniżeniem inwazyjności i możliwości migracyjnych komórek [Ziyan, Shuhua, Xiufang i Xiaoyun, 2011] oraz pociąga za sobą zmniejszenie profilu ekspresji markerów kościotworzenia takich jak osteokalcyna, osteopontyna i RUNX2 [Śmieszek i in., 2020]. Przeciwnie działanie, czyli zwiększanie intensywności ekspresji miR-21 przez zespół Li, Yang, Wang, Fu i Liang [2015], umożliwiło badaczom wywołanie szybszego i skuteczniejszego różnicowania się i dojrzewania osteoblastów.

Równie znaczący wpływ miR-21 wywiera również na funkcjonowanie komórek związanych z degeneracją tkanki kostnej – osteoklastów. Obniżona ekspresja tej cząsteczki negatywnie wpłynęła na aktywność proliferacyjną komórek progenitorowych osteoklastów

oraz upośledziła przebieg osteoklastogenezy. [Sugutani, Vacher i Hruska, 2011]. Wpływ miR-21 na funkcjonowanie tkanki kostnej dotyczy, więc zarówno procesów kościotwórczych jak i kościogubnych, tym samym reguluje nadbudowę i resorpcję tkanki, a zatem jej przebudowę, tj. remodeling.

2. Materiał i metody

2.1. Linia komórkowa

Mysie preosteoblasty linii komórkowej MC3T3 pozyskane zostały z bazy ATCC (American Type Culture Collection). Hodowla prowadzona była w polistyrenowych (PS) 6-dołkowych płytkach. Komórki zawieszony były w pożywce MEM α (Gibco®, Thermo Fisher Scientific), wzbogaconej roztworem FBS (Sigma Aldrich) oraz roztworem antybiotycznym (Penicilin-Streptomycin, Sigma Aldrich). Inkubacja odbywała się w temperaturze 37°C, w środowisku o wilgotności 95% i 5% zawartości CO₂. Wymiana pożywki odbywała się raz na dwa dni. Komórki pasażowane były roztworem trypsyny (TrypLE TM, Life Technologies) w momencie osiągnięcia 80-90% konfluencji. Hodowlę podzielono na grupę kontrolną, o niezmienionej morfologii oraz grupę eksperymentalną z transfekowanym 50nM miRNA mimics przy pomocy lipofektaminy (Gibco®, Thermo Fisher Scientific) zgodnie z zaleceniami producenta.

2.2. Test Brdu

Do wykonania testu użyto BrdU Cell Proliferation ELISA Kit (Abcam, Cambridge, Wielka Brytania), według protokołu producenta. Absorbancja zmierzona w spektrofotetrze (Epoch, Biotek, Bad Friedrichshall, Niemcy) z wykorzystaniem fali o długości 450nm.

2.3. Test rany (Wound healing assay)

Test został wykonany na komórkach o konfluencji bliskiej 90%. Rysa (tzw. rana) wykonana została końcówką do pipety automatycznej o pojemności do 50µm. Wyniki obserwowane były na mikroskopie odwróconym po 24h od stworzenia rysy.

2.4. Analiza faz cyklu komórkowego

Analizę przeprowadzono z użyciem Muse® Cell Cycle Kit (Luminex, Austin, U.S.A). Do analizy komórki ustalone zostały w 70% roztworze alkoholu, płukane w PBS. Po dodaniu reagentu (Muse® Cell Cycle Reagent) komórki inkubowano w ciemności przez 30 minut. Analizę przeprowadzono w urządzeniu Muse™ Cell Analyzer (Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy)

2.5. Reakcja łańcuchowa polimerazy RT-qPCR

Komórki zostały zhomogenizowane przy użyciu 1mL Extrazol® (Blirt DNA, Gdańsk, Polska). Izolacja całkowitego RNA przeprowadzona została z wykorzystaniem metody fenolo chloroformowej. Przed reakcją odwrotnej transkrypcji, RNA zostało oczyszczone przy pomocy PrecisionDNase kit (PromerDesign, BLIRT S.A. Dział DNA-Gdańsk, Gdańsk, Polska) według protokołu producenta. Reakcja odwrotnej transkrypcji przeprowadzona została z wykorzystaniem Tetro cDNA Synthesis Kit (Bioline Reagents Ltd., Londyn, Wielka

Brytania). Wszystkie reakcje zawierały próbę kontrolną no-RT. Reakcje przeprowadzono w urządzeniu T-100 Thermal Cycler (Bio-Rad Polska Sp. Z.o.o., Warszawa, Polska). Zmiany w ekspresji genów obliczone zostały algorytmem RQMAX.

Tabela 1. Geny, dla których przeprowadzono reakcję PCR

Nazwa genu	Sekwencja 5'-3'	Temp. hybrydyzacji starterów [°C]
P53	F: AGTCACAGCACATGACGGAGG R: GGAGTCTTCCAGTGTGATGATGG	61,2
P21	F: ACTACCAGCTGTGGGGTGAG R: TCGGACATCACCAGGATTGG	59,8
Gapdh- gen referencyjny	F: TGCACCACCAACTGCTTAG R: GGATGCAGGGATGATGTTC	58,8

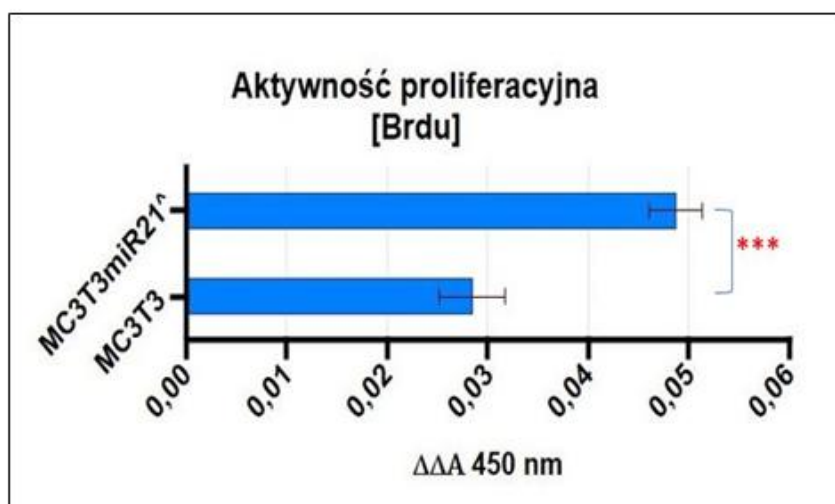
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Proliferacja

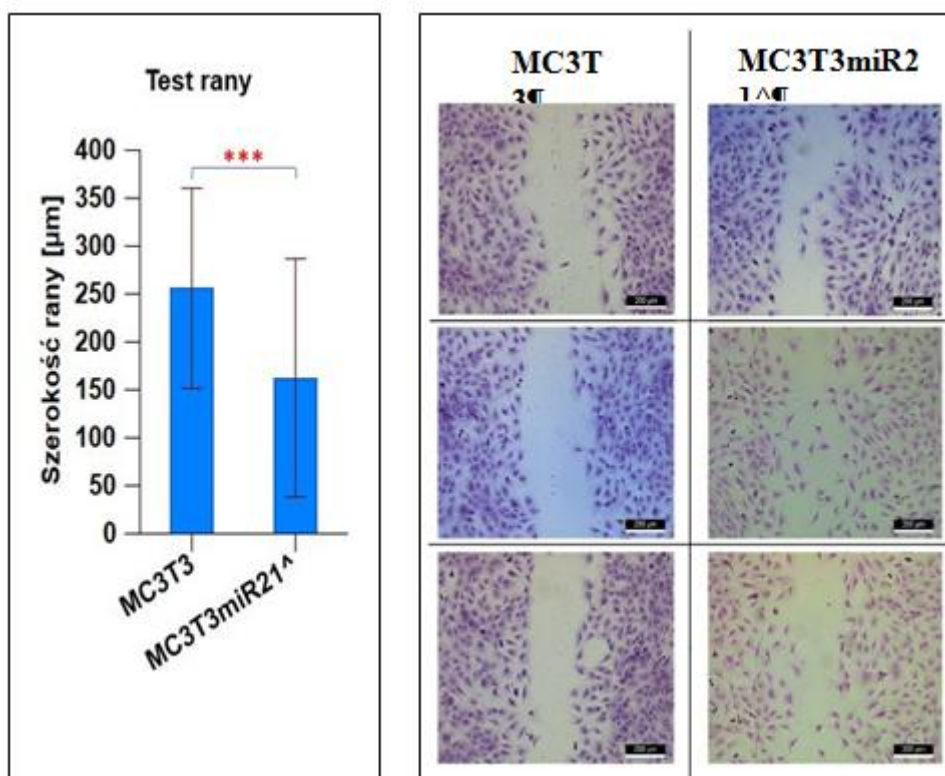
Dotychczas opisywane badania odnoszące się do roli miR-21 w regulacji podziałów komórek kostnych wskazują, że wpływa ona pozytywnie zarówno na migrację, różnicowanie się i proliferację komórek. Dane te dotyczą zarówno komórek kościotwórczych [Sun i in., 2015] jak i kościogubnych [Zhao i in., 2015]. Tożsame wyniki występują również w testach proliferacji przeprowadzonych w ramach tej pracy.

Wyniki analizy BrdU wykazują, że nadekspresja miR-21 w komórkach preosteoblastycznych linii MC3T3 powoduje zwiększenie stopnia namnażania się materiału genetycznego w obrębie komórek (Ryc. 2). Jest to bezpośredni wyznacznik większej intensywności zachodzenia podziałów komórkowych.

Intensywność proliferacji zbadana została również w teście rany. Komórki ze zwiększoną ekspresją miR-21, po 24 godzinach od stworzenia rysy, charakteryzują się mniejszą szerokością pozostałej rany, czyli większym tempem podziałów komórkowych i większych możliwościach migracyjnych. Do podobnych wyników testu rany prowadzi badanie Liu, Wang, Liu, Wang [2013] nad komórkami nowotworowymi płuc (linia komórkowa NSCLC), w ramach którego porównanie tempa zarastania rany odnosiło się do zestawienia komórek z nadekspresjonowanym oraz z inhibowanym miR-21.



Rycina 2. Aktywność proliferacji MC3T3 oraz MC3T3miR-21⁺ z wykorzystaniem testu Brdu. Wykres przedstawia średnie poziomy absorbancji próbek (n=4) oraz przedziały odchyłeń standardowych. Średnie wartości absorbancji dla populacji wynoszą 0,05 dla MC3T3miR21⁺ oraz 0,03 – MC3T3, różnią się istotnie (***) – $p < 0,001$). Wartości odchyłeń standardowych nie różnią się od siebie istotnie, według testu Levene'a ($p > 0,05$) i wynoszą odpowiednio 0,002 dla MC3T3miR21⁺ oraz 0,003 dla MC3T3

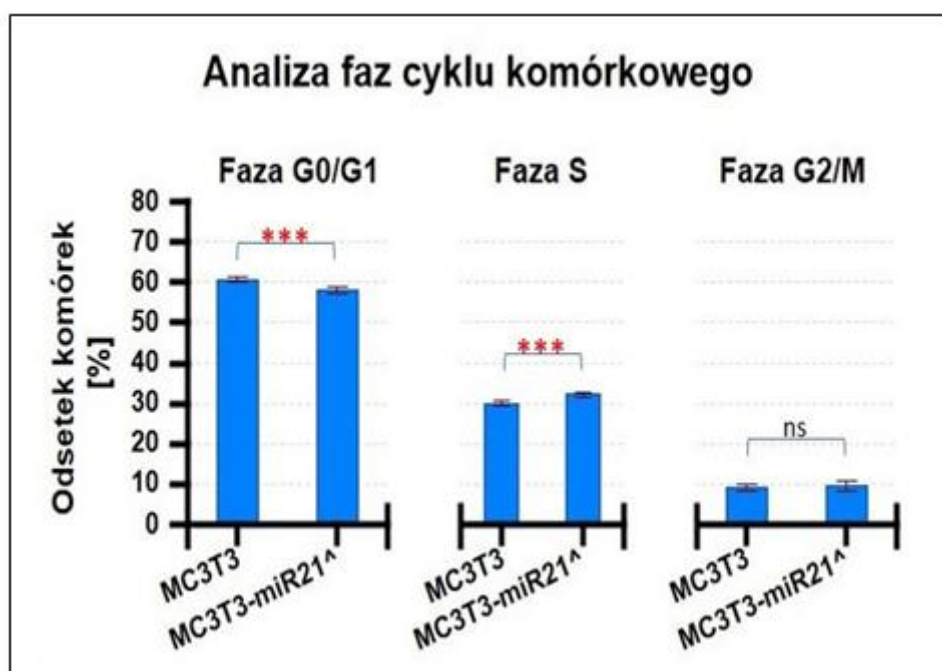


Rycina 3. Porównanie intensywności proliferacji w teście rany pomiędzy populacją kontrolną – MC3T3 a populacją z nadekspresją miR-21 – MC3T3miR21⁺. Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu t-Studenta wykazuje wysoki poziom istotności (***) – $p < 0,001$) oraz zachowaną homologiczną wariancję ($p > 0,05$)

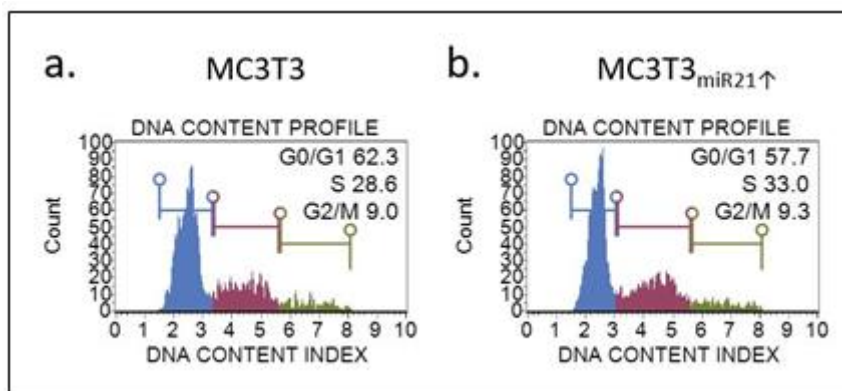
3.2. Rozkład komórek w cyklu komórkowym

Nadekspresja miR-21 spowodowała istotną zmianę liczebności komórek w dwóch fazach cyklu komórkowego. Zmiana ta dotyczy zmniejszenia odsetka komórek znajdujących się w fazie G1/G0 na korzyść zwiększenia się udziału komórek w fazie S. Istotnej statystycznie zmiany nie wykazano w obrębie fazy G2/M, jednak nie wpływa to na wiarygodność zmian w obrębie całego cyklu.

Z powodu niewielkiej liczby badań nad tym aspektem metabolizmu komórek kostnych występuje pewna trudność w zestawieniu wyników z aktualnym piśmiennictwem. Jednak tego samego aspektu metabolizmu komórek dotyczy badanie na komórkach nowotworu płuc (linia komórkowa A549, NCI-H446 i NCI-A460), w którym badacze zestawili liczebności rozkładu komórek w cyklach komórkowych populacji z inhibowanym i nadekspresjonowanym miR-21 [Zhong, Dong, Yang, Gong, 2012]. Zmiany w obrębie faz G1/G0 oraz S były tożsame z publikowanymi w tej pracy. Dodatkowo zmiany dotyczyły również zwiększenia liczebności w fazie G2/M.



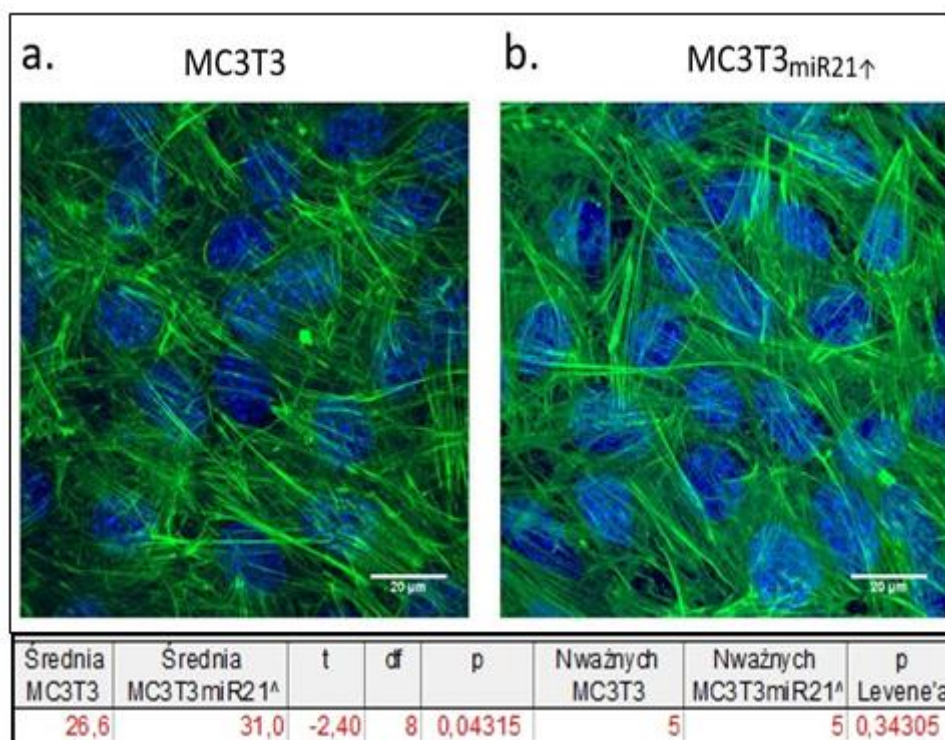
Rycina 4. Porównanie odsetka komórek w fazach cyklu komórkowego w populacji MC3T3 oraz MC3T3-miR21 Δ . Poziom istotności statystycznej różnic pomiędzy próbami (n=3) oznaczony został przy pomocy testu t-Studenta. (***)- $p < 0,001$, ns- $p > 0,05$)



Rycina 5. Rozkład komórek w cyklu komórkowym populacji kontrolnej – MC3T3 oraz miR-21

3.3. Morfologia komórek

Analiza zdjęć (120um x 120um) wykonanych techniką mikroskopii konfokalnej pozwoliła na opisanie aspektów związanych z mikrostrukturą komórki preosteoblastycznej. Obserwacja wykazała, że ekspresja miR-21 wywołuje również zmiany w morfologii komórek. Nadekspresja tej cząsteczki powoduje zwiększenie gęstości rozmieszczenia jąder komórkowych, nie wpływając jednak wyraźnie na ich kształt i wielkość. Znacznej rozbudowie oraz zagęszczeniu uległa również sieć włókien cytoszkieletu.

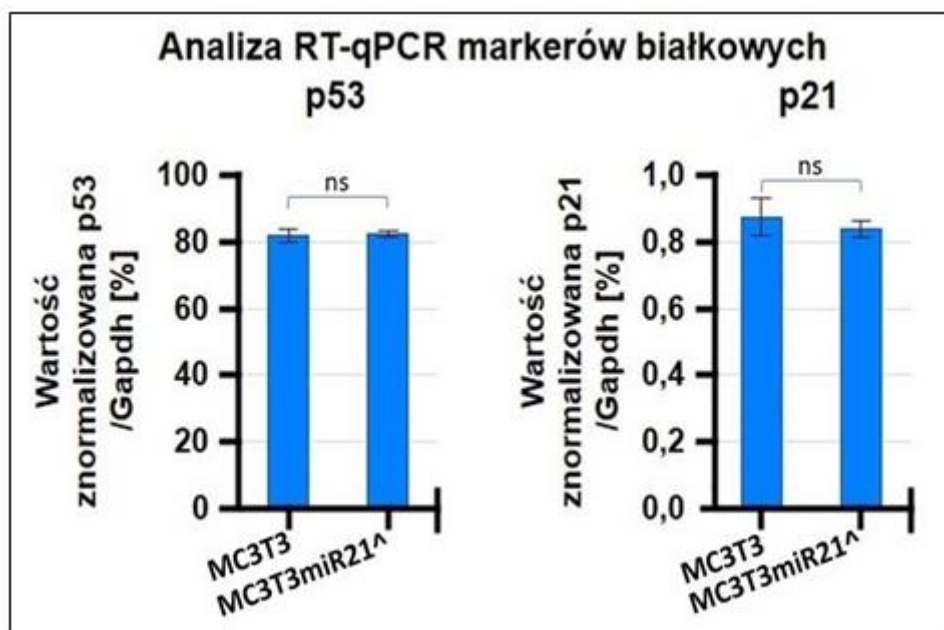


Rycina 6. Morfologia komórek MC3T3 (a) MC3T3miR21^Δ (b) wraz z danymi analizy statystycznej liczby jąder komórkowych.

3.4. Ekspresja markerów aktywności proliferacyjnej komórek

Gwałtowny wzrost ekspresji miR-21 w komórkach preosteoblastycznych nie wpływa istotnie na poziom mRNA dla p53 ($p > 0.05$) (Ryc. 7). Zmiany poziomu tego transkryptu w komórce związane są z agresywnymi procesami przeciwnowotworowymi, które zgodnie z powyższymi wynikami, nie zostają aktywowane w przypadku proproliferacyjnego działania miR-21 na preosteoblasty. Podobne wyniki otrzymał w badaniu nad komórkami nowotworowymi jelita grubego Saraggi i in. [2018]. Poddaje on jednak otrzymane wyniki w wątpliwość zaznaczając, że mogą być one konsekwencją relatywnie niskiej liczby analizowanych przypadków. Wątpliwości badaczy mogą być wynikiem niewielkiej liczby dostępnych pozycji w aktualnym piśmiennictwie oraz popularnego stwierdzenia, że profil ekspresji tych dwóch cząsteczek krzyżuje się bez wskazywania konkretnego kierunku korelacji [Frankel i in., 2017] [Lei i in., 2015].

Nadekspresja miR-21 nie wpływa również na poziom mRNA dla p21 ($p > 0,05$). Kolejny raz odnosząc się do komórek innych tkanek (ludzkie komórki nowotworu nerki – linia A-498) Zaman i in. [2012] wskazuje występowanie korelacji pomiędzy ekspresją miR-21 a p21, jednak wykonana w ramach tego badania analiza układu reporterowego lucyferazy nie wskazała p21 jako genu docelowego dla miR-21. Wyklucza to, więc bezpośrednią interakcję między badanymi cząsteczkami. Ekspresja genu dla p21 jest ściśle regulowana przez p53 [El-Deiry, 2003], tak więc brak reakcji poziomu p21 w komórkach MC3T3 może wynikać z potencjalnego braku wzrostu poziomu p53 przy wzmożonej proliferacji spowodowanej miR-21 w komórkach progenitorowych tkanki kostnej. Funkcjonowanie p21 związane jest ze zmniejszeniem liczebności komórek w fazie S cyklu komórkowego, więc powyżej opisany wzrost liczby komórek w tej fazie jest kolejnym, pośrednim dowodem na brak korelacji miR-21 i p21.



Rycina 7. Porównanie poziomów białka p53 oraz p21 w populacji komórek kontrolnych (MC3T3) i z wymuszoną nadekspresją miR-21 (MC3T3miR21 Δ). Różnice średnich wartości ($n=4$) poddano analizie statystycznej t-Studenta (ns – $p > 0,05$)

4. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, cząsteczka miR-21 odgrywa istotną rolę w biologii komórek progenitorowych tkanki kostnej, nie tylko oddziałując na ich aktywność metaboliczną, ale także mając wpływ na profil proliferacji tych komórek. Wysoka proliferacja komórek warunkuje potencjał regeneracyjny tkanki, dlatego rola miR-21, cząsteczki promującej różnicowanie się osteoblastów, powinna być określana także w kontekście profilu proliferacji komórek progenitorowych. Otrzymane w pracy wyniki wskazują na intensyfikację podziałów komórkowych w komórkach linii MC3T3 z wywołaną nadekspresją miR-21.

Wyniki otrzymane w ramach tej pracy są zgodne z publikowanymi dotychczas pracami poruszającymi ten aspekt metabolizmu komórek progenitorowych tkanki kostnej oraz uzupełniają się z nimi merytorycznie. W zestawieniu z aktualnym piśmiennictwem ukazuje się zaangażowanie miR-21 na aktywność proliferacyjną nie tylko komórek tkanki kostnej, ale także i komórek innych typów tkanek. Liczba publikacji opisujących ten aspekt funkcjonalności regulatorowej miR-21 w obrębie tkanki kostnej oraz poszukujących jego geny docelowe wciąż się powiększa pozostawiając wciąż wiele niewyjaśnionych kwestii, których opisanie niewątpliwie przyczynić się może do opracowania rewolucyjnych metod terapii w zaburzeniach związanych z patologią tkanki kostnej.

Wciąż wiele niewyjaśnionych kwestii występuje na płaszczyźnie krzyżowania się ścieżek ekspresji miR-21 i genów biorących udział w regulacji proliferacji komórek progenitorowych tkanki kostnej. W tym badaniu wykazano brak korelacji pomiędzy ekspresją tych cząsteczek (miR-21-p53; p21), co nie jest przeważającym trendem wśród badań dotyczących komórek innych tkanek. Z tego względu tak ważne są prace dotyczące poszukiwania i weryfikowania genów docelowych dla miR-21 w obrębie różnych tkanek. Do tego celu badacze posiadają szerokie możliwości technik diagnostycznych, a wśród nich wykorzystana w tym badaniu analiza RT-qPCR, test mikromacierzy DNA, test reporterów lucyferazy czy innowacyjną technikę sekwencjonowania nowej generacji (Next-Generation Sequencing, NGS).

Badania prowadzono w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN). Projekt „Harmonia 9 nr. UMO-2017/26/M/NZ5/01184 pt: “Nowe, dwustopniowe rusztowania na bazie nanoapatytu wapnia (nHAP) inkorporowanego nanotlenkami żelaza (Fe₂O₃/Fe₃O₄) z funkcją kontrolowanego uwalniania miRNA w statycznym polu magnetycznym do regeneracji złamań kostnych u pacjentów osteoporotycznych”, którego kierownikiem jest Profesor Krzysztof Marycz.

Bibliografia:

1. Chan J.A, Krichevsky A.M, Kosik K.S. 2005. MicroRNA-21 is an antiapoptotic factor in human glioblastoma cells. *Cancer research*, 65:6029-33.
2. Dong J., Zhao Y., Zhou L., Zhang T., Chen G. 2011. Bcl-2 upregulation induced by miR-21 via a direct interaction is associated with apoptosis and chemoresistance in MIA PaCa-2 pancreatic cancer cells, *Archives of medical research*, 42: 8-14.
3. El-Deiry, W.S. 2003. The role of p53 in chemosensitivity and radiosensitivity, *Oncogene*, 22: 7486–7495.

4. Frankel L.B., Christoffersen N.R., Jacobsen A., Lindow M., Krogh A., Lund A.H. 2008. Programmed cell death 4 (PDCD4) is an important functional target of the microRNA miR-21 in breast cancer cells, *Journal of biological chemistry*, 283: 1026-1033.
5. Gao W., Xu J., Liu L., Shen H., Zeng H., Shu Y. 2012. A systematic-analysis of predicted miR-21 targets identifies a signature for lung cancer, *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 66: 21-28.
6. Krichevsky A.M., Gabriely G. 2009. miR-21: a small multi-faceted RNA., *Journal of cellular and molecular medicine*, 13: 39-53.
7. Lee R.C., Feinbaum R.L., Ambros V. 1993. The *C. elegans* heterochronic gene *lin-4* encodes small RNAs with antisense complementarity to *lin-14*. *Cell*, 75:843-54.
8. Lei M., Xie W., Sun E., Sun Y., Tian D., Liu C., Han R., Li N. i wsp. 2015. microRNA-21 Regulates Cell Proliferation and Migration and Cross Talk with PTEN and p53 in Bladder Cancer, *DNA and Cell Biology*, 34: 626-632.
9. Li H., Yang F., Wang Z., Fu Q., Liang A. 2015. MicroRNA-21 promotes osteogenic differentiation by targeting small mothers against decapentaplegic 7, *Molecular medicine reports*, 12: 1561-1567.
10. Liu Z.L., Wang H., Liu J., Wang Z.X. 2013. MicroRNA-21 (miR-21) expression promotes growth, metastasis, and chemo- or radioresistance in non-small cell lung cancer cells by targeting PTEN, *Molecular and cellular biochemistry*, 372: 35-45.
11. Markou A., Zavridou M., Lianidou E.S. 2016. miRNA-21 as a novel therapeutic target in lung cancer, *Lung cancer: Targets and therapy*, 7:19-27.
12. ParvizHamidi M., Haddad G., Ostadrahimi S., Ostadrahimi S., Ostadrahimi N., Sadeghi S., Fayaz S., Fard-Esfahani P. 2019. Circulating miR-26a and miR-21 as biomarkers for glioblastoma multiform. *Biotechnology and applied biochemistry*, 66:261-5.
13. Pasquinelli A.E, Reinhart B.J, Slack F., Martindale M.Q., Kuroda M.I., Maller B., Hayward D.C., Ball E.E. i wsp. 2000. Conservation of the sequence and temporal expression of *let-7* heterochronic regulatory RNA. *Nature*, 408:86-9.
14. Reinhart B.J., Slack F.J., Basson M., Pasquinelli A.E., Bettinger J.C., Rougvie A.E., Horvitz H.R., Ruvkun G. 2000. The 21-nucleotide *let-7* RNA regulates developmental timing in *Caenorhabditis elegans*. *Nature*, 403:901-6.
15. Saraggi D., Galuppini F., Fanelli N.G., Remo A., Urso E.D.L., Bao R.Q., Bacchin D., Guzzardo V. i wsp. 2018. MiR-21 up-regulation in ampullary adenocarcinoma and its pre-invasive lesions, *Pathology Research and Practice*, 214: 835-839.
16. Śmieszek A., Marcinkowska K., Pielok A., Sikora M., Velihrach L., Marycz K. 2020. The role of miR-21 in osteoblasts–osteoclasts coupling in vitro, *Cells*, 9: 479.
17. Sugatani, T., Vacher J., Hruska K.A. 2011. A microRNA expression signature of osteoclastogenesis., *Blood*, 117: 3648-57.
18. Sun Y., Xu L., Huang S., Hou Y., Liu Y., Chan K. M., Pan X. H., Li G. 2015. Mir-21 overexpressing mesenchymal stem cells accelerate fracture healing in a rat closed femur fracture model. *BioMed research international*; 2015
19. Wightman B., Ha I., Ruvkun G. 1993. Posttranscriptional regulation of the heterochronic gene *lin-14* by *lin-4* mediates temporal pattern formation in *C. elegans*. *Cell*, 75:855-62.

20. Zaman M.S., Shahryari V., Deng G., Thamminana S., Saini S., Majid S., Chang Inik., Hirata H. i wsp 2012. Up-regulation of microRNA-21 correlates with lower kidney cancer survival, PLoS ONE.
21. Zhao W., Dong Y., Wy C., Ma Y., Jin Y., Ji Y. 2015. MiR-21 overexpression improves osteoporosis by targeting RECK, Molecular and Cellular Biochemistry, 405: 125-133.
22. Zhong Z., Dong Z., Yang L., Gong Z. 2012. MiR-21 induces cell cycle at S phase and modulates cell proliferation by down-regulating hMSH2 in lung cancer, Journal of Cancer Research and clinical oncology, 138: 1781-1788.
23. Ziyang W., Shuhua Y., Xiufang W., Xiaoyun L. 2011. MicroRNA-21 is involved in osteosarcoma cell invasion and migration, Medical oncology, 28: 1469-1474.

10. WITAMINA C, RETINOL, ARBUTYNA, KWAS FERULOWY - WŁAŚCIWOŚCI I METODY DOSTARCZANIA SUBSTANCJI AKTYWNYCH WYKORZYSTYWANYCH W KOSMETOLOGII

Justyna Odrobińska, Dorota Neugebauer

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

ul. Marcina Strzody, 44 – 100 Gliwice

Email: justyna.odrobinska@polsl.pl

1. Wstęp

Rosnące zainteresowanie substancjami bioaktywnymi wiąże się z panującym trendem stosowania produktów pochodzenia naturalnego, a także szerokimi możliwościami zastosowania tych substancji np. w kosmetologii, medycynie estetycznej, dermatologii i farmacji [Przybylska-Balcerek i Stuper-Szablewska, 2019]. Obecnie konsumenci wymagają od branży kosmetycznej, dermatologicznej czy medycyny nie tylko leczenia różnorodnych chorób skóry i radzenia sobie z ich widocznymi skutkami po wyleczeniu (przebarwienia, zgrubienia, blizny), ale również szczególnie szerokiej oferty wymagają klienci medycyny estetycznej, oczekujący poprawy swojego wyglądu przy wykorzystaniu tzw. „bio”produktów. Rozwiązaniem wymienionych problemów okazują się być w wielu przypadkach substancje aktywne pochodzenia naturalnego, a zastępowanie nimi substancji syntetycznych w produktach kosmetycznych wpisuje się w nowoczesne trendy proekologiczne. Popyt na produkty zawierające substancje naturalne napędza również rosnąca świadomość społeczeństwa i w konsekwencji troska nie tylko o własne zdrowie, ale również środowisko naturalne. Większość konsumentów zwraca uwagę na zanieczyszczenie środowiska związane ze stosowaniem tworzyw sztucznych w opakowaniach produktów kosmetycznych, co wpływa na konieczność opracowania opakowań biodegradowalnych i przyjaznych środowisku, aby sprostać wszystkim wymaganiom współczesnego klienta. Jedną z definicji kosmetyków naturalnych określa je jako produkty, które zostały otrzymane z surowców naturalnych, przy użyciu metod produkcji uważanych za bardziej zrównoważone i przy użyciu minimalnej ilości składników, dające pożądany efekt, zapewniające bezpieczeństwo ich stosowania, a jednocześnie zapewniające zredukowaną szkodliwość dla środowiska poprzez stosowanie opakowań biodegradowalnych [Barros i Barros, 2020].

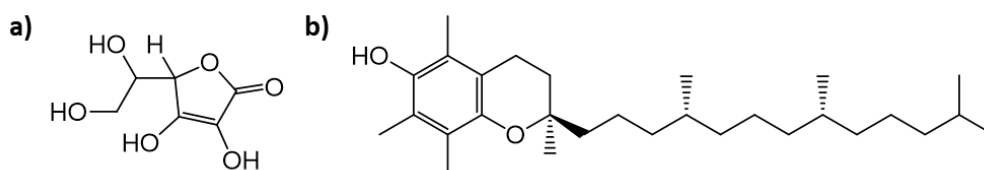
Szczególnie ważną kwestią przy otrzymywaniu produktów „bio” jest możliwość uzyskania substancji aktywnych ze źródeł naturalnych, tj. rośliny (owoce, warzywa, zboża, zioła), minerały i substancje pochodzenia zwierzęcego, co dodatkowo wpływa na zainteresowanie produktami z ich udziałem. Do substancji takich należą np. biopolimery, które od lat wzbudzają ogromne zainteresowanie w przemyśle ze względu na rosnącą potrzebę ograniczenia wprowadzania w obieg substancji szkodliwych, niebiodegradowalnych, toksycznych i zagrażających środowisku przez wieloletni rozkład oraz generowane w efekcie szkodliwe produkty. Najpowszechniej stosowanymi biopolimerami zapewniającymi właściwości takie jak ich syntetyczne odpowiedniki, a jednocześnie niezagrażające

środowisku są celuloza, chityna, dekstran i kwas hialuronowy [Bilal i Iqbal, 2019]. Wśród najczęściej stosowanych substancji aktywnych wyróżnić można witaminy (np. C, E), retinol (witamina A), arbutynę, kwas ferulowy, a także wiele innych substancji tj. olejek arganowy, olej jojoby, kwasy fenolowe uznawane za naturalne antyoksydanty, biotyna, hydrochinon, koenzym Q10, masło Shea.

W niniejszej pracy przedstawiono właściwości i możliwości zastosowania wybranych substancji aktywnych, tj. witamina A, witamina C, arbutyna i kwas ferulowy. Ponadto opisano wdrożone już metody dostarczania tych substancji oraz proponowane nowe rozwiązania.

2. Witamina C

Witamina C (2-okso-L-treo-heksono-1,4-lakton-2,3-enediol, znana również jako kwas L-askorbinowy) należy do grupy witamin rozpuszczalnych w wodzie i może być otrzymana zarówno ze źródeł naturalnych (warzywa, owoce), jak i syntetycznych (z glukozy) [Rys. 1a] [Musiał i in., 2019]. Witamina C jako czynnik wspomagający hydroksylazy proliny i lizyny, kluczowych enzymów sieciujących i stabilizujących włókna kolagenowe [Al-Niimi i Chiang, 2017], stymuluje syntezę kolagenu, a także wykazuje właściwości przeciwutleniające [Wójcik, Bartnicka, Rotsztein, 2016][Keller i Fenske, 1998], dlatego często stosowana jest w kosmetykach zapewniających efekty odmładzające. Ze względu na właściwości antyoksydacyjne, witamina C pełni rolę ochronną w chorobach naczyń krwionośnych [Musiał i in., 2019]. Ponadto kompleks witaminy C z witaminą A powoduje wzrost elastyczności skóry i zmniejsza oznaki jej starzenia się [Wójcik i in., 2016]. Witamina C należy do jednych z najlepiej zbadanych przeciwutleniaczy, neutralizuje wolne rodniki, zapobiega powstawaniu mutagennych nitrozwiązków oraz wspiera mechanizm usuwania toksyn z organizmu [Musiał i in., 2019]. Dodatkowo witamina C redukuje przebarwienia spowodowane opaleniem, wspomaga wchłanianie żelaza i stabilizuje witaminę E.



Rysunek 8. Wzór strukturalny a) witaminy C, b) witaminy E

W pielęgnacji skóry i dermatologii szczególnie ważnymi zaletami witaminy C są właściwości antyoksydacyjne, przeciwzapalne, depigmentacyjne i synteza kolagenu. Ponieważ filtry stosowane w kremach do opalania hamują tylko około połowę szkodliwego promieniowania UVA i UVB, poszukiwane są rozwiązania zapewniające większą ochronę [Musiał i in., 2019]. Promieniowanie UVA (320 – 400 nm) jest odpowiedzialne głównie za powstawanie czerniaka, fotostarzenie się skóry i destrukcję włókien kolagenowych [Telang P.S., 2013]. Promieniowanie UVB (290 – 320 nm) wywołuje zmiany mutagenne w obrębie naskórka, raka skóry i poparzenia skóry. Rozwiązaniem problemu niskiego poziomu hamowania szkodliwego promieniowania przez kremy z filtrami przeciwsłonecznymi może być dodatek witaminy C, która skutecznie neutralizuje reaktywne formy tlenu powstałe na

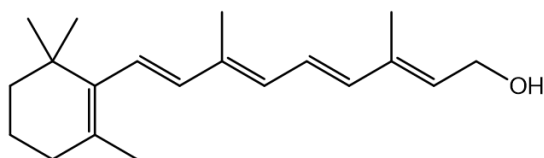
skutek promieniowania. Przeprowadzone badania wykazały znaczne zmniejszenie oparzeń słonecznych i redukcję rumienia po zastosowaniu preparatów przeciwsłonecznych z witaminą C [Ting, Vest, Sontheimer, 2003]. Działania witaminy C można wzmocnić poprzez dodatek innych antyoksydantów, np. witaminy E [Rys. 1b], co zapewnia hydrofilową (witamina C) i lipofilową (witamina E) ochronę podziału komórek [Musiał i in., 2019][Eberlein-König, Placzek, Przybilla, 1998]. Witamina E wykazuje również silne działanie antyoksydacyjne, hamuje procesy starzenia się skóry, korzystnie wpływa na stan włosów, a także jest naturalnym konserwantem zapewniającym stabilność preparatu kosmetycznego w którym występuje. Połączenie witaminy C z witaminą E i kwasem ferulowym prawie ośmiokrotnie zwiększa działanie witaminy C, silnie zapobiega nowotworom skóry i uszkodzeniom wywołanym promieniowaniem UV[Murray i in., 2008].

Obecnie prowadzone badania skupiają się na ulepszeniu stabilności witaminy C podczas jej dostarczania poprzez wykorzystanie dodatku innych substancji aktywnych, jak również zastosowanie nowych nośników, które zapewniłyby kontrolowane uwalnianie i efektywne działanie. Badania obejmują m.in. transferosomowy żel, który w połączeniu z witaminą C i lekiem przeciwtrądzikowym adapalenem, stanowi nośnik mający zapewnić zwiększoną penetrację w głąb skóry oraz przedłużone uwalnianie [Vasanth i in., 2020]. Próby osiągnięcia zwiększonej stabilności i bioaktywności witaminy C w preparatach kosmetycznych przeprowadzono także z wykorzystaniem syntetycznej, organicznej nanoglinki zawierającej krzemian magnezu funkcjonalizowany grupą 3-aminopropylową, która wykazywała zdolność do kapsułkowania i dostarczania substancji czynnych w kosmetykach [Tran, Moon, Lee, 2020]. Opublikowane w ostatnich latach badania wskazują na możliwość wykorzystania retinolu jako inicjatora polimeryzacji, w efekcie której otrzymuje się kopolimer amfifilowy liniowy lub szczepiony zdolny do micelizacji i enkapsulacji drugiej substancji biologicznie aktywnej [Odrobińska i Neugebauer, 2019] [Odrobińska, Mielańczyk, Neugebauer, 2020]. W takich układach enkapsulowana witamina C uwalniała się w sposób kontrolowany, w określonym przedziale czasowym (1-2h), co daje możliwość docelowego zastosowania takich nośników w produktach kosmetycznych tj. maseczki, płatki pod oczy, kremy [Odrobińska i in., 2019]. Otrzymano również siatkę z nanowłókien funkcjonalizowanego poli(alkoholu winylowego), która zawierała kompleks inkluzyjny β -cyklodekstryny i witaminy C do zastosowań w kosmetologii i dermatologii [Okur, Saricam, Gocek, Kalav, Sahin, 2019], a także zbadano wpływ witaminy C w postaci koniugatów peptydowych na syntezę kolagenu w fibroblastach ludzkiej skóry [Park i Kim, 2020]. Możliwości syntezy nośników witaminy C i rozwiązań wpływających na poprawę jej stabilności są wciąż niewyczerpane i ciągle stanowią wyzwanie dla naukowców.

3. Retinol

Retinol (3,7-dimetylo-9-(2,6,6-trimetylocykloheks-1-enylo)nona-2,4,6,8-tetraen-1-ol, witamina A) jest jednym z najpopularniejszych składników produktów kosmetycznych [Rys. 2]. Należy do grupy witamin hydrofobowych, rozpuszczalnych w tłuszczach, charakteryzujących się dobrą penetracją naskórka i działaniem regeneracyjnym, zwłaszcza przy schorzeniach skóry tj. trądzik, przebarwienia czy zmarszczki [Gianeti, Wagemaker, Seixas, Maia Campos, 2012]. Retinol poprawia elastyczność skóry stymulując syntezę kolagenu i glikozaminoglikanów (kwasu hialuronowego), a jego właściwości

przeciwstarzeniowe wynikają również z możliwości zapobiegania stresowi oksydacyjnemu i opóźnieniu/zahamowaniu degradacji macierzy poprzez blokowanie enzymów rozkładających kolagen [Wójcik i in., 2016]. Stymulacja reakcji przekształcenia fibroblastów o niskiej aktywności w komórki odznaczające się stosunkowo dużą produkcją kolagenu prowadzi do wzrostu liczby i aktywności fibroblastów, wpływa pozytywnie na stan tkanki łącznej skóry właściwej, poprawia jędrność, elastyczność oraz nawilżenie skóry [Bojarowicz i Płowiec, 2010]. Ponadto, retinol redukuje przebarwienia słoneczne i hormonalne skóry poprzez zmniejszenie wielkości melanocytów i ilości melaminy [Zasada i Budzisz, 2019]. Retinoidy regulują również pracę gruczołów łojowych, przyspieszają gojenie się ran i znajdują zastosowanie w leczeniu licznych problemów skórnych m.in. trądzik, brodawki, owrzodzenia, fotostarzenie, zaburzenia rogowacenia skóry [Bojarowicz i Płowiec, 2010]. Retinol, jako alkohol terpenowy, został zastosowany jako inicjator w polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP, ang. Ring-Opening Polymerization) tlenku etylenu lub laktydu, w wyniku czego otrzymano dobrze zdefiniowane biohybrydowe polimery o potencjalnych zastosowaniach jako materiały ciekłokrystaliczne lub systemy koniugatów ukierunkowane na gwiaździste komórki wątroby [Yildirim i in., 2017]. W przypadku wykorzystania retinolu jako substancji bioaktywnej w kosmetologii, dermatologii lub medycynie, jest on najczęściej dostarczany w micelach utworzonych z chitozanu [Park, Park, Kim, 2015] lub poliestrów [Cho, 2012]. Otrzymano również kuliste cząstki nieorganiczne na bazie krzemionki oraz środków powierzchniowo-czynnych i hydroksypropylocelulozy zawierające retinol [Hwang, Oh, Oh, 2005]. Alternatywnym sposobem dostarczania retinolu jest wykorzystanie jako nośników nanocząstek lipidowych na bazie behenianu glicerolu [Müller, Tolba, Schröder, Diehl-Seifert, Wang, 2015].



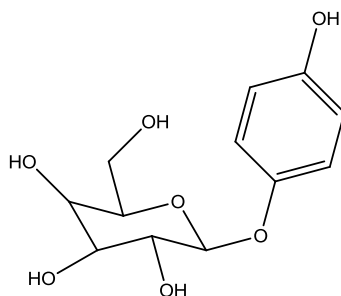
Rysunek 9. Wzór strukturalny retinolu

Jedną z trudności występujących podczas stosowania retinolu w kosmetykach i produktach dermatologicznych jest jego niestabilność i możliwość wystąpienia podrażnień. W związku z tym obecnie trwają badania nad nowymi pochodnymi witaminy A, które wykazują zbliżoną lub większą skuteczność w porównaniu do retinolu oraz są lepiej tolerowane przez organizm [Bojarowicz i Płowiec, 2010]. Innym rozwiązaniem jest użycie prekursorów retinolu np. z β -karotenu (prowitamina A), które w podobnym stopniu do retinolu są korzystne dla skóry, ale redukują skutki uboczne [Ma'or, Cohen, La'or-Costa, Portugal-Cohen, 2020]. Wykazano, że β -karoten posiada zdolność wnikania w głąb naskórka, a następnie ulega przekształceniu m.in. do palmitynianu retinyli, który pełni rolę prekursora witaminy A [Bojarowicz i Płowiec, 2010]. Poszukiwane są również nowe możliwości dostarczania retinolu np. poprzez jego enkapsulację i kontrolowane uwalnianie z cząsteczek silikonu [Wyatt Shields IV, 2018], a także wykorzystanie retinolu do syntezy termoczułych miceli utworzonych z kwasu hialuronowego i kwasu retinoidowego z wiązaniem

dwusiarczowym [Han, 2019]. Próbę dostarczenia retinolu podjęto również poprzez nanocząstki utworzone z kationowego terpolimeru poli(akrylan etylu-co-metakrylan metylu-co-metakrylan cholicy) [Goudon, Clément, Ripoll, 2020]. Nowatorskim podejściem jest również wykorzystanie transferosomów, nowej technologii dostarczania leków opartej na wykorzystaniu ultraelastycznych, poddających się ekstremalnym deformacjom powłoczek lipidowych, penetrujących przez skórę bez konieczności stosowania opatrunku okluzyjnego [Pena-Rodríguez, Moreno, Blanco-Fernandez, González, Fernández-Campos, 2020]. Prowadzone badania wskazują, że problem możliwości wystąpienia skutków ubocznych po zastosowaniu retinolu można łatwo rozwiązać stosując jego prekursory lub pochodne zapewniające właściwości zbliżone do retinolu, a także projektując nośnik, który zapewni bezpieczny transport substancji aktywnej do miejsca docelowego, nie wywołując przy tym reakcji niepożądanych.

4. Arbutyna

Arbutyna (β -glukozyd hydrochinonu) to hydrofilowa substancja naturalna występująca w mącznicy lekarskiej, borówce brusznicy, majeranku, lebidce, bergenii i liściach gruszy pospolitej [Rys. 3] [Ayumi, Sahudin, Hussain, Hussain, Samah, 2018]. Często stosowana w kosmetykach i dermatologii ze względu na właściwości depigmentacyjne i antybakteryjne. Arbutyna redukuje przebarwienia, rozświetla drobne plamy na skórze, wyrównuje koloryt, a dodatkowo ma działanie kojące i lecznicze. Stosowana jest głównie w leczeniu trądziku, małych blizn, przebarwień i nadmiernej hiperpigmentacji powstałej w efekcie reakcji alergicznych lub infekcji, a także stanów zapalnych i podrażnień [Ayumi i in., 2018]. Arbutyna należy do jednych z najbardziej efektywnych substancji depepigmentacyjnych pochodzenia naturalnego, jednak często błędnie uważana jest za substancję toksyczną, gdyż mylona jest z syntetycznym glukozydem hydrochinonu, który może powodować skutki uboczne. W rzeczywistości arbutyna rozpada się na cząstki hydrochinonu, jednak występują one w znikomej ilości, gdyż degradują i nie przenikają do komórek melaniny, dzięki czemu arbutyna jest substancją nietoksyczną, nieszkodliwą i w pełni bezpieczną. Arbutynę znaleźć można głównie w dermokosmetykach dostępnych jedynie w aptece, maściach i lekach wspomagających walkę z wszelkimi przebarwieniami skóry. Arbutyna jest również naturalnym filtrem zatrzymującym promieniowanie UV. Ze względu na właściwości warstwy rogowej naskórka preferującej substancje hydrofobowe, penetracja arbutyny przez skórę do melanocytów jest utrudniona, dlatego w ostatnich latach prowadzone są badania głównie nad sposobami jej dostarczania, dzięki którym można wpłynąć na poprawę penetracji i wnikania w skórę [Ayumi i in., 2018].



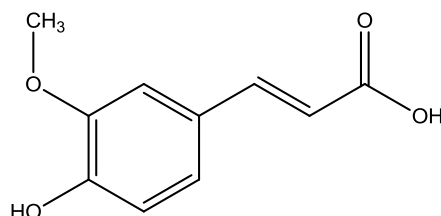
Rysunek 10. Wzór strukturalny arbutyny

Jednym z wielu nowych rozwiązań dotyczących dostarczania arbutyny są rozpuszczające się mikroigły w formie plastrów, utworzone z hydroksypropylometylocelulozy i poliwinylpiperolidonu, w których umieszczono arbutynę. Mikroigły znacznie zwiększają penetrację arbutyny, a ponadto po usunięciu plastra, skóra łatwo regeneruje się, bez oznak infekcji [Aung i in., 2020]. Opracowano również nanoemulsję woda/olej/woda do jednoczesnego dostarczania hydrofilowej arbutyny i hydrofobowego kwasu kumarowego przy użyciu hydrokoloidów, która wpłynęła na znaczne zwiększenie stabilności i biodostępności substancji aktywnych [Huang, Belwal, Liu, Duan, Luo, 2019]. Nowym rozwiązaniem jest również otrzymanie miceli utworzonych z alkiowanej poliarybutyny, w których zewnętrzną powłokę stanowią reszty glukozy, natomiast rdzeń tworzą podstawniki fenolowe. Otrzymany w ten sposób polifenol w otoczce glukozy, ze względu na zachowane właściwości antyoksydacyjne i brak cytotoksyczności może być stosowany jako nowy materiał biomedyczny [Seto i in., 2019]. Kontrolowany sposób uwalniania arbutyny osiągnięto również poprzez enkapsulację w micelach utworzonych z amfifilowych kopolimerów szczepionych z jednostką retinolu [Odrobińska i in., 2019] [Odrobińska i Neugebauer, 2020]. Znacznie ulepszone właściwości wybielające arbutyny osiągnięto dzięki otrzymaniu kompleksów arbutyny i nanocząstek złota, a ponadto otrzymane kompleksy wykazywały zwiększoną aktywność przeciwzapalną i brak toksyczności [Park i in., 2019]. Arbutyna jest ponadto badana pod kątem wpływu na komórki kostne poprzez próby wykorzystania jej do utworzenia nowych implantów tytanowych. Szczególnie cenną właściwością arbutyny w tym przypadku są jej właściwości antyoksydacyjne i możliwość zwalczania uszkodzeń komórek wywołanych stresem oksydacyjnym, który utrudnia osteointegrację protez kostnych i prowadzi do uszkodzenia implantu. W świetle tych problemów wprowadzenie arbutyny do implantów wydaje się być skutecznym sposobem zapobiegającym ewentualnym komplikacjom po wszczepieniu implantu [Bonifacio i in., 2020].

5. Kwas ferulowy

Jednym z popularnych składników kosmetyków jest również kwas ferulowy (kwas 4-hydroksy-3-metoksycynamonowy), naturalna substancja aktywna występująca w warzywach, owocach i niektórych ziołach. Kwas ferulowy jest łatwo wchłaniany i metabolizowany w organizmie człowieka [Ou i Kwok, 2004][Rys. 4]. Wykazuje działanie przeciwutleniające, przeciwbakteryjne, przeciwzakrzepowe i przeciwnowotworowe [Kumar

i Pruthi, 2014]. Kwas ferulowy chroni również przed promieniowaniem ultrafioletowym i zmniejsza przebarwienia skóry [Zduńska, Dana, Kolodziejczak, Rotsztein, 2018]. Należy do grupy silnych antyoksydantów, dzięki czemu spowalnia procesy starzenia się skóry, a także redukuje stany zapalne, wspomaga leczenie różnego rodzaju chorób skóry (np. trądziku), chorób sercowo-naczyniowych i choroby Alzheimera. Kwas ferulowy wpływa również pozytywnie na poziom nawilżenia skóry oraz pobudza syntezę kolagenu i elastyny. Ponadto, kwas ferulowy stabilizuje witaminę C i E, które w roztworach wodnych są wrażliwe na promieniowanie UV, obecność tlenu i wysoką temperaturę, dzięki czemu zwiększa efektywność ich działania w produktach kosmetycznych. Ze względu na szerokie działanie terapeutyczne prowadzone są badania nad różnego rodzaju nośnikami kwasu ferulowego mogącymi znaleźć zastosowanie w terapii schorzeń skóry. Przykładowo wprowadzenie kwasu ferulowego do nanowłókien utworzonych z chitozanu i polikaprolaktanu potwierdziło jego skuteczność w działaniach proangiogennych i przeciwzapalnych [Poornima i Korrapati, 2017]. Z kolei kompleks kwasu ferulowego i cyklodekstryny, charakteryzujący się wysokim stopniem fotostabilności i wysoką stałą asocjacji, znalazł zastosowanie w systemach dostarczania filtrów przeciwsłonecznych [Centini i in., 2007]. Nanocząstki z kwasem ferulowym w zależności od rodzaju tworzącego je (ko)polimeru mogą być wykorzystane również w procesach gojenia się ran powstałych na skutek cukrzycy [Bairagi, Mittal, Singh, Mishra, 2018], w leczeniu niedokrwiennych uszkodzeń nerwów [Hassanzadeh, Arbabi, Atyabi, Dinarvand, 2017], leczeniu miażdżycy [Chmielowski i in., 2017] i do zastosowań neuroprotektoryjnych [Wu i in., 2014].



Rysunek 11. Wzór strukturalny kwasu ferulowego

Najnowsze badania skupiają się głównie nad poszukiwaniem nośników kwasu ferulowego do zastosowań w terapii przeciwnowotworowej. Otrzymano m.in. nanocząstki poli(kwasu ferulowego) dostarczające doksorubicynę [Zheng i in., 2019] i stałe lipidowe nanocząstki utworzone z chitozanu i kwasu foliowego, w których enkapsulowano kwas ferulowy i trans-resweratrol do zastosowań w leczeniu raka okrężnicy [Senthil Kumar i in., 2020]. Przeprowadzane są również próby efektywnego dostarczenia kwasu ferulowego do nerek wykorzystując jako nośnik inulinę (środek diagnostyczny do oznaczania współczynnika przesączania kłębuszkowego osiągający wysokie stężenie w nerkach) [Chen, Huang, Gou, Ren, Yuan, 2020]. Ponieważ kwas ferulowy bardzo dobrze chroni przed promieniowaniem ultrafioletowym, podejmowane są próby stworzenia nośników do aplikacji w okulistyce np. w formie soczewek. Wstępne badania zakładają wykorzystanie procesu elektroprzędzenia i utworzenie wkładek doocznych na bazie kwasu hialuronowego z dodatkiem poliwinylpirolidonu oraz z dwoma substancjami aktywnymi – kwasem ferulowy oraz

ϵ -polilizyną będącą przeciwdrobnoustrojowym peptydem [Grimaudo, Concheiro, Alvarez-Lorenzo, 2020]. Ciekawą właściwością kwasu ferulowego jest również jego zastosowanie w leczeniu bezsenności. Ograniczeniem w tym przypadku jest słaba biodostępność po podaniu doustnym i szybka eliminacja z organizmu, którą można zredukować stosując nowo opracowany samo-mikroemulgujący system dostarczania substancji aktywnych [Liu i in., 2020]. Rozległe badania prowadzone są również nad wykorzystaniem kwasu ferulowego w leczeniu bielactwa z użyciem różnego rodzaju nośników tj. liposomy, niosomy, nanohydrożele, nanocząstki [Sun, Xu, Lou, Du, 2020].

6. Podsumowanie

Prowadzone obecnie badania w obszarze kosmetologii i medycyny estetycznej skupiają się głównie nad wprowadzeniem do produktów substancji pochodzenia naturalnego, zachowując przy tym oczekiwany przez konsumenta efekt i zapewniając maksymalnie naturalny skład produktu. Wykorzystywane substancje naturalne mają za zadanie w pełni zastąpić substancje syntetyczne. Opisane w niniejszej pracy witamina C, retinol, arbutyna i kwas ferulowy wykazują szereg cennych z punktu widzenia kosmetologii właściwości, szczególnie korzystnie wpływając na stan skóry dzięki właściwościom antyoksydacyjnym, przeciwzmarszczkowym, redukcji przebarwień i właściwościom przeciwzapalnym. Prowadzone prace badawcze skupiają się głównie nad opracowaniem nowych, bezpiecznych nośników tych substancji, które zapewnią większą stabilność, skuteczność i przenikalność przez błony komórkowe, a także wskazują na nieznane dotąd możliwości ich zastosowań.

Bibliografia:

1. Al-Niaimi F., Chiang N.Y.Z. (2017). Topical vitamin C and the skin: Mechanisms of action and clinical applications. *Journal of Clinical and Aesthetic Dermatology*, 10, s. 14–17.
2. Aung N.N., Ngawhirunpat T., Rojanarata T., Patrojanasophon P., Opanasopit P., Pamornpathomkul B. (2020). HPMC/PVP Dissolving microneedles: a promising delivery platform to promote trans-epidermal delivery of alpha-arbutin for skin lightening. *AAPS PharmSciTech*, 21, s. 25.
3. Ayumi N.S., Sahudin S., Hussain Z., Hussain M., Samah N.H.A., (2018). Polymeric nanoparticles for topical delivery of alpha and beta arbutin: preparation and characterization. *Drug Delivery and Translational Research*, 9, s. 482-496.
4. Bairagi U., Mittal P., Singh J., Mishra B. (2018). Preparation, characterization, and in vivo evaluation of nano formulations of ferulic acid in diabetic wound healing. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 44, s. 1.
5. Barros C., Barros R.B.G. (2020). Natural and organic cosmetics: definition and concepts. *Preprints*, 2020050374.
6. Bilal M., Iqbal H.M.N. (2019). Naturally-derived biopolymers: Potential platforms for enzyme immobilization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 130, s. 462-482.
7. Bojarowicz H., Płowiec A. (2010). Wpływ witaminy A na kondycję skóry. *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 91, s. 352-356.

8. Bonifacio M.A., Cerqueni G., Cometa S., Licini C., Sabbatini L., Mattioli-Belmonte M., De Giglio E. (2020). Insights into arbutin effects on bone cells: towards the development of antioxidant titanium implants. *Antioxidants*, 9, s. 579.
9. Centini M., Maggiore M., Casolaro M., Andreassi M., Facino R.M., Anselmi C. (2007). Cyclodextrins as cosmetic delivery systems. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57, s. 109–112.
10. Cho E-C. (2012). Effect of polymer characteristics on the thermal stability of retinol encapsulated in aliphatic polyester nanoparticles. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, s. 2560–2566.
11. Chen Q., Huang J., Gou J., Ren Q., Yuan L. (2020). Inulin as carriers for renal targeting delivery of ferulic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, s. 654–660.
12. Chmielowski R.A., Abdelhamid D.S., Faig J.J., Petersen L.K., Gardner C.R., Uhrich K.E., Joseph L.B., Moghe P.V. (2017). Athero-inflammatory nanotherapeutics: Ferulic acid-based poly(anhydride-ester) nanoparticles attenuate foam cell formation by regulating macrophage lipogenesis and reactive oxygen species generation. *Acta Biomaterialia*, 57 s. 85–94.
13. Eberlein-König B., Placzek M., Przybilla B. (1998). Protective effect against sunburn of combined systemic ascorbic acid (vitamin C) and d- α -tocopherol (vitamin E). *Journal of the American Academy of Dermatology*, 38, s. 45–48.
14. Gianeti M.D., Wagemaker T.A.L., Seixas V.C., Maia Campos P.M.B.G. (2012). The use of nanotechnology in cosmetic formulations: The influence of vehicle in the vitamin A skin penetration. *Current Nanoscience*, 8, s. 526–534.
15. Goudon F., Clément Y., Ripoll L., (2020). Controlled release of retinol in cationic co-polymeric nanoparticles for topical application. *Cosmetics*, 7, s. 1–9.
16. Grimaudo M.A., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. (2020). Crosslinked hyaluronan electrospun nanofibers for ferulic acid ocular delivery. *Pharmaceutics*, 12, s. 274.
17. Han L., Hu L., Liu F., Wang X., Huang X., Liu B., Feng F., Liu W., Qu W. (2019). Redox-sensitive micelles for targeted intracellular delivery and combination chemotherapy of paclitaxel and all-trans-retinoid acid. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 14, s. 531–542.
18. Hassanzadeh P., Arbabi E., Atyabi F., Dinarvand R. (2017). Ferulic acid-loaded nanostructured lipid carriers: A promising nanoformulation against the ischemic neural injuries. *Life Sciences*, 193, s. 64–76.
19. Huang H., Belwal T., Liu S., Duan Z., Luo Z. (2019). Novel multi-phase nano-emulsion preparation for co-loading hydrophilic arbutin and hydrophobic coumaric acid using hydrocolloids. *Food Hydrocolloids*, 93, s. 92–101.
20. Hwang Y-J., Oh C., Oh S-G. (2005). Controlled release of retinol from silica particles prepared in O/W/O emulsion: the effects of surfactants and polymers. *Journal of Controlled Release*, 106, s. 339–349.
21. Keller K.L., Fenske N.A. (1998). Uses of vitamins A, C, and E and related compounds in dermatology: A review. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 39, s. 611–625.

22. Kumar N., Pruthi V. (2014). Potential applications of ferulic acid from natural sources. *Biotechnology Reports*, 4, s. 86–93.
23. Liu C.-S., Chen L., Hu Y.-N., Dai J.-L., Ma B., Tang Q.-F., Tan X.-M. (2020). Self-microemulsifying drug delivery system for improved oral delivery and hypnotic efficacy of ferulic acid. *International Journal of Nanomedicine*, 15, s. 2059-2070.
24. Ma'or Z., Cohen D., La'or-Costa Y., Portugal-Cohen M. (2020). Safe retinol-like skin biological effect by a new complex, enriched with retinol precursors. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, 10, s. 59-75.
25. Müller W.E.G., Tolba E., Schröder H.C., Diehl-Seifert B., Wang X. (2015). Retinol encapsulated into amorphous Ca²⁺ polyphosphate nanospheres acts synergistically in MC3T3-E1 cells. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 93, s. 214–223.
26. Murray J.C., Burch J.A., Streilein R.D., Iannacchione M.A., Hall R.P., Pinnell S.R. (2008). A topical antioxidant solution containing vitamins C and E stabilized by ferulic acid provides protection for human skin against damage caused by ultraviolet irradiation. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 59, s. 418-425.
27. Musiał C., Sawczuk W., Gawdzik B., Kuban-Jankowska A., Przychodzeń P., Górską-Ponikowska M. (2019). Witamina C w medycynie i kosmetologii. *Wiadomości Chemiczne*, 73, s. 503-522.
28. Odrobińska J., Niesyto K., Erfurt K., Siewniak A., Mielańczyk A., Neugebauer D. (2019). Retinol-containing graft copolymers for delivery of skin-curing agents. *Pharmaceutics*, 11, s. 378.
29. Odrobińska J., Neugebauer D. (2019). Retinol derivative as bioinitiator in the synthesis of hydroxyl-functionalized polymethacrylates for micellar delivery systems. *eXPRESS Polymer Letters*, 13, s. 806-817.
30. Odrobińska J., Mielańczyk Ł., Neugebauer D. (2020). 4-n-Butylresorcinol-based linear and graft polymethacrylates for arbutin and vitamins delivery by micellar systems. *Polymers*, 12, s. 330.
31. Okur N., Saricam C., Gocek I., Kalav B., Sahin U.K. (2019). Functionalized polyvinyl alcohol nanofiber webs containing β -cyclodextrin/Vitamin C inclusion complex. *Journal of Industrial Textiles*, s. 1-13.
32. Ou S., Kwok K-C. (2004). Ferulic acid: Pharmaceutical functions, preparation and applications in foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, s. 1261–1269.
33. Park C-E., Park D-J., Kim B-K. (2015). Effects of a chitosan coating on properties of retinol- encapsulated zein nano - particles. *Food Science and Biotechnology*, 24, s. 1725–1733.
34. Park J.J., Hwang S.J., Kang Y.S., Jung J., Park S., Hong J.E., Park Y., Lee H.-J. (2019). Synthesis of arbutin–gold nanoparticle complexes and their enhanced performance for whitening. *Archives of Pharmacal Research*, 42, s. 977-989.
35. Park K-Y., Kim J. (2020). Synthesis and biological evaluation of ascorbyl-conjugated peptide derivatives as collagen synthesis stimulating agents in human skin fibroblasts. *International Journal of Peptide Research and Therapeutics*, s. 1-8.

36. Pena-Rodríguez E., Moreno M.C., Blanco-Fernandez B., González J., Fernández-Campos F. (2020). Epidermal delivery of retinyl palmitate loaded transfersomes: penetration and biodistribution studies. *Pharmaceutics*, 12, s. 1-14.
37. Poornima B., Korrapati P.S. (2017). Fabrication of chitosan polycaprolactone composite nanofibrous scaffold for simultaneous delivery of ferulic acid and resveratrol. *Carbohydrate Polymers*, 157, s. 1741–1749.
38. Przybylska-Balcerek A., Stuper-Szablewska K. (2019). Phenolic acids used in the cosmetics industry as natural antioxidants. *European Journal of Medical Technologies*, 4, s. 24-32.
39. Senthil Kumar C., Thangam R., Mary S.A., Kannan P.R., Arun G., Madhan B. (2020). Targeted delivery and apoptosis induction of trans-resveratrol-ferulic acid loaded chitosan coated folic acid conjugate solid lipid nanoparticles in colon cancer cells. *Carbohydrate Polymers*, 231, s. 115682.
40. Seto A., Kajiwarra R., Song J., Shin E., Kim B.-S., Kofujita H., Oishi Y., Shibasaki Y. (2019). Preparation of glycoside polymer micelles with antioxidant polyphenolic cores using alkylated poly(arbutin)s. *RSC Advances*, 9, s. 7777-7785.
41. Sun M.-C., Xu X.-L., Lou X.-F., Du Y.-Z. (2020). Recent progress and future directions: the nano-drug delivery system for the treatment of vitiligo. *International Journal of Nanomedicine*, 15, s. 3267-3279.
42. Telang P.S. (2013). Vitamin C in dermatology. *Indian Dermatology Online Journal*, 4, s. 143-146.
43. Ting W.W., Vest C.D., Sontheimer R. (2003). Practical and experimental consideration of sun protection in dermatology. *International Journal of Dermatology*, 42, s. 505-513.
44. Tran V.V., Moon J.-Y., Lee Y.-C. (2020). Novel magnesium aminoclay-vitamin C hybrid for enhanced stability and bioactivity in cosmeceutical applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20, s. 4257-4262.
45. Vasanth S., Dubey A., Ravi G.S., Lewis S.A., Ghate V.M., El-Zahaby A.A., Hebbar S. (2020). Development and investigation of vitamin C-enriched adapalene-loaded transfersome gel: a collegial approach for the treatment of Acne Vulgaris. *AAPS PharmSciTech*, 21, s. 61.
46. Wójcik A., Bartnicka E., Rotsztein H. (2016). Reviscometer evaluation of the skin condition after applying retinol and vitamin C complex in menopausal women. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, 6, s. 148–155.
47. Wu W., Lee S.-Y., Wu X., Tyler J.Y., Wang H., Ouyang Z., Park K., Xu X.-M., Cheng J.-X. (2014). Neuroprotective ferulic acid (FA)-glycol chitosan (GC) nanoparticles for functional restoration of traumatically injured spinal cord. *Biomaterials*, 35, 2355-2364.
48. Wyatt Shields IV C., White J.P., Osta E.G., Patel J., Rajkumar S., Kirby N., Therrien J.-P., Zauscher S. (2018). Encapsulation and controlled release of retinol from silicone particles for topical delivery. *Journal of Controlled Release*, 278, s. 37-48.
49. Yildirim I., Yildirim T., Kalden D., Festag G., Fritz N., Weber C., Schubert S., Westerhausen M., Schubert U. S. (2017). Retinol initiated poly(lactide)s: Stability upon polymerization and nanoparticle preparation. *Polymer Chemistry*, 8, s. 4378–4387.

50. Zasada M., Budzisz E. (2019). Retinoids: active molecules influencing skin structure formation in cosmetic and dermatological treatments. *Advances in Dermatology and Allergology*, 36, s. 392-397.
51. Zduńska K., Dana A., Kolodziejczak A., Rotsztejn H. (2018). Antioxidant properties of ferulic acid and its possible application. *Skin Pharmacology and Physiology*, 31, s. 332-336.
52. Zheng Y., You X., Guan S., Huang J., Wang L., Zhang J., Wu J. (2019). Poly(ferulic acid) with an anticancer effect as a drug nanocarrier for enhanced colon cancer therapy. *Advanced Functional Materials*, 29, s. 1808646.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2017-2020, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamantowy Grant” nr 04/040/DG_17/0072.

11. ASOCJACJA JONÓW W WODNYCH ROZTWORACH CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM MCPA

Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Katarzyna Materna

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

Email: marta.d.wojcieszak@doctorate.put.poznan.pl

Streszczenie: Celem niniejszej pracy było zbadanie procesów asocjacji jonów w roztworach wodnych cieczy jonowych. Do wykonania badań użyto sole z anionem (4-chloro-2-metylofenoksy)octanowym. Dokonano analizy wpływu budowy związków na ich właściwości międzyfazowe tj. krytycznego stężenia micelizacji (CMC) w środowisku wodnym oraz przy wykorzystaniu elektrolitów m. in. NaCl i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Na podstawie uzyskanych wyników badań potwierdzono, że powszechnie stosowana do wyznaczania wartości krytycznego stężenia micelizacji - metoda konduktometryczna, może być również wykorzystywana do pomiarów przewodności cieczy jonowych.

Słowa kluczowe: napięcie powierzchniowej, surfaktanty, herbicydy, ciecze jonowe

1. Wstęp

Chemia jest obecna w naszym życiu od czasów starożytnych, natomiast od lat 30. XX wieku zaczęto obserwować szerokie jej zastosowanie. Od tego czasu ciekawość osiągnięciami chemii i ich wdrożeniami do życia codziennego stale rosło. Coraz większe zapotrzebowanie na wyroby chemiczne stymulowało rozwój przemysłu chemicznego. Jednak produkcja i użytkowanie tego typu produktów zaczęła stwarzać poważne zagrożenia dla ludzi i środowiska naturalnego. Z tego względu starano się podejmować odpowiednie działania, mające na celu zwiększenie bezpieczeństwa chemicznego [Niemczak M., Rzemieniecki T., Sobiech Ł., Skrzypczak G., Praczyk T., Pernak J. (2019)].

Szukając związków o specjalnych właściwościach coraz częstszym przedmiotem zainteresowań badaczy stają się ciecze jonowe (ang. Ionic Liquids ILs), głównie pod względem metod syntezy, toksyczności, bioakumulacji i wpływu na środowisko naturalne. Obecnie na praktycznie wszystkich konferencjach naukowych przedstawiane są prace dotyczące cieczy jonowych. Wszelkie aspekty ich stosowania są innowacyjne, z tego względu potencjał aplikacyjny danego kraju w zakresie chemii można oceniać przez ilość zgłaszanych patentów i wynalazków dotyczących ILs [Syguda A., Marcinkowska K., Materna K. (2016)].

Ciecze jonowe stanowią zróżnicowaną grupę jonowych związków chemicznych, zbudowanych z kationu i anionu. Sole te w temperaturze pokojowej są cieczami o temperaturze topnienia poniżej 100°C . Stąd w literaturze nazywane są one związkami niskotemperaturowymi (z ang. room – temperature ionic liquid). Cecha ta wynika przede wszystkim z powodu znacznej różnicy rozmiarów pomiędzy kationem o rozbudowanej, asymetrycznej strukturze i niewielkim anionem. Utrudnia to tworzenie się jednorodnej sieci krystalicznej, prowadząc do obniżenia temperatury krzepnięcia związku. Kation cieczy jonowej posiada charakter organiczny. Anion zaś może być zarówno pochodzenia

organicznego jak i nieorganicznego. Dana definicja sprawia, że kombinacji kation/anion może być bardzo wiele, szacuje się, że na poziomie 10^{18} . Sprawia to, że związki te stają się coraz częstszym przedmiotem badań zarówno zespołów akademickich, jak i przemysłowych [Niemczak M. i in. (2019)].

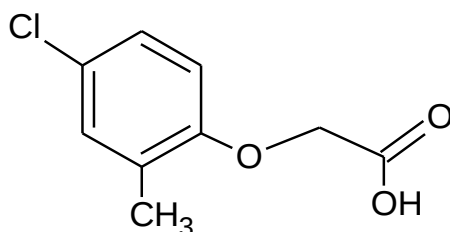
Nieustanne dążenie do ograniczenia niepożądanych skutków chemicznej ochrony roślin doprowadziło do powstania koncepcji herbicydowych cieczy jonowych. Związki te to projektowalne sole organiczne, posiadające przynajmniej jeden jon o działaniu chwastobójczym. Są nietłoczne, co ułatwia ich przechowywanie i transport, a także ogranicza narażenie osób na toksyczne działanie środka ochrony roślin. Ich prężność par w temperaturze umiarkowanej jest praktycznie nie do zmierzenia. Są niepalne i stabilne termicznie, przy czym niektóre z nich mają tendencję do tworzenia stanu szklistego w ujemnych temperaturach. Ponadto cechują się wysoką aktywnością biologiczną oraz międzyfazową. W zależności od zastosowanego kationu mogą być hydrofilowe lub hydrofobowe. Ze uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne, umożliwiają znaczne zmniejszenie efektywnej dawki herbicydu. Dodatkowo wykazują obniżoną mobilność w glebie, co minimalizuje ryzyko skażenia środowiska naturalnego, w tym wód gruntowych [Domańska U., Lukoshko E.V. (2014), Niemczak M. i in. (2019)].

W przeciągu kilku lat zsyntezowano i opisano już wiele herbicydowych cieczy jonowych. Aniony fitotoksyczne, które są najczęściej stosowane w syntezie tych związków to m.in. grupy pochodzące od fenoksykwasów np. kwas (4 chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA), (2,4 dichlorofenoksy)octowy (2,4 D), 2-(4 chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCPB) oraz 4-(4-chloro-2-metylofenoksy)butanowy (MCPB). Stosowane są również pochodne kwasu benzoowego, np. dikamba, nikotynowego, np. clopyralid, sulfonilomoczniki, np. metsulfuron metylu (MSM), a także popularny glifosat o działaniu nieselektywnym [Syguda A. i in. (2016)].

Kwas 4 – chloro – 2 – metylofenoksyoctowy (MCPA) (rys. 1) został zsyntezowany w latach 40. XX wieku w Anglii i był to jeden z pierwszych selektywnie działających herbicydów pochodzenia organicznego. Obecnie należy on do najbardziej znanych herbicydów z grupy regulatorów wzrostu. Objawy działania tego herbicydu pojawiają się krótko po jego zastosowaniu. Z początku na najmłodszych częściach roślin, przy czym całkowite unicestwienie rośliny następuje już po kilku tygodniach. Przenika do roślin przez liście, częściowo przez korzenie. Powoduje nierównomierne wzrastanie organów roślinnych, co prowadzi do deformacji liści i pędów. Zahamowaniu ulega również wzrost korzeni. Okres połowicznego rozpadu MCPA w glebie wynosi 5 – 6 dni. Ponadto opisywany herbicyd cechuje dość znaczna prężność par, co stwarza potencjalne ryzyko uszkodzeń roślin nie będących celem zastosowania tego środka. Niektóre gatunki roślin dwuliściennych wykazują bowiem dużą wrażliwość na syntetyczne auksyny i już niewielka ich ilość może powodować ich obumieranie [Cojocar O.A., Shamshina J.L., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers R.D. (2013), Prochaska K., Bielska M., Dopierała K. (2009)].

Główny zakres stosowania MCPA to: zboża jare i ozime, trawy nasienne, len, ziemniak, sady, użytki zielone oraz trawniki. Natomiast do chwastów wrażliwych na jego działanie zalicza się przede wszystkim: dymnice pospolitą, gorczycę polną, jaskier polny, komosę białą, kurzyślą polną, mak polny, miętę polną, poziewnik, rzodkiew świrzepa,

sporek polny, tasznik pospolity, tobołki polne, a także wilczomlecz obrotowy [Syguda A. i in. (2013)].



Rysunek 1 Wzór strukturalny kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego [Syguda A. i in. (2013), Pernak J. i in. (2006)]

2. Materiały i metody

ODCZYNNIKI

W badaniach wykorzystano ciecze jonowe – zsyntezowane w Zakładzie Technologii Chemicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (tab. 1).

Tabela 1. Grupa badanych związków

Symbol związku, Nazwa	Wzór związku	Masa molowa	Zawartość SKC*
[C₈,N][MCPA] (4-chloro-2-metylofenoksy)octan dimetylodioctyloamoniowy		470,21 g/mol	98,0%
[C₁₀,N][MCPA] (4-chloro-2-metylofenoksy)octan didecyldimetyloamoniowy		526,33 g/mol	99,5%
[C₁₂,N][MCPA] (4-chloro-2-metylofenoksy)octan didodecyldimetyloamoniowy		582,45 g/mol	94,5%

* SKC – substancja kationowo czynna

Dodatkowo w trakcie badań stosowano wodę dejonizowaną o przewodności 0,10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, chlorek potasu POCh, chlorek sodu POCh, jodek potasu POCh oraz mocznik Avantor.

APARATURA

- konduktometr SevenMulti (TDS/SAL/Resistivity) Mettler Toledo, Szwajcaria;
- demineralizator HLP Smart 1000, Hydrolab, Polska;
- waga analityczna KERN ALS, Niemcy;
- mieszadło magnetyczne IKA MSC Basic, Niemcy;
- suszarka UFE 400 MEMMERT, Niemcy.

METODYKA

PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW WODNYCH

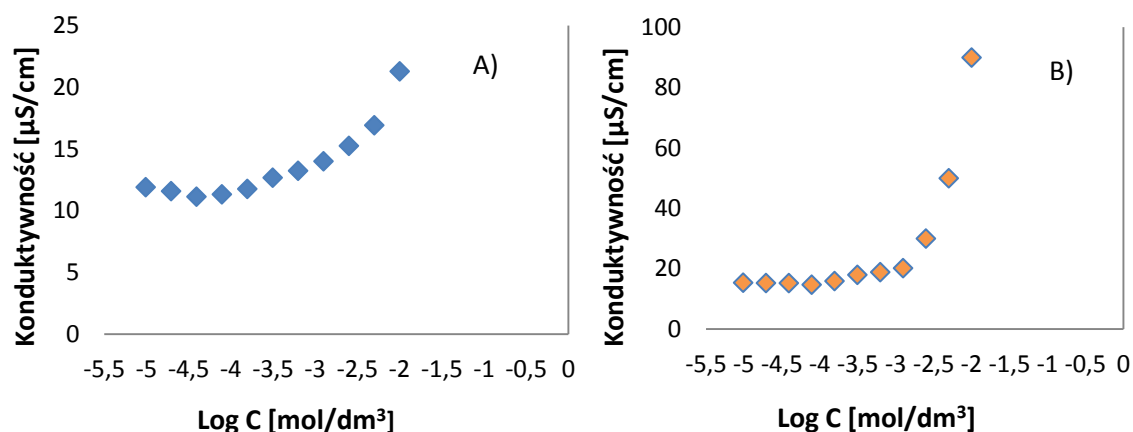
W tym etapie przeprowadzanych badań została naważona odpowiednia masa danych cieczy jonowych. Następnie każdą naważkę umieszczano w kolbie o objętości 20 ml i uzupełniano wodą demineralizowaną do wskazanego poziomu.

W celu otrzymania odpowiednich roztworów przygotowano serię rozcieńczeń. Przy czym do fiolki nr 1 przenoszono 8 ml 0,01 M roztworu danej cieczy jonowej i 8 ml wody demineralizowanej. Następnie pobierano 8 ml roztworu z fiolki nr 1 i przenoszono go do fiolki nr 2, którą dopełniano 8 ml wody. Dla każdej cieczy jonowej sporządzono dziesięć takich rozcieńczeń. Analogicznie wykonano kolejne serie rozcieńczeń z użyciem następujących elektrolitów: NaCl (0,015M), KCl (0,015 M), KI (0,005 M). W ten sam sposób wykonano także rozcieńczenia z mocznikiem (1 M).

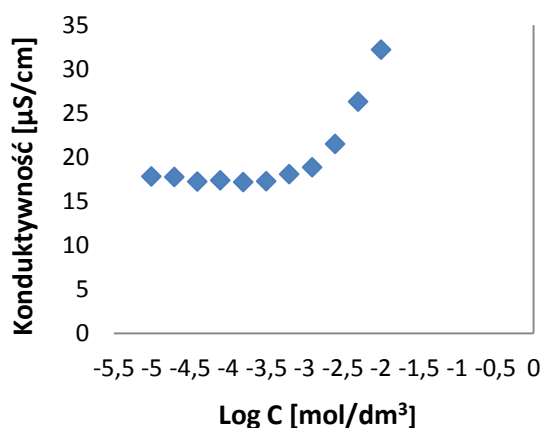
Rozpoczynając od największego rozcieńczenia dokonywano pomiaru przewodności elektrolitycznej przy użyciu konduktometru SevenMulti firmy Mettler Toledo. Serie pomiarów wykonano dla roztworów wodnych wszystkich badanych cieczy jonowych oraz z dodatkiem elektrolitu. Na podstawie pomiarów konduktometrycznych wykonano wykresy zależności konduktywności danej cieczy jonowej od logarytmu stężenia. W celu wyznaczenia krytycznego stężenia micelowania (CMC) zastosowano metodę regresji liniowej, która opiera się na wykreśleniu linii trendu dla dwóch prostych tworzących jedną krzywą. Miejsce przecięcia tych linii trendu następuje w punkcie, którego wartość na osi odciętych jest równa logarytmowi z CMC.

3. Wyniki i dyskusja

Punktem wyjścia do analizy aktywności powierzchniowej badanych związków było wykonanie pomiarów napięć powierzchniowych wodnych roztworów cieczy jonowych. Na rys. 2, 3 przedstawiono izotermie napięcia powierzchniowego dla badanych soli.



Rysunek 2. Zależność konduktywności od logarytmu stężenia próbki dla A) [C₈,N][MCPA], B) [C₁₀,N][MCPA] w roztworze wodnym



Rysunek 3. Zależność konduktywności od logarytmu stężenia próbki dla [C12,N][MCPA] w roztworze wodnym

W tabeli 2 zestawiono uzyskane dla badanych cieczy jonowych wartości CMC.

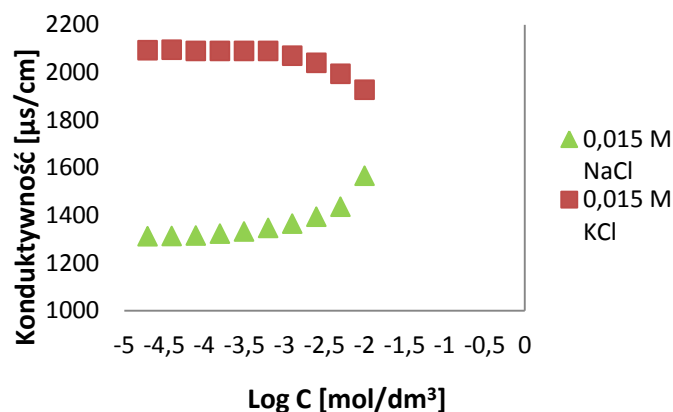
Tabela 2. Wartości krytycznego stężenia micelizacji dla cieczy jonowych z kationem dialkilodimetyloamoniowym

CIECZ JONOWA	CMC [mol/dm ³]
[C8,N][MCPA]	$1,26 \cdot 10^{-3}$
[C10,N][MCPA]	$5,01 \cdot 10^{-4}$
[C12,N][MCPA]	$3,98 \cdot 10^{-5}$

Jak obserwujemy uzyskane wartości CMC dla wszystkich badanych cieczy jonowych znacznie różnią się między sobą (tab. 2). Najmniejsze CMC, równe $3,98 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ wykazuje [C12,N][MCPA], co świadczy o tym, że dla tego związku proces agregacji zachodzi przy mniejszym stężeniu badanej cieczy jonowej. Biorąc pod uwagę budowę analizowanych soli, [C12,N][MCPA] posiada kation o najdłuższych łańcuchach alkilowych. Natomiast [C8,N][MCPA] charakteryzuje się kationem o najkrótszych podstawnikach alkilowych i zarazem największą wartością CMC. Można więc stwierdzić, że krytyczne stężenie micelizacji maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

WPLYW ELEKTROLITU NA WARTOŚĆ CMC

W celu zbadania wpływu dodatku elektrolitu na aktywność powierzchniową cieczy jonowych wykorzystano surfaktant [C10,N][MCPA]. W pierwszej kolejności, tak jak w przypadku analizy roztworów wodnych bez dodatku elektrolitu przeprowadzono pomiary konduktywności dla [C10,N][MCPA] (rys. 4, 5).



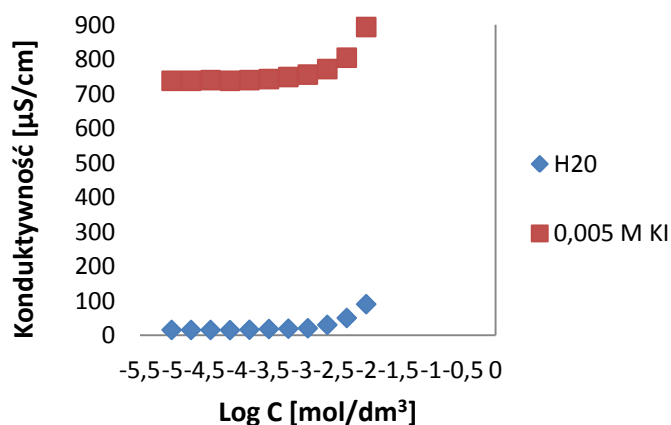
Rysunek 4. Zależność konduktywności od logarytmu ze stężenia dla [C10,N][MCPA] w środowisku 0,015 M KCl oraz 0,015 M NaCl

Zestawienie uzyskanych wartości w środowiskach z dodatkiem soli nieorganicznych (KCl oraz NaCl) przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3 Wartości CMC w środowisku 0,015 M KCl i 0,015 M NaCl

CIECZ JONOWA	0,015 M KCl	0,015 M NaCl
	CMC [mol/dm ³]	
[C10,N][MCPA]	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$

Rozpatrując uzyskane wartości przewodnictwa w obu mediach zaobserwowano (tab. 3), że badana ciecz jonowa w środowisku wodnym z dodatkiem NaCl charakteryzuje się znacznie wyższą wartością CMC niż w przypadku obecności w roztworze jonów K^+ i Cl^- .



Rysunek 5. Zależność konduktywności od logarytmu ze stężenia dla [C10,N][MCPA] w środowisku wodnym oraz przy dodatku 0,005 M KI

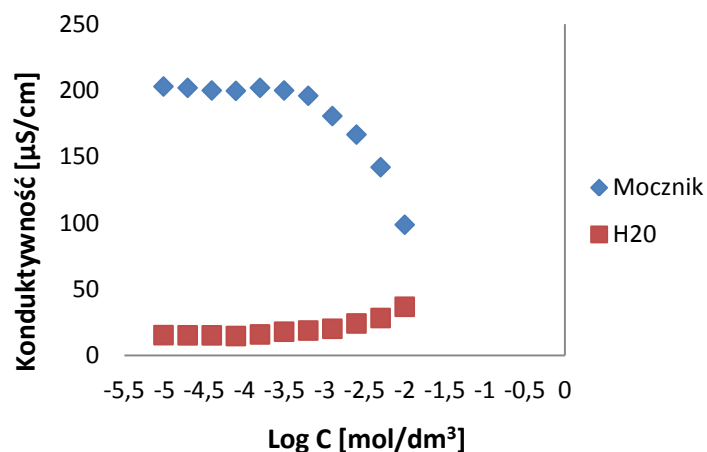
W tabeli 4 przedstawiono zestawienie uzyskanych wartości CMC.

Tabela 4 Zestawienie wartości CMC otrzymanych w środowisku wodnym oraz przy dodatku 0,005 M KI

CIECZ JONOWA	H ₂ O	0,005 M KI
	CMC [mol/dm ³]	
[C10,N][MCPA]	5,01 * 10 ⁻⁴	2,51*10 ⁻⁴

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że dodatek już niewielkiej ilości elektrolitu zmniejsza wartość CMC. Tym samym wpływa na polepszenie właściwości powierzchniowych badanych związków. Dodatkowo w środowisku elektrolitu odnotowano znaczny wzrost konduktywności analizowanej cieczy jonowej.

Obecnie mocznik wykorzystywany jest coraz częściej w badaniach dotyczących struktury ciekłej wody. Przede wszystkim uwagę skupia jego zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody oraz niewielki jego wpływ na polarność wody. W celu dokładniejszego zbadania jego właściwości do wodnych roztworów cieczy jonowych wprowadzono dodatek 1 M mocznika, po czym wykreślono zależności konduktywności [C10,C1,N][MCPA] od logarytmów ze stężeń związku w środowisku wodnym. Otrzymane dane porównano z tymi samymi zależnościami uzyskanymi dla powyższych cieczy w medium bez dodatku elektrolitu (rys. 6). W tabeli 5 zestawiono również wartości CMC uzyskane dla analizowanej cieczy w środowisku mocznika.



Rysunek 6. Zależność konduktywności κ od logarytmu ze stężenia $\log C$ dla [C10,N][MCPA]

W tabeli 5 przedstawiono zestawienie uzyskanych wartości CMC.

Tabela 5 Porównanie wartości CMC w środowisku wody i mocznika

CIECZ JONOWA	CMC H_2O [mol/dm ³]	CMC $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [mol/dm ³]
[C10,N][MCPA]	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$

Porównując uzyskane wartości CMC dla [C10,C1,N][MCPA] (tab. 5) w dwóch różnych środowiskach można stwierdzić, iż dodatek mocznika podwyższa wartość krytycznego stężenia micelizacji. Powyższy fakt potwierdzić można danymi literaturowymi [Prochaska i in. (2009), Syguda i in. 2016)] bowiem wpływ dodatku mocznika na wartość CMC wodnych roztworów kationowych surfaktantów m.in. bromku dodecylotrimetyloamoniowego jest znaczny i wraz ze wzrostem stężenia mocznika wzrasta wartość krytycznego stężenia micelowania.

Otrzymana wartość CMC jest równoznaczna z najniższym stężeniem przy którym zaczynają tworzyć się micelle. Wzrost wartości CMC powoduje, że micelle zaczynają się tworzyć przy wyższych stężeniach badanych cieczy, co posiada negatywny wpływ na proces agregacji.

4. Wnioski

- Metoda konduktometryczna umożliwia wyznaczenie wartości krytycznego stężenia micelizacji cieczy jonowych.
- We wszystkich badanych przypadkach w środowisku wodnym przewodność cieczy jonowych maleje wraz z kolejnymi rozcieńczeniami, co jest spowodowane różnym stopniem jonizacji cieczy jonowych poniżej i powyżej CMC.
- Struktura chemiczna cieczy jonowej, w tym: długość łańcucha alkilowego w kationie oraz natura anionu wpływają na wartość CMC.
- Dodatek elektrolitu we wszystkich badanych przypadkach powoduje obniżenie wartości CMC oraz zwiększenie konduktywności cieczy jonowych.
- Wzrost stężenia elektrolitu powoduje obniżenie wartości CMC badanych cieczy jonowych.
- Struktura elektrolitu, w tym: rodzaj kationu i anionu wpływa na wartość CMC.
- Rodzaj zastosowanego elektrolitu limituje ruchliwość jonów w roztworze.
- Dodatek mocznika powoduje wzrost krytycznego stężenia micelizacji.

Bibliografia

1. [1] Cojocar O.A., Shamshina J.L., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers R.D. (2013). Ionic liquid forms of the herbicide dicamba within creased efficacy and reduced volatility, *Green Chemistry*, 15, s. 2110-2120.
2. [2] Domańska U., Lukoshko E.V. (2014). Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-butyl-1-methylmorpholinium tricyanomethanide, *The Journal of Chemical Thermodynamic* 68, s.53.

3. [3] Niemczak M., Rzemieniecki T., Sobiech Ł., Skrzypczak G., Praczyk T., Pernak J. (2019). Influence of the alkyl chain length on the physicochemical properties and biological activity in a homologous series of dichlorprop-based herbicidal ionic liquids, *Journal Molecular Liquids* 276, s. 431-440.
4. [4] Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., K. Marcinkowska K., Praczyk T. (2016). Betaine and Carnitine Derivatives as Herbicidal Ionic Liquids, *Chemistry- A European Journal*, 22, s. 1-11.
5. [5] Prochaska K., Bielska M., Dopierała K. (2009). Membrany Teoria i praktyka, zeszyt III, *Wykłady monograficzne i specjalistyczne pt. Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej*, Toruń.
6. [6] Syguda A., Marcinkowska K., Materna K. (2016). Pyrrolidinium herbicidal ionic liquids. *RSC Advances*, 6, s. 63136-63142.

12. GRZYBY WIELKOOWOCNIKOWE ZASIEDLAJĄCE DREWNO LIŚCIASTE I IGLASTE NA TERENIE NADLEŚNICTWA LIDZBARK

Alicja Ciesielska¹, Mikołaj Ciesielski², Dominika Rozmus¹

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Wydział Biologii i Biotechnologii¹, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa²

Michała Oczapowskiego 1A¹, Michała Oczapowskiego 8², 10-719 Olsztyn

Email: aliciesie@gmail.com, mikiciesielski@interia.pl, dominica.rozmus@gmail.com

1. Wstęp

W cyklu przepływu energii i obiegu materii w ekosystemach leśnych istotną rolę odgrywa zasób martwego drewna, które jest naturalnym, niezbędnym do utrzymania równowagi ekosystemu składnikiem [Ulyshen, 2018]. Martwe drewno występuje w drzewostanie w różnych formach: obumarłych gałęzi, konarów zrosniętych z żywymi pniami, leżących kłód, butwiejących szczątków. Z każdą z tych form występowania martwego drewna wiąże się bytowanie kilkudziesięciu, a nawet kilkuset różnych gatunków organizmów [Macek i in. 2017]. Najpowszechniejsze z nich to gatunki saproksyliczne, które bezwzględnie potrzebują martwego drewna do życia [Stokland, Siitonen, Jonsson, 2012]. W literaturze można znaleźć wiele badań dotyczących silnej zależności między występowaniem gatunków saproksylicznych a określonymi rodzajami martwego drewna [Harmon i in. 1986; Jonsson i in. 2005; Purahong i in. 2018; Stokland i in. 2012]. Martwe drewno stanowi schronienie, miejsce bytowania, a także zdobywania pokarmu dla wielu gatunków ptaków, ssaków, owadów, porostów, bakterii oraz grzybów [Doerfler, Gossnerab, Müller, Seibold, Weisser, 2018].

Grzyby są gatunkami, które cechuje duża bioróżnorodność. Możemy je odnaleźć w większości środowisk, są one źródłem chorób w drzewostanie, ale również pożytecznymi saprotrofami [Ważny i Kurpik, 2005]. Grzyby zasiedlające drewno wydzielają oksydoreduktazy i hydrolazy (enzymy rozkładające drewno), które mineralizują lub rozkładają większość polimerów ściany komórkowej roślin na proste związki dostępne dla innych organizmów [Purahong i in. 2016]. Ze względu na ich wpływ na rozkładanie tkanek drzewnych można je podzielić na gatunki powodujące rozkład: brunatny, biały jednolity, biały niejednolity oraz szary [Sierota i Szczepkowski, 2014]. Grzyby, które zidentyfikowano podczas badań opisanych w niniejszej pracy, powodują rozkład biały jednolity oraz brunatny.

Rozkład biały powodują grzyby zaklasyfikowane do gromady *Basidiomycota*. Ich aktywność obserwuje się w pierwszych etapach powstawania zgnilizny typu białego. Za biały kolor zgnilizny odpowiedzialna jest pozostająca w drewnie celuloza [Solon, 2002]. Rozkład brunatny charakteryzuje się tym, że drewno przyjmuje brunatną barwę i jest spękaną na małe, kwadratowe fragmenty. Ten rodzaj rozkładu powodowany jest przez *Basidiomycetes*, które odpowiadają za rozkład hemicelulozy i celulozy ściany komórkowej, bez rozkładu ligniny. W rozkładzie brunatnym celuloza ulega depolimeryzacji znacznie szybciej niż produkty tego rozpadu mogą być metabolizowane. Lignina jest modyfikowana przez demetylację, a w rozkładającym się drewnie produkty jej rozkładu ulegają akumulacji [Käärik, 2012].

Niniejsze badania miały na celu określenie struktury jakościowej i ilościowej zbiorowiska grzybów wielkoowocnikowych zasiedlających martwe drewno liściaste i iglaste na terenie Nadleśnictwa Lidzbark z uwzględnieniem typu siedliska, sposobu zagospodarowania oraz terminu diagnostyki makroskopowej grzybów, a także porównanie uzyskanych danych przy wykorzystaniu trzech różnych metod oceny.

2. Materiał i metody

Opis Nadleśnictwa Lidzbark

Nadleśnictwo Lidzbark znajduje się w województwie warmińsko-mazurskim. Składa się z dwóch obrębów – Kostkowo i Konopaty. Lasy nadleśnictwa położone są na powierzchni trzech krain przyrodniczo-leśnych: Bałtyckiej, Wielkopolsko-Pomorskiej oraz Mazowiecko-Podlaskiej.

Na terenie nadleśnictwa występują 4 obszary Natura 2000, 2 parki krajobrazowe i 2 parki leśne, 4 rezerваты przyrody: rezerwat leśny Klonowo, rezerwat leśny Jar Brynicy, rezerwat krajobrazowy Ostrów Tarczyński i rezerwat Piekiełko.

Nadleśnictwo sprawuje kontrolę nad lasami o powierzchni 25 634,82ha. Największy udział w powierzchni nadleśnictwa zajmują drzewostany bonitacji I i IA (79%). Gatunkiem dominującym jest sosna zajmująca aż 87,15% powierzchni, a następnie brzoza (3,98%) oraz dąb (3,17%). Największy udział w drzewostanach mają gatunki iglaste (88,9%), natomiast gatunki liściaste stanowią jedynie 11,1% wszystkich drzew. Miąższość lasów ustaloną na podstawie udziału gatunków panujących wyliczono na 673 071m³. Przyrost bieżący roczny miąższości lasów nadleśnictwa na 1ha w klasach i podklasach sięga 267m³/ha [24].

Metodyka badań

W badaniach ilości i rozmieszczenia grzybów zasiedlających martwe drewno na siedliskach lasu mieszanego świeżego i lasu świeżego zastosowano trzy metody:

- Transektów - o łącznej długości 100m, załamanych w dwóch miejscach w kształt litery „Z”, o szerokości 2,5m, o łącznej powierzchni 250m² (w trzech powtórzeniach)
- Powierzchni kołowych - o promieniu 10m, powierzchni 314 m² (w trzech powtórzeniach)
- Powierzchni kwadratowych - o boku długości 15m, o łącznej powierzchni 225 m² (w trzech powtórzeniach)

Badania odbyły się w dwóch terminach:

- wiosennym – na przełomie kwietnia i maja
- jesiennym – we wrześniu

Badania wykonano na czterech powierzchniach - w lesie gospodarczym na siedlisku lasu mieszanego świeżego i lasu świeżego, a także w rezerwacie na siedlisku lasu mieszanego świeżego i lasu świeżego na terenie Leśnictwa Słup w obrębie Kostkowo (tab. 1).

Tabela 1. Opis powierzchni, na których były prowadzone badania

	Las gospodarczy - oddział 253a	Las gospodarczy - oddział 232k	Rezerwat oddział 233n	Rezerwat oddział 233f
Siedlisko	Las mieszany świeży	Las świeży	Las świeży	Las mieszany świeży
Drzewostan	Sosnowy w wieku 105 lat z pojedynczo występującym bukiem, dębem i świerkiem	Grabowy w wieku 95 lat z domieszką sosny, lipy, osiki, nielicznie występującym dębem, brzozą i świerkiem	Sosnowy w wieku 120 lat z nielicznie występującym grabem, świerkiem, dębem, brzozą, lipą oraz olszą	Sosnowy w wieku 90 lat z nielicznie występującym dębem, świerkiem i grabem
Funkcja lasu	Las gospodarczy	Las gospodarczy	Rezerwat czynny	Rezerwat czynny
Typ gleby	Płowa brunatna	Rdzawa brunatna	Rdzawa brunatna	Rdzawa brunatna
Powierzchnia	5,66ha	3,81ha	1,90ha	6,49ha
Stopień degradacji	Zniekształcony	Naturalny	Naturalny	Naturalny
Pokrywa	Zielna	Zielna	Zielna	Zielna
Zadrzewienie	1,1	0,6	0,9	1

Wyniki badań poddano analizie statystycznej z zastosowaniem testu Tukey'a i Mantela na poziomie istotności 0,05 oraz oszacowano wartości wskaźników siedliskowych: Simpsona [Simpson, 1949], Shannona [Shannon i Weaver, 1963], Pielou [Pielou, 1966].

3. Wyniki i dyskusja

W 2019 roku na przełomie kwietnia i maja oraz we wrześniu przeprowadzono makroskopową ocenę różnorodności grzybów wielkoowocnikowych zasiedlających drewno liściaste i iglaste w Nadleśnictwie Lidzbark. Podczas badań uwzględniono: typ drzewostanu i jego zagospodarowanie (rezerwat oraz las gospodarczy), typ siedliskowy lasu (las mieszany świeży i las świeży) oraz trzy różne metody badań.

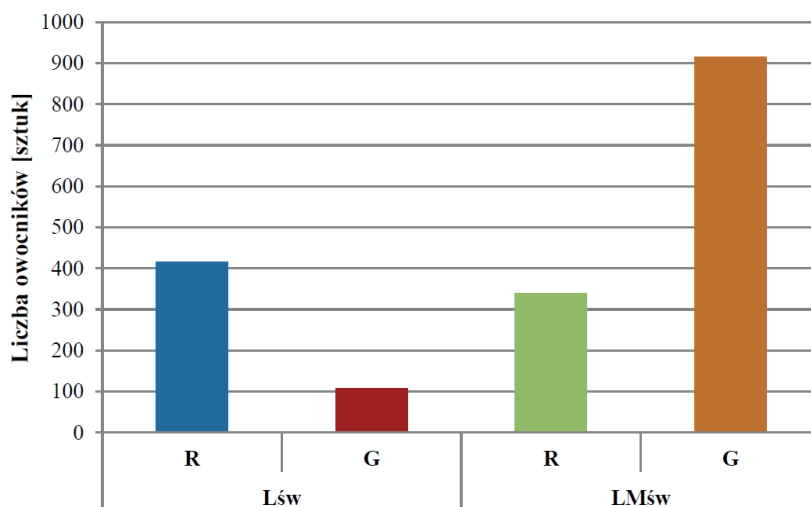
Na monitorowanych powierzchniach stwierdzono występowanie 31 gatunków o łącznej liczbie 1780 owocników (*tab. 2*). Jak podaje literatura w drzewostanach na terenie Polski znajduje się niemal 9 tys. gatunków grzybów. Wyniki opisane w niniejszej pracy wskazują, że zidentyfikowano tylko 0,34% ogólnej puli znanych w ekosystemach leśnych grzybów [Grzywacz, Piętka, Szczepkowski, 2016]. Należy mieć na uwadze, że diagnostyka prowadzona podczas obserwacji terenowych obejmowała metody klasyczne i dotyczyła jedynie grzybów wielkoowocnikowych. Grzywacz i in. [2016] określa potencjalną liczebność grzybów wielkoowocnikowych na 4500 do 5000 gatunków. W tym ujęciu uzyskana frekwencja grzybów występujących na badanych siedliskach i sposobów zagospodarowania drzewostanów wynosi mniej niż 1% poznanej puli *Macromycetes*.

Tabela 2. Udział oznaczonych gatunków grzybów (liczba owocników) z rozróżnieniem na sposób zagospodarowania, typ siedliskowy lasu oraz metodę badania (O – metoda kołowa, I – metoda transektu, – metoda kwadratu.)

Gatunek	Rezerwat						Las gospodarczy						Suma
	Lśw			LMśw			Lśw			LMśw			
	O	I	□	O	I	□	O	I	□	O	I	□	
<i>Artomyces pyxidatus</i> (Pers.) Jülich					10								10
<i>Auricularia auricula-judae</i> sensu Cranwell			15								9		24
<i>B. adusta</i> (Willd.) P. Karst.				32									32
<i>Calocera viscosa</i> (Pers.) Fr.			3								5		8
<i>Ceritoporus squamosus</i> (Huds.) Quél.		3											3
<i>Crepidotus variabilis</i> (Pers.) P. Kumm.										1			1
<i>D. quercina</i> (L.) Pers.					21		3				3		27
<i>Daedaleopsis confragosa</i> (Bolton) J. Schröt.							1	1	11	1	4		18
<i>Elaphocordyceps ophioglossoides</i> (J.F. Gmel.) G.H. Sung, J.M. Sung & Spatafora				32								22	54
<i>F. hepatica</i> (Schaeff.) With.							2		7				9
<i>F. fomentarius</i> (L.) Fr.	144	131	15	13	10	14		4		1		6	338
<i>Fomitiporia punctata</i> (P. Karst.) Murrill			1						1	3		2	7
<i>Fomitiporia robusta</i> (P. Karst.) Fiasson & Niemelä		6		2									8
<i>F. betulina</i> (Bull.) B.K. Cui, M.L. Han & Y.C. Dai	6				6		6		3				21
<i>Fomitopsis pinicola</i> (Sw.) P. Karst.	1		3	2	16	42	5	6	3	1			79
<i>G. applanatum</i> (Pers.) Pat.	20	10		1	12	12			1	1	4		61
<i>Hymenochaete tabacina</i> (Sowerby) Lév.										86			86
<i>Lycogala epidendrum</i> (J.C. Buxb. ex L.) Fr.											8		8
<i>Lycoperdon perlatum</i> Pers.	1						10					4	15
<i>Mycena strobilicola</i> J. Favre & Kühner				6	41								47
<i>Phellinus igniarius</i> (L.) Quél.					1								1
<i>Pleurotus ostreatus</i> sensu Cooke						13			1			1	15
<i>Pluteus cervinus</i> (Schaeff.) P. Kumm.	1		1				1						3
<i>Pycnoporus cinnabarinus</i> (Jacq.) P. Karst.					1								1
<i>S. commune</i> Fr.								4					4
<i>Stereum rugosum</i> Pers.			10										10
<i>Stereum subtomentosum</i> Pouzar	17			17	9		24				6	6	79
<i>Trametes hirsuta</i> (Wulfen) Lloyd								11			1		12
<i>Trametes suaveolens</i> (L.) Fr.									7				7
<i>T. versicolor</i> (L.) Lloyd								7					7
<i>T. fuscoviolaceum</i> (Ehrenb.) Ryvarden			28	27							730		785
Łącznie	190	150	76	132	106	102	48	36	24	104	767	45	1780
	416			340			108			916			
	756						1024						

W lesie mieszanym świeżym zaobserwowano 1256 owocników: wiosną 922, natomiast jesienią 334. W lesie świeżym odnotowano 524 owocniki: w terminie wiosennym 115, a w terminie jesiennym 409. Wiosenny termin badań pozwolił odnotować 15 gatunków grzybów, natomiast jesienny 29 (wyk. 1). Bartnik, Wilczek, Szczybyło [2015] w swoich badaniach rozpoznali 90 gatunków grzybów, co jest trzykrotnie większą liczbą niż liczba gatunków zidentyfikowanych w niniejszej pracy. Na większości obszarów badanych najliczniejszym gatunkiem grzyba występującym w Leśnictwie Nasiczne było *Stereum hirsutum* oraz *F. fomentarius*, natomiast w Leśnictwie Słup najczęściej występującym gatunkiem okazał się *Trichaptum fuscoviolaceum*. Piętka, Sotnik, Damszel, Sierota [2018], prowadząc badania nad martwym drewnem w lesie gospodarczym i w rezerwacie, rozpoznali

32 gatunki grzybów na martwym drewnie, co stanowiło wynik zbliżony do wyników opisanych w niniejszej pracy.



Wykres 1. Porównanie liczby osobników zasiedlających martwe drewno w lesie świeżym i lesie mieszanym świeżym z uwzględnieniem sposobu zagospodarowania (R – rezerwat, G – las gospodarczy)

W rezerwacie w okresie wiosennym stwierdzono występowanie 143 owocników, natomiast w jesiennym 613. W lesie gospodarczym w terminie wiosennym zaobserwowano 894 owocniki, a w terminie jesiennym 130.

Wzrost liczby owocników na siedlisku lasu mieszanego świeżego z gospodarczym wykorzystaniem drzewostanu widoczny na wyk. 1. jest wynikiem skupiskowego występowania owocników zaledwie jednego taksonu – *T. fuscoviolaceum* (zdj.1).



Zdjęcie 1. *T. fuscoviolaceum* (fot. M. Ciesielski)

Ilościowe zróżnicowanie zaobserwowanych gatunków pozwoliło na podział ich na następujące grupy dominacji: eudominanci (>10%), dominanci (5,1-10%), subdominanci (2,1-5%), recendenci (1,1-2%) oraz subrecendenci (<1%). Wśród rozpoznanych gatunków można wyróżnić 2 gatunki należące do eudominantów, 6 gatunków należących do subdominantów, 5 gatunków należących do recendentów, oraz 17 gatunków subrecendentów.

Wśród zidentyfikowanych owocników nie zaobserwowano gatunków należących do dominantów. Może to sugerować brak występowania gatunków stałych, które są odpowiedzialne za stabilność biocenozy [Tischler, 1949 za Trojan, 1980].

Najbardziej licznym w grupie eudominantów był gatunek *T. fuscoviolaceum*, który stanowił 44,10% wszystkich zidentyfikowanych owocników. Tischler [1949] sklasyfikował ten gatunek jako absolutnie stały, natomiast różnorodność wyrażona jako frekwencja jednego taksonu zubożyła równomierność siedliska z powodu skupiskowego występowania tego gatunku (tab. 3.).

Tabela 3. Wartości wskaźników siedliskowych - wiosna (O – metoda kołowa, I – metoda transektu, – metoda kwadratu)

Sposób gospodarowania	Rezerwat						Las gospodarczy					
Siedlisko	Lśw.			LMśw.			Lśw.			LMśw.		
Metoda	O	I	□	O	I	□	O	I	□	O	I	□
Bogactwo gatunkowe	1,00	1,00	2,00	2,00	3,00	2,00	3,00	3,00	2,00	5,00	3,00	4,00
Wskaźnik Simpsona	1,00	1,00	0,30	0,83	0,37	0,64	1,13	0,58	0,69	1,83	1,98	0,42
Wskaźnik Shannona	0,00	0,00	1,26	0,30	1,04	0,55	0,76	1,06	0,56	0,24	0,04	1,32
Wskaźnik Pielou	0,00	0,00	1,82	0,44	0,94	0,80	0,69	0,96	0,81	0,15	0,03	0,95

T. fuscoviolaceum jest gatunkiem odpowiedzialnym za infekcję głównie drewna iglastego (przeważnie sosny). Niszczyk ząbkowaty (lub palczak fioletowy) występuje zwykle na drzewach zamierających, ale także na martwym drewnie, leżaninie oraz gałęziach. Jego owocniki są w stanie przetrwać rok. Występują one w postaci kilkucentymetrowej, płasko przyrośniętej narośli. Owocniki posiadają kolczasty, fioletowobrazowy hymenofor, którego barwa zmienia się po wysuszeniu na płowobrazową [Krajewski i Witomski, 2003].

Do grupy eudominantów zalicza się również *F. fomentarius*, który stanowił 18,99% rozpoznanych owocników. Hubiak pospolity, nazywany potocznie hubą pospolitą, występuje głównie w drzewostanach, zazwyczaj zasiedlając żywe oraz martwe drewno bukowe i brzożowe. Jest pasożytem drzew starych, chorych lub przygłuszonych. W Polsce występuje powszechnie na niżu oraz w niższych położeniach górskich. Jest zaliczany do saprotrofów. Odpowiada za powstawanie zgnilizny białej jednolitej bieli i twardzieli. Zakażenia dokonuje zazwyczaj przez rany z podkrzesania lub odłamanych gałęzi [Łakomy i Kwaśna, 2015].

Las mieszany świeży o gospodarczym typie użytkowania badany metodą transektu w terminie jesiennym charakteryzował się najwyższym wskaźnikiem bioróżnorodności, zaś najniższy wskaźnik bioróżnorodności zaobserwowano na terenie rezerwatu lasu świeżego ocenianego tą samą metodą. We wrześniowym terminie obserwacji oba siedliska cechowały się większą stabilnością biocenozy w porównaniu z terminem wiosennym. Ciekawym wynikiem w analizie cech siedliskowych jest większe podobieństwo wartości wskaźnika Shannona w lesie gospodarczym w stosunku do rezerwatu. Zarówno w lesie gospodarczym, jak i w rezerwacie, podczas oceny jesiennej, najwyższe wartości równomierności uzyskano w siedlisku lasu mieszanego świeżego badanego metodą kwadratów (tab. 4).

Tabela 4. Wartości wskaźników siedliskowych - jesień (O – metoda kołowa, I – metoda transektu, – metoda kwadratu)

sposób gospodarowania	Rezerwat						Las gospodarczy					
siedlisko	Lśw.			LMśw.			Lśw.			LMśw.		
metoda	O	I	□	O	I	□	O	I	□	O	I	□
Bogactwo gatunkowe	7	4	5	8	9	5	4	6	6	4	6	3
Wskaźnik Simpsona	0,59	0,75	0,69	0,21	0,28	0,29	0,48	0,24	0,28	0,54	0,20	0,62
Wskaźnik Shannona	0,42	0,27	0,32	0,62	0,57	0,67	0,53	0,63	0,64	0,48	0,63	0,46
Wskaźnik Pielou	0,22	0,19	0,20	0,30	0,26	0,41	0,38	0,35	0,36	0,34	0,35	0,42

Na podstawie aktywności enzymatycznej zidentyfikowanych grzybów można je sklasyfikować na grzyby skutkujące rozkładem białym oraz brunatnym drewna. Biały rozkład drewna, był powodowany aż przez 17 gatunków grzybów, natomiast rozkład brunatny był powodowany przez 4 gatunki. W lesie świeżym, biały rozkład drewna był powodowany przez 13 gatunków grzybów, natomiast brunatny rozkład przez 4 gatunki. W lesie mieszanym świeżym biały rozkład był powodowany również przez 13 gatunków, a rozkład brunatny przez 3 gatunki. Przeważającym rodzajem rozkładu pod względem ilości owocników był rozkład biały zarówno w lesie świeżym (406), jak i w lesie mieszanym świeżym (914). Rozkład brunatny powodowany był przez znacznie mniejszą liczbę gatunków grzybów - w lesie świeżym 45, natomiast w lesie mieszanym świeżym 91 (tab. 5).

Tabela 5. Liczba gatunków oraz owocników w zależności od typu siedliskowego lasu i rodzaju rozkładu drewna

Rozkład	Las świeży		Las mieszaný świeży	
	Liczba gatunków	Liczba owocników	Liczba gatunków	Liczba owocników
Biały	13	406	13	914
Brunatny	4	45	3	91

Najbardziej wydajną metodą pod względem liczebności owocników okazała się metoda transektu (1059), metoda kołowa wykazała obecność 474 owocników, natomiast metoda kwadratu 247.

W terminie wiosennym najbardziej wydajną metodą okazała się metoda transektu, która umożliwiła oznaczenie 786 owocników. Metoda kołowa wykazała obecność 139 owocników, a najmniej skuteczną metodą była metoda kwadratu, która pozwoliła na oznaczenie 112 owocników (tab. 6). W badaniach wrzesniowych najbardziej wydajną metodą była metoda kołowa. Metoda transektu pozwoliła odnotować 273 owocniki, natomiast metoda kwadratu 135. Dostrzegalny trend zmiennej liczby owocników w zależności od doboru metody badawczej nie był istotnym czynnikiem monitoringu grzybów wielkoowocnikowych.

Tabela 6. Porównanie liczby owocników odnotowanych za pomocą poszczególnych metod badań z uwzględnieniem terminu badania

Termin	Kolówka	Transekt	Kwadrat
Wiosna	139	786	112
Jesień	335	273	135

Analiza statystyczna przy pomocy testu Mantela pokazała brak istotnych korelacji między wybranymi metodami badań z uwzględnieniem pór roku oraz sposobu zagospodarowania drzewostanu, ponieważ korelacja $-r(AB)$ wynosiła 0,080, a wartość poziomu istotności (0,05) była wyższa.

Dwuczynnikowa analiza zmienności czynników: siedliska - Lśw/LMśw oraz sposobu zagospodarowania drzewostanu - rezerwat/las gospodarczy wykazała, że istotnym czynnikiem na poziomie istotności 0,05 był sposób zagospodarowania drzewostanu (*tab. 7*).

Tabela 7. Analiza statystyczna (test Tukey'a $p=0,05$) uwzględniające zmienne: siedlisko, sposób gospodarowania

Rodzaj zmienności	Suma kwadratów	l.s.s.	Średni kwadrat	F obl.	F tabelaryczne dla:		Istotność $\alpha=0,05$
					$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	
Bloki	10,125	1					
Czynnik A	1,125	1	1,125	0,12	10,13	34,12	nie
Czynnik B	153,125	1	153,125	16,78	10,13	34,12	tak
Interakcja A x B	36,125	1	36,125	3,96	10,13	34,12	nie
Błąd	27,375	3	9,125	% średniej: 23,9			
Całkowita	227,875	7					

NIR (test Tukey'a): A= **n.i.** B= **6,798**
 B/A= **n.i.** A/B= **n.i.**

Pokazuje to niski poziom urozmaicenia siedlisk na wytypowanych obszarach. Stwierdzono również znaczne różnice w ukształtowaniu terenu na badanych powierzchniach – występowały tam zarówno płaskie obszary, jak również doliny rzeki czy stoki o znacznej pochyłości, co mogło w istotny sposób wpłynąć na wyniki obserwacji.

Istotną różnicę dla terminu prowadzonych obserwacji uzyskano względem analizy sposobu gospodarowania (*tab. 8*). Nie uzyskano jednak korelacji między tymi wartościami, co pokrywa się z analizą wykonaną testem Mantela.

Tabela 8. Analiza statystyczna (test Tukey'a $p=0,05$) uwzględniająca zmienne: sposób zagospodarowania, pora obserwacji

Rodzaj zmienności	Suma kwadratów	l.s.s.	Średni kwadrat	F obl.	F tabelaryczne dla:		Istotność a=0,05
					a=0,05	a=0,01	
Bloki	2,667	2					
Czynnik A	0,750	1	0,750	0,14	5,99	13,75	nie
Czynnik B	102,083	1	102,083	19,55	5,99	13,75	tak
Interakcja A x B	24,083	1	24,083	4,61	5,99	13,75	nie
Błąd	31,333	6	5,222	% średniej:		27,2	
Całkowita	160,917	11					
NIR (test Tukey'a):							
	A=	n.i.	B=	3,229			
	B/A=	n.i.	A/B=	n.i.			

Należy podkreślić, że las mieszany świeży był bardziej zróżnicowany jakościowo niż siedlisko lasu świeżego. Niewiele większą różnorodność gatunkową zauważono na obszarze lasu gospodarczego w porównaniu z rezerwatem, zaś jesienią zaobserwowano więcej gatunków niż wiosną. Mimo to liczba owocników wiosną była wyższa i stanowiła aż 58,25% ogólnej liczby oznaczonych owocników. Taki trend rozkładu struktury ilościowej i jakościowej tworzył jeden gatunek - *T. fuscoviolaceum*, który w dużej ilości odnotowano wiosną w lesie gospodarczym z wykorzystaniem metody transektu. Wysoka różnorodność (wskaźnik Simpsona) korelowała ze wskaźnikiem Pielou, gdzie najniższa równomierność wynikała właśnie z udziału tych owocników. Częstotliwość występowania tego taksonu stanowiła ponad 70% wszystkich uzyskanych wiosną owocników. Analiza klas dominacji klasyfikowała ten gatunek w kategorii eudominantów i absolutnie stałych, drugim w tym zbiorowisku był *F. fomentarius*. Reszta taksonów (29) wystąpiła w udziale niższym niż 5% ogólnej liczby gatunków, dlatego też można uznać je za przypadkowe. Las świeży badany wiosną metodą kwadratów charakteryzował się największym bogactwem gatunkowym oraz najwyższą równomiernością, zaś najniższe wartości wskaźników uzyskano w siedlisku lasu mieszanego świeżego badanego wiosną metodą transektów.

4. Wnioski

Po przeprowadzeniu obserwacji terenowych trzema metodami (transekt, koło, kwadrat) oraz analizie otrzymanych wyników struktury ilościowej i jakościowej *Macromycetes* zasiedlających drewno liściaste i iglaste dwóch siedlisk (lasu mieszanego świeżego i lasu świeżego) lasu gospodarczego oraz rezerwatu sformułowano następujące wnioski:

- Siedlisko lasu świeżego było mniej zróżnicowane niż siedlisko lasu mieszanego świeżego.
- Las gospodarczy zasiedlało nieznacznie wyższe bogactwo gatunkowe niż rezerwat.
- Pod względem struktury ilościowej *Macromycetes*, las gospodarczy był bardziej zróżnicowany niż rezerwat.
- Wiosną zaobserwowano więcej owocników niż jesienią jednak jesienią zaobserwowano wyższą różnorodność na poziomie gatunkowym.

- Na rozkład struktury ilościowej i jakościowej istotny wpływ miało masowe występowanie gatunku *T. fuscoviolaceum* (jako eudominant), który stanowił ponad 70% wszystkich zidentyfikowanych owocników w terminie wiosennym.
- *F. fomentarius* był eudominantem w obu badanych siedliskach obszarów objętych prawną ochroną.
- Udział pozostałych taksonów w ogólnej liczbie gatunków był na poziomie niższym niż 5%.
- Najbardziej wydajną spośród metod stosowanych podczas badań okazała się metoda transektu, która umożliwiła zidentyfikowanie niemal 60% wszystkich owocników.
- Najmniej wydajną spośród stosowanych metod była metoda kwadratu, która pozwoliła na zidentyfikowanie jedynie 13,9% owocników.

Bibliografia:

1. Bartnik C., Wilczek A.M., Szczybyło M. 2015. Grzyby wielkoowocnikowe w lesie gospodarczym i chronionym. *Studia i Materiały CEPL* 17, 44, 3: 44-58.
2. Doerfler I., Gossner M. M., Müller J., Seibold S., Weisser W. W. (2018). Deadwood enrichment combining integrative and segregative conservation elements enhances biodiversity of multiple taxa in managed forests. *Biol. Conserv.* 228: 70-78.
3. Grzywacz A., Piętka J., Szczepkowski A. 2016. Gatunkowa różnorodność terenów leśnych Polski. *Studia i materiały CEPL w Rogowie*. R. 18. Zeszyt 46/1: 48.
4. Harmon M.E., Franklin J.F., Swanson F.J., Sollins P., Gregory S.V., Lattin J.D., Anderson N.H., Cline S.P., Aumen N.G., Sedell J.R., Lienkaemper G.W., Cromack K. Jr., Cummins K. W. (1986). Ecology of coarse woody debris in temperate ecosystems. In *Advances in ecological research* (Vol. 15, pp. 133-302). Academic Press.
5. Jonsson, B. G., Kruys, N., & Ranius, T. (2005). Ecology of species living on dead wood—lessons for dead wood management. *Silva Fennica*, 39(2), 289-309.
6. Käärik A. (2012). Biology of plant litter decomposition. 43-50.
7. Krajewski A., Witomski P. 2003. Ochrona drewna. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
8. Łakomy P., Kwaśna H. 2015. Atlas hub. MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa.
9. Macek M., Wild J., Kopecky M., Cervenka J., Svoboda M., Zenahlikova, J., Brůna J., Fischer A. (2017). Life and death of *Picea abies* after bark-beetle outbreak: Ecological processes driving seedling recruitment. *Ecological Applications*, 27, 156–167.
10. Pielou, E. (1966) Species diversity and pattern diversity in the study of ecological.
11. Piętka S., Sotnik A., Damszel M., Sierota Z. 2018. Coarse woody debris and wood-colonizing fungi differences between a reserve stand and a managed forest in the Taborz region of Poland. *Jor. For. Res.*, 30: 1081-1091.
12. Purahong W., Arnstadt T., Kahl T., Bauhus J., Kellner H., Hofrichter M., Krüger D., Buscot F., Hoppe B. (2016). Are correlations between deadwood fungal community structure, wood physico-chemical properties and lignin-modifying enzymes stable across different geographical regions? *Fungal. Ecol.*, 22: 98–105.
13. Purahong W., Wubet T., Krüger D., Buscot F. (2018). Molecular evidence strongly supports deadwood-inhabiting fungi exhibiting unexpected tree species preferences in temperate forests. *ISME J.*, 12, 289–295.

14. Shannon, C. E. & Weaver, W. (1949, 1963) *The Mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press, Urbana, Chicago, ss. 132.
15. Sierota Z., Szczepkowski A. (2014). Chorób infekcyjnych drzew leśnych. Ośrodek Rozwojowo-Wdrożeniowy Lasów Państwowych w Bedoniu.
16. Simpson, E. H. (1949) Measurement of diversity. *Nature*, 163: 688.
17. Solon J. (2002). Ekologiczna rola martwego drewna w ekosystemach leśnych – dyskusja wybranych zagadnień w świetle literatury, w: Breymeyer A., Degórski M., Roo-Zielińska E., Solon J., Wolski J., *Podstawy trwałego i zrównoważonego zagospodarowania lasów w Leśnych Kompleksach Promocyjnych. Martwe drewno i jego funkcje ekologiczne w lasach zagospodarowanych i rezerwatach wybranych LKP, Sprawozdanie z III etapu*. IBL. Sękocin Las.
18. Stokland, J. N., Siitonen, J., Jonsson, B. G. (2012). *Biodiversity in dead wood*. Cambridge university press.
19. Tischler, W. (1949) *Grundzüge der terrestrischen Tierökologie*. Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, ss. 219.
20. Trojan P., 1980. *Ekologia ogólna*, wyd. IV. PWN, Warszawa, ss. 419.
21. Ulyshen M. D. (Ed.) (2018). *Saproxylic insects: Diversity, ecology and conservation*. Athens: USDA Forest Service.
22. Ważny J., Kurpik W. (2005). Konserwacja drewna zabytkowego w Polsce. *Nauka* 1: 101-121.

Wykaz stron internetowych:

23. <http://www.lidzbark.olsztyn.lasy.gov.pl> (15.11.2019r.)

13. WPLYW SPOSOBU ZAGOSPODAROWANIA SŁOMY PRZEDPŁONU NA PŁONOWANIE PSZENICY OZIMEJ

Małgorzata Moskal

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy

Wydział Rolnictwa i Biotechnologii

Ul. Seminaryjna 5, 85-326 Bydgoszcz

E-mail: malgorzata.moskal@o2.pl

1. Wstęp

Uprawa roślin nieodzownie towarzyszy człowiekowi od tysięcy lat. Jeszcze do niedawna sądzono, że jej początki zaczęły się 12000 lat temu, jednakże według najnowszych doniesień początki ingerencji człowieka w środowisko szacuje się na 23000 lat wstecz. Pszenica jest jedną z najstarszych roślin uprawianych przez człowieka od około 10000 lat. Za kolebkę uprawy pszenicy uważa się Azję. Kluczowe znaczenie w rozwoju uprawy roślin odegrała selekcja naturalne i antropogeniczna oraz mutacje [Prusiński, 2016].

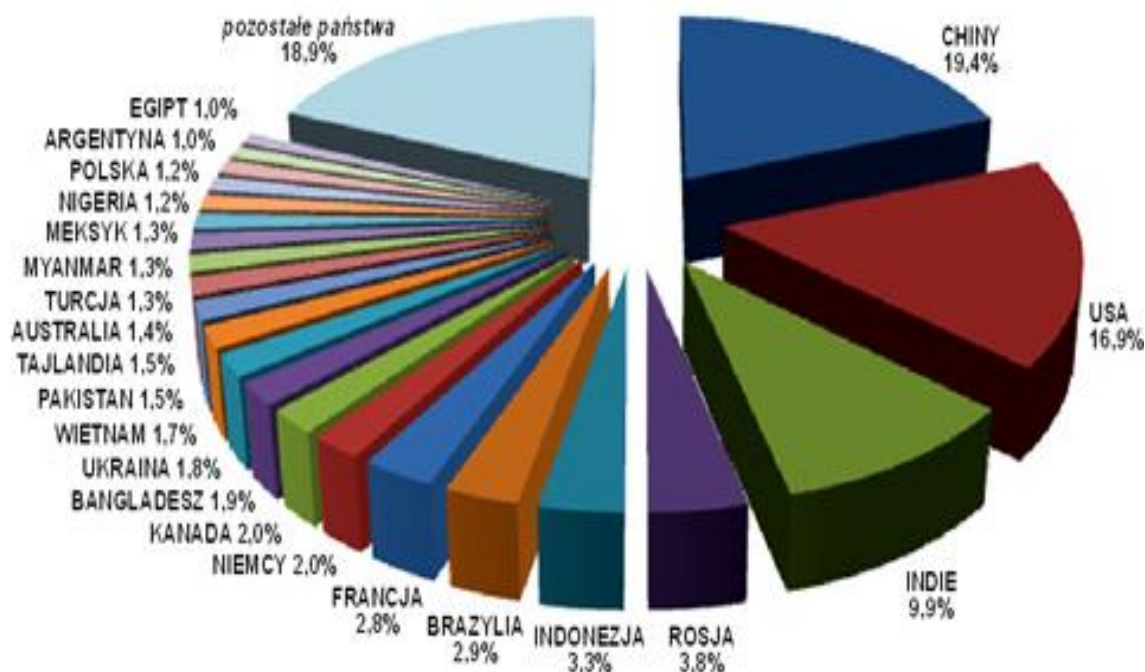
1.1. Znaczenie gospodarcze pszenicy

Na przestrzeni lat znacznym zmianom uległa wielkość plonu pszenicy i arealu przeznaczanego pod jej uprawę. Z danych GUS [2011a] wynika, że zboża stanowią 19,1% produkcji globalnej rolnictwa i 35,5% produkcji roślinnej na świecie.

W latach 1909-1913 na uprawę pszenicy przeznaczano około 8,3% powierzchni gruntów obsiewanych w Polsce - dla porównania uprawa żyta stanowiła wówczas 31%. Plon pszenicy wynosił około 1,24 tony z ha, a żyta 1,12 t z ha. Obecnie pszenica jest najczęściej uprawianym zbożem chlebowym na świecie i stanowi 47% wszystkich upraw. W Polsce uprawa zbóż jest głównym kierunkiem roślinnej produkcji rolniczej. Z danych ARR wynika, że stanowi ona blisko 74% zasiewów. Głównym czynnikiem wpływającym na wzrost powierzchni uprawy pszenicy w strukturze zasiewów są względy finansowe. Czołowym producentem pszenicy na świecie są Chiny, produkujące około 115 mln ton rocznie, a w Europie Rosja, która produkuje 61,7 mln ton w ciągu roku. Dla porównania produkcja ziarna pszenicy w Polsce wynosi 9,8 mln ton (rys. 1), [Gorzela, 2010].



Rysunek 1. Czołowi producenci ziarna pszenicy w 2009 roku



Rysunek 2. Udział państw w światowych zbiorach zbóż w 2009 roku

Pszenica jest zbożem o olbrzymim znaczeniu gospodarczym. Znajduje zastosowanie zarówno w żywieniu zwierząt jak i w produkcji żywności dla ludzi. Podobnie jak większość zbóż, także pszenica wykorzystywana jest w produkcji mąki, która jest składnikiem wielu produktów. Propagowanie przez media i naukowców z dziedziny żywienia racjonalnego odżywiania sprawiło, że niezmielone ziarna pszenicy znaleźć można w wielu produktach tj. np. jogurty, płatki zbożowe, otręby kasze, oleje, syropy itp. Jak podaje Kapusta [2016] ziarno zbóż wykorzystywane jest również na cele energetyczne, w przemyśle farmaceutycznym, piwowarskim oraz w gorzelnictwie.

Z danych GUS [2011b] wynika, że zboża stanowią nieodzowny element polskiego rolnictwa, ponieważ są one uprawiane przez 89,5% gospodarstw rolnych w Polsce i zajmują niemalże 3/4 wszystkich upraw w Polsce GUS [2009].

1.2. Wymagania przedplonowe pszenicy

Odpowiednio dobrany przedplon ma kluczowe znaczenie w plonowaniu. Według Lemańczyka, [2002] niewłaściwy prowadzi w konsekwencji do spadku plonowania wskutek porażenia przez choroby podstawy źdźbła. Ponad 70% udział zbóż w strukturze zasiewów zmusza rolnika do uprawiania ich po sobie. Zbożem, które ma największe wymagania co do przedplonu jest pszenica. Następstwem braku zmianowania jest spadek wielkości i jakości plonu, dochodzący niekiedy do 30%. Tak duża obniżka plonu wpływa w sposób istotny na pogorszenie opłacalności uprawy [Krakowiak, 2016]. Jak podaje Leń [2017] najlepszymi przedplonami dla pszenicy są: kukurydza, rzepak, rośliny motylkowe i okopowe. Ostatecznością jest natomiast uprawa zboża po zbożach. Jak podaje Woźniak [2005] plon ziarna pszenicy uprawianej na stanowisku po ziemniaku i grochu siewnym wynosił od

3,74-3,90 t z ha i był o 25,1-28,2% wyższy od plonu pszenicy wysiewanej po sobie dwukrotnie. W przypadku kłosów również stwierdzono mniejszą ich obsadę - o 36-86 na 1 m² – na stanowisku po sobie w porównaniu ze stanowiskiem po ziemniaku lub grochu. Na stanowisku po pszenicy zmniejszeniu uległy także: masa ziarna z pojedynczego kłosa - o 21,4-29,3%, ilość ziaren w kłosie - o 11,7-22,3%, wyrównanie ziarna o 4,9-6,8% oraz zawartość glutenu o 1,8%, a białka o 0,8%. Te wyniki wskazują, że dobry przedplon może decydować o uzyskaniu wysokiego plonu ziarna o oczekiwanej wartości technologicznej.

Według Sołtysiak [2016], udział zbóż w strukturze zasiewów nie powinien być wyższy niż 60%, a przedplon należy dobrać tak by pozwolił utrzymać odpowiednią strukturę glebową, dobre warunki sanitarne i pozostawiał stanowisko zasobne w składniki pokarmowe. Do najlepszych przedplonów dla pszenicy zaliczyć można: motylkowe wieloletnie, motylkowe z trawami, ziemniak, mieszanki strączkowo-zbożowe uprawiane na zielonkę, burak i bobik. Do najgorszych przedplonów tego gatunku należą natomiast pszenica, jęczmień, pszenżyto i żyto. Według Kotwicy i in. [2013] nawet krótkotrwała uprawa pszenicy w monokulturze prowadzi w konsekwencji do spadku plonowania oraz pogorszenia jakości ziarna. Jak podaje Sołtysiak [2016], Krakowiak [2016], Weber i in. [2003], spadek plonu w wyniku uprawy pszenicy po przedplonach uważanych za złe wynosi 40-50%. Jednakże niekorzystny wpływ nieodpowiedniego przedplonu można ograniczyć poprzez uprawę międzyplonów ścierniskowych, np.: gorczyca, rzepak, facelia, a także mieszanek gorczycy z rzepakiem i facelią [Majchrzak i Skrzypczak 2010, Wojciechowski 2009]. Termin przyorania międzyplonu winien być dobrany tak by zapewnić czas niezbędny na wykonanie przedsięwziętych zabiegów uprawowych. Innymi sposobami na zredukowanie negatywnych skutków złego przedplonu są wybór odmian o mniejszej wrażliwości na choroby podstawy źdźbła, terminowy siew, użycie fungicydów do zwalczania chorób podsuszkowych, a także staranna uprawa roli. Jak podają Sołtysiak [2016] Majchrzak i Skrzypczak [2010] oraz Wojciechowski [2009], by złagodzić niekorzystne oddziaływanie uprawy w monokulturze można zastosować międzyplon. Na podkreślenie zasługuje fakt, że gorczyca biała i rzepak jary ograniczają zgorzel podstawy źdźbła i korzeni. Niestety w gospodarstwach o dużym udziale zbóż w strukturze zasiewów pszenica często uprawiana jest po innych zbożach. Prowadzi to w efekcie do kumulacji w glebie związków fenolowych, nagromadzenie się chwastów, a co za tym idzie pogorszenia warunków fitosanitarnych. Ponadto dochodzi do zmniejszenia ilości substancji organicznej, co wpływa niekorzystnie na pojemność wodną gleby. W przypadku gdy zachodzi konieczność uprawy zbóż po sobie najlepszym przedplonem jest owies (po którym w gospodarstwach ekologicznych stosuje się obornik lub kompost), najgorszym natomiast jęczmień jary oraz żyto i jęczmień ozimy [Weber i in., 2003].

1.3. Znaczenie agrotechniczne słomy oraz sposoby i efekty jej aplikacji

Jednym ze skutków dużego udziału zbóż w strukturze zasiewów Polski, jest produkcja dużych ilości słomy. Według Moskal [2017] bezściełowy system utrzymania zwierząt i wzrost powierzchni uprawy zbóż zmusza rolników do poszukiwania alternatywnych sposobów zagospodarowania słomy. Jednym z takich sposobów jest wykorzystywanie jej na cele nawozowe. Słoma zawiera znaczne ilości substancji organicznej, z której powstaje

próchnica glebowa, podstawowy wskaźnik żyzności gleby [Kobus, 2014]. Jednak korzystny efekt oddziaływania słomy na zawartość próchnicy nie jest widoczny od razu. W przypadku starannego przestrzegania zasad stosowania słomy, efekty produkcyjne jej aplikacji mogą ujawnić się po kilku latach [Moskal 2017]. W gospodarstwach, które nie utrzymują zwierząt a co za tym idzie nie produkują obornika, słomę można więc zastosować jako nawóz organiczny. Jest ona nie tylko źródłem materii organicznej ale również mikro- i makroelementów.

Jak podaje Klimont [2017] na powierzchni jednego hektara po uprawie zbóż ozimych pozostaje przeciętnie około 5 ton słomy. Taka ilość zawiera średnio, 62 kg potasu, 30 kg azotu, od 11-20 kg wapnia, 12 kg fosforu, 7 kg magnezu oraz od 5-8 kg siarki. W porównaniu do innych nawozów organicznych słoma zawiera około 90% suchej masy. Jednak, aby składniki zawarte w słomie mogły zostać w pełni wykorzystane przez roślinę następczą w trakcie jej wzrostu i rozwoju musi być ona w odpowiedni sposób przygotowana. Przed przyoraniem słoma winna być tak rozdrobniona by 75% nie przekraczało długości 10 cm oraz równomiernie rozrzucona po całym polu. W tym celu najlepiej użyć kombajnu z rozdrabniaczem.

Według Moskal [2017], zarówno wysokość ścierniska jak i długość słomy po rozdrobnieniu nie powinna przekraczać 20 cm. Klimont [2017] i Piкуła [2017], twierdzą, że długość słomy po rozdrobnieniu nie powinna być większa niż 8 cm. Słoma po rozdrobnieniu winna być starannie przyorana w tym celu obecnie najczęściej stosuje się kultywator podorywkowy, który podczas jednego przejazdu realizuje zadania zarówno podorywki jak i bronowania.

Według Kobus [2014] w glebie po żniwach zawartość azotu jest bardzo niska co skutkuje biologicznym unieruchomieniem azotu, gdyż stosunek C:N może wówczas wynosić nawet 100:1 (gdzie za optymalny uważa się 10:1). Aby temu zapobiec, należy dostarczyć do gleby azot, dzięki temu rozkład znajdującej się na polu słomy będzie szybszy i bardziej efektywny. Zamiast nawozów mineralnych można zastosować gnojowicę [Kobus, 2014]. Jak podaje Fiedoruk [2009], najlepsze efekty uzyskuje się stosując szybko działające nawozy azotowe w dawce około 40 kg na ha, do których zaliczyć można np. saletrę amonową. W pierwszym roku rośliny wykorzystują z przyoranej słomy około do 25% fosforu, 50% potasu, oraz do 40% azotu. Jak podaje Klimont [2017] odpowiednio rozdrobniona słoma z dodatkiem azotu po przyoraniu rozkłada się około 200 dni.

Pisząc na temat znaczenie agrotechnicznej słomy oraz sposobu i efektów jej aplikacji nie można zapomnieć o omówieniu zastosowania słomy w formie mulczu. Jak podają Blecharczyk i Małecka [2017] oraz Jaskulski 2017 taki sposób zagospodarowania słomy nie tylko wpływa bardzo pozytywnie na glebę ale również zmniejsza znacznie koszt uprawy a także skraca czas który trzeba poświęcić na wykonywanie zabiegów. Ponadto mulczowanie zwiększa ilość materii organicznej w glebie, chroni glebę przed erozją i odparowywaniem wody. Według Blecharczyk i Małeckiej [2017] przy zastosowanie słomy w formie mulczu emisja dwutlenku węgla ze spalin jest niższa aniżeli przy tradycyjnym systemie uprawy. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że uproszczenie uprawy przy poprawnej agrotechnice i w dobrych warunkach glebowych pozwala utrzymać plonowanie na dotychczasowym poziomie.

Ponadto kilkuletnie uproszczenie systemu uprawy prowadzi w konsekwencji do nagromadzenia się N, P i K w wierzchniej warstwie gleby [Leń, 2016]. Dla porównania uprawa tradycyjna wpływa pozytywnie na obsadę chwastów zmniejszając ich ilość. Przy stosowaniu uprawy tradycyjnej wschody roślin są bardziej równomierne i wyrównane. Należy również podkreślić, że uprawa tradycyjna zapobiega tworzeniu się podeszwy płuznej.

Jak podają Jaskulski [2017], Leń [2016] oraz Blecharczyk i Małecka [2017] siew bezpośredni w mulcz ma również wady, do których zaliczyć można przede wszystkim wzrost zachwaszczenia, nierównomierne wschody, wzrost porażenia roślin przez choroby i szkodniki

2. Materiał i metody

2.1. Cel badań

Celem badań było określenie wpływu sposobu zagospodarowania słomy przedplonu na wzrost i plonowanie ozimej formy pszenicy uprawianej w wieloletniej monokulturze.

2.2. Lokalizacja, czynniki i sposoby realizacji

Badania zrealizowano w jednym sezonie wegetacyjnym na podstawie wieloletniego, statycznego, doświadczenia polowego prowadzonego w Katedrze Podstaw Produkcji Roślinnej i Doświadczalnictwa UTP w Bydgoszczy. Materiał doświadczalny stanowiła pszenica ozima uprawiana w warunkach wieloletniej monokultury (od 2011). Badania wykonano w sezonie wegetacyjnym 2015/2016, było to jednoczynnikowe doświadczenie polowe. Obiekty doświadczalne rozmieszczono w czterech powtórzeniach, w układzie losowanych bloków. Badania przeprowadzono w prywatnym gospodarstwie rolnym we wsi Chełmce, gmina Kruszwica. Zlokalizowano je na glebie kompleksu żyniego bardzo dobrego, klasy bonitacyjnej IVa, o średniej zawartości fosforu i potasu a niskiej magnezu oraz o odczynie lekko kwaśnym (pH 6,9).

2.3. Czynniki badawczy i jego poziomy:

Czynnikiem badawczym był: *sposób zagospodarowania słomy*

- a) słoma zebrana + gruber + orka siewna
- b) pozostawiona rozdrobniona słoma + gruber w uprawie późniejszej + orka siewna,
- c) pozostawiona rozdrobniona słoma + N + gruber w uprawie późniejszej + orka siewna,
- d) siew w mulcz z rozdrobnionej słomy z wykorzystaniem agregatu uprawowo-siewnego,
- e) siew bezpośredni w mulcz z rozdrobnionej słomy.

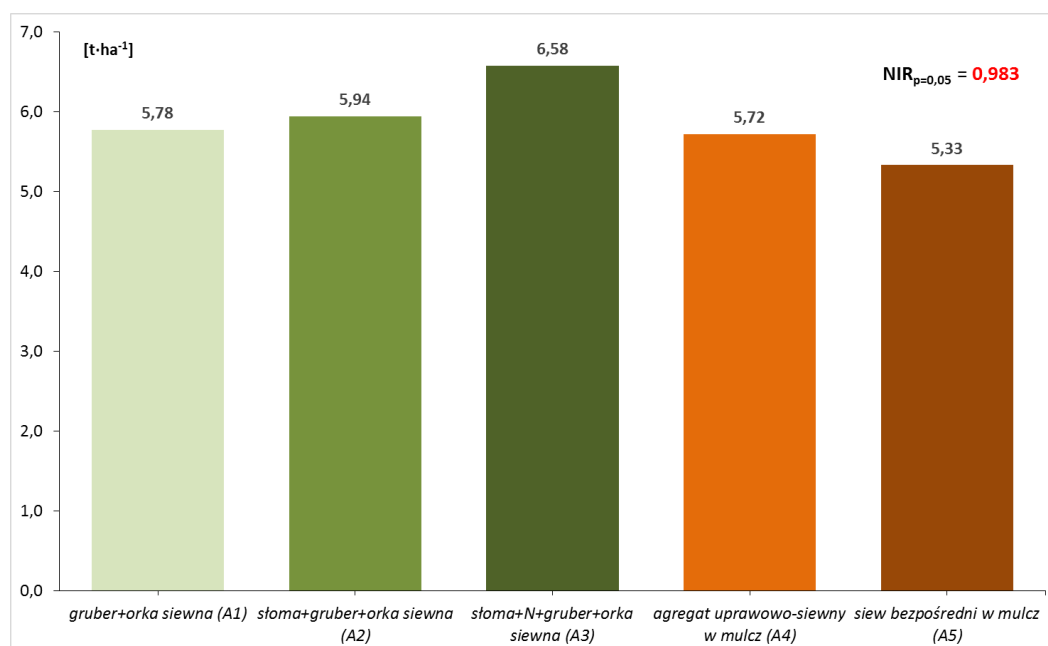
2.4. Statystyczne opracowanie danych

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie przy zastosowaniu jednoczynnikowej analizy wariancji. Istotność różnic między średnimi obiektowymi określono posługując się testem Tukey'a. Do obliczeń wykorzystano pakiet obliczeniowy FR-ANALWAR-5.1. autorstwa profesora F. Rudnickiego.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Plon ziarna pszenicy ozimej

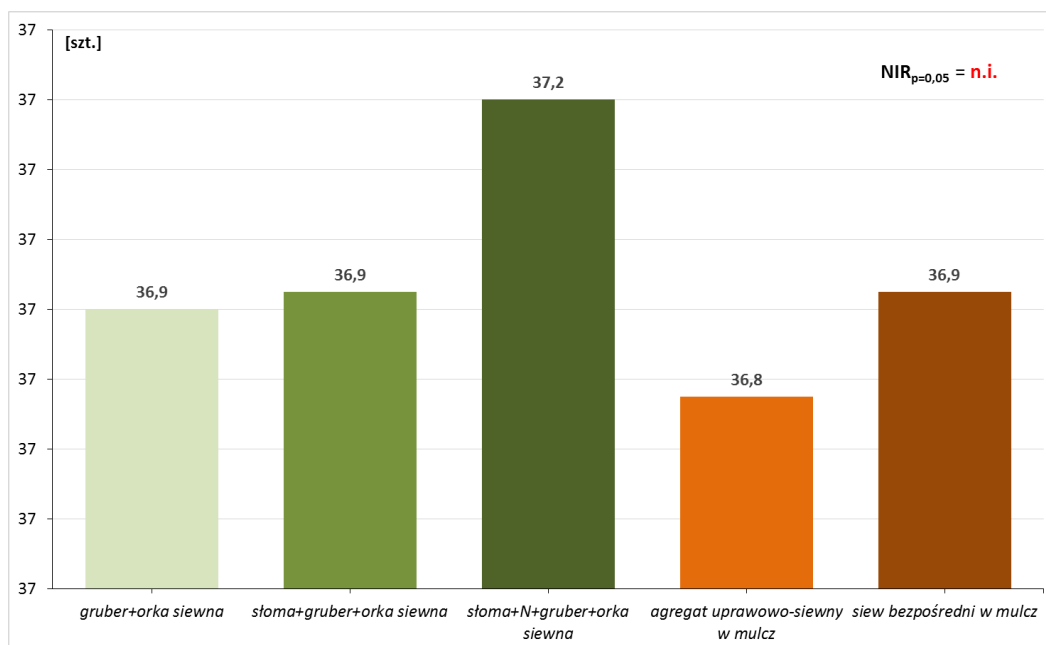
Największy plon pszenicy uprawianej w wieloletniej monokulturze uzyskano aplikując na słomę, przed jej wymieszaniem z glebą w trakcie uprawy późniejszej gruberem, azot mineralny (A3) (rys. 3). Wyniósł on $6,58 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ i był istotnie, o $1,25 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$, większy od plonu ziarna na obiekcie, na którym stosowano siew bezpośredni pszenicy ozimej w mulcz ze słomy (A5). Na pozostałych obiektach (A1, A2, A4) plon ziarna pszenicy wyniósł średnio $5,81 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ i był o 11,7% mniejszy od obiektu plonującego najlepiej (A3) natomiast większy o 9,0% niż na obiekcie z siewem bezpośrednim pszenicy w mulcz (A6).



Rysunek 3. Plon ziarna pszenicy ozimej

Z badań Webera [2011] również wynika, że bezpłuzny system uprawy przyczynia się do mniejszych plonów. Z badań Pabina i in. [2007] wynika z kolei, że siew bezpośredni w mulcz pozytywnie wpływa na właściwości fizyczne gleby zwiększając dostępność wody dla roślin co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia plonów zwłaszcza przy niedoborach opadów. Jak podają Weber [2004] i [Joshi, 2007] zasiewy w mulcz zwiększają ryzyko porażenia chorobami grzybowymi, zatem odmiany przystosowane do uproszczonego systemu uprawy winny charakteryzować się szybkim wzrostem i być konkurencyjne dla chwastów. Według Sekutowskiego [2007] uproszczenie uprawy może powodować spadek plonowania pszenicy ozimej nawet o 30%.

3.2. Liczba ziarniaków w kłosie pszenicy ozimej



Rysunek 4. Liczba ziaren w kłosie (w szt.) pszenicy ozimej, w zależności od sposobu uprawy zagospodarowania słomy przedplonu

Średnia liczebność ziarniaków w kłosie pszenicy ozimej, w doświadczeniu wyniosła 37 szt. (rys. 4). Liczba ziarniaków wahała się od 36,8 szt. na obiekcie, na którym siewu dokonywano agregatem uprawowo-siewnym w mulcz z rozdrobnionej słomy (A3) do 37,2 szt. na obiekcie, na którym w okresie późniejszym mieszano słomę z glebą gruberem po uprzedniej aplikacji $30 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ (A2). Różnica w liczebności ziarniaków między kłosami pszenicy na tych obiektach wyniosła więc 0,4 szt. Zaobserwowane różnice w liczebności ziarniaków w kłosach pszenicy między poszczególnymi obiektami doświadczenia nie zostały jednak potwierdzone statystycznie. Niektórzy autorzy twierdzą, że sposób uprawy roli, którym zagospodarowywana jest słoma nie wpływa na liczbę ziarniaków w kłosie [Małecka i in., 2012]. Z badań Webera [2008] wynika z kolei, że w uprawie płużnej średnia ilość ziaren w kłosie wynosiła 34,16 sztuk i była istotnie wyższa, o 2,95 sztuki, w porównaniu ze średnią osiągniętą w uprawie uproszczonej.

Z przeprowadzonych badań wynika, że poziom czynnika wpłynął w niewielkim stopniu na masę tysiąca ziaren. Podobne wyniki uzyskali Pabin i in. [2007] oraz Biskupski i in. [2009]. Stwierdzili oni, że zarówno rodzaj stosowanego mulczu jak i sposób uprawy różnicowały masę 1000 ziaren nieznacznie. Dla pszenicy wahała się ona w granicach 35,3-36,6 g. Z badań Kraski i in. [2014] wynika, że system uprawy roli nie zmienił istotnie masy 1000 nasion.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułować można następujące wnioski:

1. Plon ziarna różnił się istotnie w zależności od poziomu czynnika badawczego. Najniższy odnotowano przy siewie bezpośrednim w mulcz (5,33 t/ha).
2. Nie stwierdzono wyraźnego związku pomiędzy sposobem zagospodarowania słomy

a ilością ziaren w kłosie.

5. Podsumowanie

Celem pracy było przedstawienie wpływu sposobu zagospodarowania słomy przedplonu na plonowanie pszenicy ozimej. Badania zrealizowano przy wykorzystaniu wyników doświadczeń przeprowadzonych w Katedrze Podstaw Produkcji Roślinnej i Doświadczalnictwa UTP w Bydgoszczy w sezonie wegetacyjnym 2015/2016, Materiał doświadczalny stanowiła pszenica ozima uprawiana w warunkach wieloletniej monokultury (od 2011). Obiekty doświadczalne rozmieszczono w czterech powtórzeniach, w układzie losowanych bloków. Plon ziarna różnił się istotnie w zależności od poziomu czynnika badawczego.

Bibliografia:

1. Biskupski A., Włodek S., Pabin J. (2009). Wpływ zróżnicowanej uprawy roli na wybrane wskaźniki architektury łanu i plonowania roślin. *Fragmenta Agronomica* 26 nr 4, (s 7-13).
2. Bleharczyk A., Małecka I. (2017). Plusy i minusy uproszczeń, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, <http://rolnictwo.re.pl> (03.04.2017).
3. Fiedoruk W. (2009). Słomiany nawóz, <http://www.odr.pl/produkcja-rolinna/zboa/152-slomiany-nawoz>. (29.05.2017).
4. Gorzelak E. (2010). Polskie rolnictwo w XX wieku. Produkcja i Ludność, Prace i Materiały Instytutu Rozwoju Gospodarczego SGH, Oficyna Wydawnicza, Warszawa.
5. GUS. (2011a). Rocznik statystyczny rolnictwa 2011, Warszawa.
6. GUS. (2011b). Uprawy rolne i wybrane elementy metod produkcji roślinnej, Warszawa.
7. GUS. (2009). Rocznik statystyczny rolnictwa 2009, Warszawa.
8. Jaskulski D. (2017). Bioróżnorodność krajobrazów i ekosystemów, Wykład 4, Rola lasów i zardzewień. (15.03.2017).
9. Joshi A.K., Chand R., Arun B., Singh R.P. Ortiz R. (2007). Breeding crops for reduced tillage management in the intensive, rice-wheat systems of South Asia. *Euphytica* 153 (s. 135–151).
10. Klimont K., 2017, Słoma cennym nawozem organicznym, <http://www.sodr.pl/index.php/component/content/article/709-soma-cennym-nawozem-organicznym>. (26.05.2017).
11. Kotwica K., Jaskulska I., Piekarczyk M., Wasilewski P., Gałęzewski L., Kulpa D. (2013). Wpływ użyźniania gleby oraz stosowania biostymulatorów na produktywność pszenicy ozimej w zmianowaniu i krótkotrwałej monokulturze, *Fragmenta Agronomica* (s. 11-22).
12. Krakowiak T. (2016). Agrotechnika uprawy pszenicy. *Fragmenta Agronomica* (s. 7-15).
13. Kobus A. 2014. Słoma jako nawóz, <http://www.farmer.pl/produkcja-rolinna/zboa/sloma-jako-nawoz,51517.html> (01.06.2015).
14. Leń S. (2017). Jak sobie posiejesz. DODR Wrocław.
15. Leń S. (2016). Uprawa bezorkowa, powierzchniowa, siew bezpośredni, <http://www.dodr.pl/technologie-produkcji/mechanizacja-budownictwo-rolnicze/uprawa-bezorkowa-powierzchniowa-siew-bezposredni> (01.04.2017).

16. Lemańczyk G. (2002). Wpływ zróżnicowanych przedplonów na zdrowotność podstawy żdźbła pszenicy ozimej uprawianej na glebie dobrego kompleksu pszennego. *Acta Scientiarum Polonorum Agricultura* 1 (s 111-119).
17. Majchrzak L., Skrzypczak G. (2010). Wpływ systemu uprawy roli oraz międzyplonów ścierniskowych na właściwości fizyczne gleby i plonowanie pszenicy jarej, Vol. LXV (2), Sectio E.
18. Małecka I. i in. (2012). Plonowanie zbóż w zależności od sposobów uprawy roli, *Fragmenta Agronomica* 29 nr 1, (s.114-123).
19. Moskał A. (2017). Słoma jako nawóz. (26 05 2017).
20. Pabin J., Biskupski A., Włodek S. (2007). Wpływ następstwa roślin w warunkach zróżnicowanej uprawy roli na niektóre właściwości fizyczne gleby i plony roślin. *Fragmenta Agronomica* 4 nr 96. (s. 58–64).
21. Pikuła D. (2017). Dlaczego warto zastosować słomę na polu, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach.
22. Prusiński J. (2016). Historia i powstanie rolnictwa, Wykład 1, (2.10.2016).
23. Sekutowski T. (2007). Wpływ technologii uprawy i ochrony herbicydowej na wysokość plonu pszenicy ozimej uprawianej w monokulturze. *Inżynieria Rolnicza* 3 (s.23-30).
24. Sołtysiak A. (2016). Zasobne stanowisko pod pszenicę, DODR, Wrocław.
25. Weber R. (2008). Analiza komponentów plonu pszenicy ozimej w zależności od sposobu uprawy roli w warunkach wczesnych siewów, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E. Agricultur* (s.25-33).
26. Weber R. (2011). Zmienność plonowania odmian pszenicy ozimej w zależności od przedplonu i sposobu uprawy roli. *Monografia Rozprawa Naukowa* nr 12 (s.7–88).
27. Weber, R., & Biskupski, A. (2008). Wpływ gęstości i terminu siewu na plonowanie kilku odmian pszenicy ozimej w warunkach bezpłużnej uprawy roli. *Agronomy Science*, 63 nr 1, (s.17-24).
28. Weber R., Hryńczuk B, Kita W. (2003). Wpływ sposobu uprawy roli na plonowanie oraz wartość przedplonową owsa i pszenicy jarej dla pszenicy ozimej, *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, (s. 221-229).
29. Wojciechowski W. (2009). Plonowanie żyta ozimego w różnych zmianowaniach. *Fragmenta Agronomica* 26 nr 2, (s. 176–182).
30. Woźniak A. (2005). Wpływ przedplonów na plon i jakość technologiczną ziarna pszenicy twardej (*Triticum Durum* Desf.). *Katedra Ogólnej Uprawy Roli i Roślin, Akademia Rolnicza w Lublinie*.
31. <http://www.wiking.edu.pl/article.php?id=271>, wykres 1, wykres 2, (01.06.2017).

14. RASY BYDŁA OBJĘTE PROGRAMEM OCHRONY ZASOBÓW GENETYCZNYCH W POLSCE

Ilona Strączek

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach

Wydział Agrobiotechnologii i Nauk o Zwierzętach

Email: ilonastraczek1984@gmail.com

1. Wstęp

Program Ochrony Zasobów Genetycznych w Polsce ma na celu zachowanie bioróżnorodności wśród różnych gatunków zwierząt, w tym bydła. Program ten jest regulowany przez wiele przepisów prawnych między innymi takimi jak:

- konwencja o różnorodności biologicznej sporządzona w Rio de Janeiro dnia 5 czerwca 1992 roku (Dz.U. z 2002 r. Nr 184, poz.1532), podpisana przez łącznie 167 krajów,
- ustawa z dnia 29 czerwca 2007 r. o organizacji hodowli i rozrodzie zwierząt gospodarskich,
- ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o wspieraniu rozwoju obszarów wiejskich z udziałem środków Europejskiego Funduszu Rolnego na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich w ramach Programu Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014-2020 (Dz. U. z dnia 13 marca, poz. 349),
- ustawa z dnia 7 marca 2007 r. o wspieraniu rozwoju obszarów wiejskich z udziałem środków Europejskiego Funduszu Rolnego na rzecz rozwoju obszarów wiejskich (Dz. U. Nr 64 poz. 427, z póź.zm.),
- rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 06.06.2008 r. w sprawie podmiotu upoważnionego do realizacji lub koordynacji działań w zakresie ochrony zasobów genetycznych zwierząt gospodarskich (Dz. U. Nr 108 poz.691),
- rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 marca 2015 r. w sprawie szczegółowych warunków i trybu przyznawania pomocy finansowej w ramach działania "Działanie rolno-środowiskowo-klimatyczne" objętego Programem Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014–2020 (Dz. U. z dnia 24 marca, poz. 415) wraz z późniejszymi rozporządzeniami zmieniającymi,
- rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 1305/2013 z dnia 17 grudnia 2013 r. w sprawie wsparcia rozwoju obszarów wiejskich przez Europejski Fundusz Rolny na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich (EFRROW) i uchylające rozporządzenie Rady (WE) nr 1698/2005 wraz z późniejszymi rozporządzeniami.

Głównym celem hodowli zachowawczej jest utrzymanie zmienności genetycznej. Od zwierząt objętych programem ochrony zasobów genetycznych można uzyskać produkty o wyjątkowej jakości. Rodzime rasy są dobrze przystosowane do miejscowych, często trudnych warunków środowiskowych. Bydło ras zachowawczych może być utrzymywane bazując głównie na trwałych użytkach zielonych co daje możliwość chronienia obszarów o walorach krajobrazowych (Trela, Majewska, Chabuz, Szczeńiak-Fabiańczyk, 2015). Programy unijne, rolno środowiskowe, zachęcają rolników do utrzymywania ras lokalnych, o niskiej wydajności (Chabuz, 2013).

2. Opis ras

W Polsce programem ochrony zasobów genetycznych są objęte cztery rodzime rasy bydła- białogrzbieta (BG), polska czarno-biała (ZB), polska czerwono-biała (ZR) oraz polska czerwona (RP). Bydło tych ras odznacza się niższą produkcyjnością, ale za to ma mniejszą zapadalność na choroby, lepszą płodność i żywotność (Litwińczuk i Barłowska, 2015).

Białogrzbieta

Nazywana czasami bydłem żuławskim, nadwiślańskim, powiślańskim, nadświdrzańskim, nadburzańskim. Najprawdopodobniej pochodzi od prymitywnego bydła zamieszkującego kiedyś północno-wschodnią Europę, a charakterystyczne umaszczenie jest zapewne wynikiem procesu bielenia. Pierwsze wzmianki o tej rasie w literaturze pojawiły się w 1853 roku w pracy Gunthera. Charakteryzuje ją biały pas umieszczony wzdłuż grzbietu, węższy na kłębie a szerszy na zadzie i obejmujący całą miednicę. Brzeg barwnego obrzeżenia jest poszarpany, a boki są umaszczone czarno lub czerwono (tzw.bydło boczaste). Umaszczenie białogrzbietów dziedziczy się bardzo silnie. Białogrzbieta jest w „Programie ochrony zasobów genetycznych” od 2003 roku.

Wzorzec rasy białogrzbiety według Instytutu Zootechniki:

- wysokość w krzyżu bydła dorosłego-krowa 130 cm, buhaj 140 cm,
- kształt ciała zbliżony do prostokąta, buhaje posiadają długie żebra, szeroko rozstawione i dobrze wysklepione, umięśnienie wypukłe,
- głowa ciężka, skrzyniasta, oczodoły o wysklepionym obramowaniu,
- szyja długa z wyraźnym podgardlem,
- barki dobrze umięśnione, łopatki zaś dobrze przylegające , wyrostki grzbietowe kręgosłupa lekko wystające ponad łopatki,
- klatka piersiowa dobrze wysklepiona, nieco szersza w części tylnej, żebra są szeroko rozstawione, kości żeber zaokrąglone długie, połączone łagodnie z łopatkami,
- brzuch głęboki i pojemny,
- grzbiet i lędźwie szerokie i proste o dobrze zaznaczonym umięśnieniu,
- zad lekko nachylony, długi i szeroki, dobrze umięśniony,
- mięśnie ud wypukłe, nasada ogona prosta,
- nogi krótkie, silne, prawidłowo ustawione, o silnej kości i wyrazistych stawach, o prawidłowym kącie stawu skokowego i pęcinoowego, z wysoką piętka racicy, racica lekko rozwarta,
- wymię pojemne, zawieszenie tylne wysokie i szerokie, zawieszenie przednie dosyć wyraźnie wysunięte do przodu, dobrze połączone z powłokami brzuszными, o cienkiej skórze, delikatnie owłosionej z wyraźnie zaznaczonymi żyłami mlecznymi, ćwiartki równomiernie rozwinięte, strzyki umieszczone centralnie na ćwiartkach, pionowo ustawione, cylindryczne, wymię bez dodatkowych strzyków i przystrzyków (taka sama charakterystyka wymienia dotyczy pozostałych ras),
- harmonijna, proporcjonalna budowa, u krów o nieco lepiej zaznaczonych cechach mlecznych, lecz równocześnie o dobrym umięśnieniu, budowa u buhajów wykazująca cechy męskie, wigor; skóra średniej grubości, sierść jedwabista, błyszcząca,

- umaszczenie niejednolite, czarne, rzadziej czerwone z charakterystycznym białym pasem węższym na kłębie, szerszym na zadzie, o brzegach „poszarpanych”, brzuch i wewnętrzna strona nóg często łaciate lub nakrapiane, na głowie przynajmniej białe czoło, ciemna słuzawica. Niedopuszczalne jednolite umaszczenie całej głowy (www.bydlo.bioroznorodnosc.izoo.krakow.pl).

Pod oceną mleczną Polskiej Federacji Hodowców Bydła i Producentów mleka w 2019 roku było 783 sztuki. Średnia wydajność za ubiegły rok wyniosła 3968 kg mleka, o zawartości tłuszczu 4,07%, białka 3,33%. Średnia długość życia w latach wynosi 6,96 -4,36 laktacji (www.pfhhb.pl/publikacje).

Polska czarno-biała

Rasa krów w typie kombinowanym, od 2007 roku ma swój program i księgi hodowlane. Rasą tę w większości stanowią krowy bez ustalonego pochodzenia o niskim dolewie hf, wywodzące się od tzw.bydła nizinnego graniastego o wysokiej odporności i krępej budowie.

Wzorzec rasy polskiej czarno-białej według Instytutu Zootechniki:

- wysokość w krzyżu dorosłej krowy 134-138cm, buhaja 133-142 cm,
- kształt ciała zbliżony do prostokąta,
- buhaje-zebra długie, szeroko rozstawione i dobrze wysklepione,
- profile mięśni wyraźnie zaznaczone,
- głowa średniej wielkości, dopuszczalna ciężka,
- szyja średniej długości, dobrze umięśniona,
- buhaje-głowa mocna, szeroki pysk, mocna zuchwa, szyja mocna, średniej długości, wyraźnie zaznaczony fałd na linii gardło-podgardle-mostek,
- barki dobrze umięśnione, dobrze przylegające łopatki, wyrostki grzbietowe kręgosłupa lekko wystające ponad łopatki,
- klatka piersiowa dobrze wysklepiona, nieco szersza w części tylnej, zebra szeroko rozstawione,
- brzuch głęboki i pojemny -grzbiet szeroki i prosty, lędźwie proste i szerokie, umięśnienie dobrze zaznaczone,
- zad lekko nachylony, długi, szeroki, dobrze umięśniony, profile mięśni zwłaszcza udowych wypukłe, prosta nasada ogona,
- nogi szeroki i równolegle ustawione, lekko skątowane, o silnej kości i wyrazistych stawach prawidłowy kąt stawu skokowego i pęcinoowego, wysoka piętka racicy, racica lekko rozwarta -wygląd harmonijny, o zaznaczonych cechach mlecznych i o dobrym umięśnieniu, buhaje wykazujące cechy męskie, wigor, skóra średniej grubości,
- sierść błyszcząca i jedwabista, umaszczenie niejednolite czarno-białe, racice ciemne (www.bydlo.bioroznorodnosc.izoo.krakow.pl).

W 2019 roku pod oceną Polskiej Federacji Hodowców Bydła i Producentów Mleka było 1993 sztuk krów o przeciętnej wydajności 4559kg mleka, o poziomie tłuszczu 4,13% a białka 3,33%. Średnia długość życia wyniosła 8,53 lata- 5,73 laktacji (www.pfhhb.pl/publikacje).

Polska czerwona

Pochodzi od małego dzikiego bydła krótkorogiego, występującego w Europie Środkowej i w Skandynawii. Na początku XIV wieku bydło o umaszczeniu czerwonym zaczęło się rozprzestrzeniać dalej. W 1894 roku powstał w Polsce Związek Hodowców Bydła Czerwonego przy Małopolskim Towarzystwie Rolniczym. W 1901 roku rasa została po raz pierwszy opisana przez L. Adametza, a w 1906 roku wprowadzono urzędową ocenę mleczności krów. W 1913 wydano księgę rodowodową dla tej rasy. W okresie międzywojennym bydło czerwone stanowiło 1/4 pogłowia krów i występowało w 3 odmianach-podgórskiej, śląskiej i dolinowej. Od 1959 roku było krzyżowano z bydlęm duńskim czerwonym, a także z rasą jersey. W 1969 roku zarządzono ogólnie aby większość obszarów była przeznaczona pod hodowlę bydła czarno-białego i czerwono-białego. Rasa polska czerwona została w 3 powiatach ówczesnego woj. krakowskiego. Hodowcy z Małopolski zakupili jednak 100 krów matek buhajów co umożliwiło zachowanie cennych genów. W 1975 roku w woj. nowosądeckim utworzono rejon zachowawczy hodowli bydła polskiego czerwonego obejmujący około 55 tys sztuk bydła. Rolnicy którzy utrzymywali tylko te krowy, mogli nieodpłatnie korzystać z usług inseminacyjnych, z oceny użytkowości i otrzymywali rocznie dotację równoważną 100 l mleka. W 1982 roku zniesiono rejonizację ras i zlikwidowany ww. rejon zachowawczy. Spowodowało to spadek populacji a także krzyżowanie np. z rasą angler.

Wzorzec rasy według IZ:

- wzrost w krzyżu ok. krowy dorosłej 135 cm, buhaja 140 cm,
- sylwetka kształtem przypominająca prostokąt,
- głowa delikatna, długa szyja bez wyraźnego fałdu na podgardle,
- barki płasko umięśnione, dobrze przylegające łopatki, wyrostki grzbietowe kręgosłupa lekko wystające ponad łopatki,
- klatka piersiowa dobrze wysklepiona, nieco szersza w części tylnej, żebra-płaskie, ukośnie i szeroko rozstawione, połączone łagodnie z łopatkami,
- brzuch głęboki i pojemny,
- grzbiet prosty i mocny, prosta i szeroka partia lędźwiowa, umięśnienie płaskie lub lekko wypukłe,
- zad lekko nachylony, długi, szeroki, płasko umięśniony, nisko osadzona nasada ogona,
- nogi silne, prawidłowo zbudowane i ustawione, o silnej kości i wyrazistych stawach, lekko skątowane, wysoka pięćka racicy, racica lekko rozwarta,
- budowa ciała proporcjonalna, harmonijna, szlachetna, cienka skóra, wyraźnie rysujący się kościec, temperament żywy, u buhajów budowa wykazująca wyraźne cechy męskie, wigor, siłę, profile mięśni dobrze zaznaczone, drugorzędne cechy płciowe dobrze zaznaczone -umaszczenie jednolite, od jasnoczerwonego poprzez wiśniowy aż do brunatnego, dopuszczalne jasne lub białe odmastki, ciemne racice i nozdrza, dopuszczalna jasna śluzawica, jasne rogi z ciemnymi końcami (www.bydlo.bioroznorodnosc.izoo.krakow.pl).

W 2019 roku pod oceną PFHiPM było 2909 sztuk, uzyskały one średnią wydajność 3559 kg mleka, o zawartości tłuszczu 4,29%, białka 3,39%. Średnia długość życia wyniosła

9,45 lat-średnio 6,47 laktacji (www.pfhb.pl/publikacje). Polska czerwona jest rasą krów doskonale przystosowująca się do wybitnie trudnych warunków środowiskowych. Mięso pochodzące od krów tej rasy ma wyjątkowo walory smakowe; mięso jest zarówno kruche jak i soczyste (Szarek, Adamczyk, Felenczak, 2004).

Polska czerwono-biała

Bydło czerwono-białe jest znane w Europie Zachodniej od XIII wieku. W pierwszej połowie XVII wieku stanowiła więcej jak połowę pogłowia Europy. Do Polski bydło czerwono-białe zostało sprowadzone ponad 100 lat temu, charakteryzowało się dobrą zdrowotnością, łatwą adaptacją do trudnych warunków środowiskowych, lekkimi porodami i łatwym odchowem cieląt. Po II wojnie światowej nastąpił spadek pogłowia. W latach 50tych podjęto działania by uzyskać zwierzęta w typie kombinowanym. W celu doskonalenia rasy zaczęto sprowadzać buhaje holenderskie lub niemieckie. W kolejnych latach, głównie od 70tych nastąpiło intensywne krzyżowanie z rasą hf, a także z używano nasienia rasy simmental i montbeliarde. Dopiero na wniosek hodowców wybrano sztuki które najsilniej zachowały cechy charakterystyczne dla starego typu i od 2007 roku dla rasy wprowadzono program ochrony zasobów genetycznych. Do programu przyjmowane są krowy o udziale genów hf poniżej 25%.

Wzorzec rasy według IZ:

- wysokość w krzyżu krowy dorosłej 134- 138 cm, buhaja 133-142 cm,
- kształt ciała zbliżony do prostokąta, buhaje-żebra długie, szeroko rozstawione i dobrze wysklepione,
- umięśnienie wypukłe, profile mięśni wyraźnie zaznaczone,
- głowa u krów średniej wielkości, dopuszczalna ciężka,
- szyja średniej długości, dobrze umięśniona,
- buhaje-głowa mocna, szeroki pysk, mocna zuchwa, szyja mocna, średniej długości, wyraźnie zaznaczony fałd na linii gardłopodgardle-mostek,
- barki dobrze umięśnione, dobrze przylegające łopatki, wyrostki grzbietowe kręgosłupa lekko wystające ponad łopatki,
- klatka piersiowa dobrze wysklepiona, nieco szersza w części, kości żeber zaokrąglone długie, połączone łagodnie z łopatkami,
- brzuch głęboki i pojemny,
- grzbiet i lędźwie szerokie i proste, umięśnienie dobrze zaznaczone,
- zad lekko nachylony, długi, szeroki, dobrze umięśniony, profile mięśni zwłaszcza udowych dobrze zaznaczone, prosta nasada ogona -nogi i szeroko i równolegle ustawione, lekko skątowane, o silnej kości i wyrazistych stawach, wysoka pięćka racicy, racica lekko rozwarta -harmonijna i proporcjonalna budowa, u krów nieco lepiej zaznaczone cechy mleczne, u buhajów cechy męskie, wigor, siłę, skóra średniej grubości,
- sierść błyszcząca i jedwabista, umaszczenie niejednolite, czerwono-białe, racice ciemne (www.bydlo.bioroznorodnosc.izoo.krakow.pl).

W zależności od miejsca występowania danej populacji można zauważyć różnice w budowie tejże rasy, zapewne na skutek warunków środowiskowych i kierunku w którym były prowadzone prace hodowlane (Sosin-Bzducha, 2012).

W 2019 roku pod oceną PFBiPM było 3943 sztuk krów które osiągnęły przeciętnie wydajność 4398 kg mleka, tł. 4,14%, b. 3,29%. Średnia długość życia w latach wyniosła 9,85, laktacji zaś 6,9 (www.pfhhb.pl/publikacje).

3. Skład chemiczny mleka

W badaniach przeprowadzonych przez Król i wsp. średni poziom wybranych składników w mleku krów ras zachowawczych w porównaniu do rasy hf wynosił (Król, Litwińczuk, Brodziak, Sawicka-Zugaj, 2010):

Skład/rasa	Białogrzbieta	Polska czerwona	Polska czarno-biała	Polska czerwono-biała	Holsztyńsko-fryzyjska
Białko %	3,34	3,59	3,27	3,26	3,41
Kazeina %	2,56	2,64	2,41	2,34	2,6
Alfa-LA g/l	1,09	1,15	1,09	1,04	0,98
Beta-LG g/l	3,57	3,6	3,4	3,38	2,93
Laktoferyna mg/l	115,2	128,7	105,9	120,9	91,4

W doświadczeniach przeprowadzonych przez Matwijczuk i in. w mleku krów polskiej czerwonej poniżej 10 kg na dobę odnotowano poziom białka wynoszący aż 3,97% a co za tym idzie bardzo wysoki poziom kazeiny 3% (Matwijczuk, Wójcik-Saganek, Barłowska, 2015). Litwińczuk, Barłowska, Chabuz i Brodziak badali mleko pochodzące od 5 ras. Krowy ras, białogrzbieta, polska czerwona i polska czarno-biała, w porównaniu do rasy hf i simental produkowały mleko o wyższej wartości odżywczej, zawierającej więcej białej serwatkowych i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Również czas koagulacji był dużo krótszy, albowiem, np. w przypadku rasy polskiej czerwonej wyniósł tylko 3,09 min a dla rasy hf 4,57 min (Litwińczuk, Barłowska, Chabuz, Brodziak, 2012). Mleko od krów rasy polskiej czerwonej zawiera mało cholesterolu (Grea, Sady, Najgebauer, Faber, 2005). Mleko ras rodzimych, zwłaszcza utrzymywanych w systemie niskonakładowym, zawiera więcej dużych kuleczek tłuszczowych (Litwińczuk, Matwijczuk, Brodziak, 2015). Mleko ras zachowawczych ma generalnie lepsze predyspozycje do produkcji serów (Barłowska, 2007). Mleko pochodzące od rasy polskiej czerwonej czy białogrzbietaj wytrzymuje dłuższy czas obróbki cieplnej i ma krótszy czas krzepnięcia np. w porównaniu do rasy hf (Barłowska, Litwińczuk, Król, Topyła, 2006). W badaniach przeprowadzonych przez Król i in. wynika, iż krowy ras lokalnych produkują mleko o wyższej zawartości immunoglobulin klasy G, które decydują o odporności organizmu. Najwyższy poziom tych białek stwierdzono, z pośród badanych ras, u krów rasy polskiej czerwonej (590,1 mg/l) i białogrzbietaj (581,6 mg/l). Niewiele mniejsza zawartość była u krów rasy simental (579,9 mg/l). Niższa u krów rasy jersey (548,04 mg/l) a najmniejsza u rasy hf, poniżej 493 mg/l. Zapewne związane jest to z wydajnością mleczną (Król, Litwińczuk, Brodziak, Karasińska, 2014). Mleko pochodzące

od krów rasy czerwono-białej jest doskonałym źródłem kwasów nienasyconych PUFA, w tym min.CLA, zwłaszcza w okresie pastwiskowym (Adamska, Rutkowska, Tabaszewska, Białek, 2014). Mleko krów ras zachowawczych zawiera sporo dużych, powyżej 10 um, kuleczek tłuszczowych (Barłowska 2007), u krów rasy polska czerwona nawet 10,8 % (Litwińczuk, Barłowska, Matwiczuk, Słomiany, 2016).

4. Podsumowanie

Rasy lokalne mają duże znaczenie nie tylko jeśli chodzi o utrzymanie różnorodności genetycznej, ale mają także znaczenie min.społeczne, kulturowe czy historyczne. Rasy zachowawcze nie powinny być utrzymywane w intensywnym systemie produkcyjnym, ponieważ są rasami o niskiej wydajności, ale produkty utrzymywane od tych ras, mają unikalną jakość.

Bibliografia:

1. Adamska A., Rutkowska J., Tabaszewska M., Białek M. 2014 Milk of Polish Red and White cows as a source of nutritionally valuable fatty acids. *Archiv Tierzucht*, 57, 1-10.
2. Barłowska J.B. 2007 Wartość odżywcza i przydatność technologiczna mleka krów 7 ras użytkowanych w Polsce. Rozprawy Naukowe Akademii Rolniczej w Lublinie. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Lublinie.
3. Barłowska J., Litwińczuk Z., Król J., Topyła B. 2006 Technological usefulness of milk of cows of six breeds maintained in Poland relative to a lactation chase. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, vol.15/56, SI 1, 17-21.
4. Chabuz W. 2013 Efektywność chowu bydła i produkcji mleka w gospodarstwach utrzymujących rasy lokalne i wysokoprodukcyjne z uwzględnieniem systemu utrzymania. *Roczniki Naukowe Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego*, t.9. nr 2, 9-21.
5. Grega T., Sady M., Najgebauer D., Domagała J., Faber B. 2005 Bioactive components of milk from different cow breeds. *Biotechnology in Animal Husbandary* 21 (5-6), 35-38
6. Król J., Litwińczuk Z., Brodziak A., Karasińska A. 2014 Zawartość immunoglobulin G w mleku w zależności od rasy i wieku krów oraz fazy laktacji. *Medycyna Weterynaryjna*, nr 70, 237-241.
7. Król J., Litwińczuk Z., Brodziak A., Sawicka-Zugaj W. 2010 Bioactive protein content in milk from local breed of cows included in the genetic resources conservation programme. *Annals Animal Science*, Vol.10, No.3, 213-221.
8. Litwińczuk Z., Barłowska J. 2015 Populacja bydła mlecznego w Polsce i jej przydatność dla mleczarstwa, nr 4, 3-10.
9. Litwińczuk Z., Barłowska J., Chabuz W., Brodziak A. 2012 Nutritional value and technological suitability of milk from cows of three polish breeds included in the genetic resources conservation programme. *Annals Animal Science*. Vol.12, No 3, 423-432.
10. Litwińczuk Z., Barłowska J., Matwiczuk A., Słomiany J. 2016 Changes in milk yield and quality during lactation in polish red and white-backed cows included in the genetic resources conservation programme in comparison with the simmental breed. *Annals Animal Sciences*, Vol 16, No.3, 871-887.
11. Litwińczuk Z., Matwiczuk A., Brodziak A. 2015 Wartość energetyczna, właściwości fizyczne i przydatność technologiczna mleka krów rasy polskiej czerwonej, białogrzbieter

- i simentalskiej utrzymywanych w systemie niskonakładowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 6 (103), 106-117.
12. Matwijczuk A., Wójcik-Saganek., Barłowska J. 2015 Podstawowy skład chemiczny, zawartość kazeiny i wartość energetyczna mleka krów rasy polskiej czerwonej, biało-żółtej i simentalskiej z uwzględnieniem ich dobowej wydajności. *Roczniki Naukowe Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego*, t.11, nr 1, 85-91.
13. Sosin-Bzducha E. 2012 Charakterystyka bydła polskiego czerwono-białego objętego programem ochrony zasobów genetycznych w latach 2008-2011. *Roczniki Naukowe Zootechniki*, T. 39, z.1, 3-16.
14. Szarek J., Adamczyk K., Felenczak A. 2004 Polish Red Cattle-past and present. *Animal Genetic Resources Information*, No.35, 21-35.
15. Trela J., Majewska A., Chabuz W., Szczęśniak-Fabiańczyk B. 2015 Ochrona zasobów genetycznych małych populacji bydła w Polsce. *Wiadomości Zootechniczne*, 2, 62-67.

Wykaz stron internetowych:

16. www.bydlo.bioroznorodnosc.izoo.krakow.pl
17. Polska Federacja Hodowców Bydła i Producentów Mleka www.pfhb.pl/publikacje

15. SZKODLIWOŚĆ PRZĘDZIORKA CHMIELOWCA (*TETRANYCHUS URTICAE*) W UPRAWACH OGRODNICZYCH

Anna Sybilska¹, Daria Maciejewska¹, Kamil Lutostański²

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Wydział Ogrodnictwa i Biotechnologii

¹Koło Naukowe Ogrodników

²Pracownia Organizacji i Ekonomiki Ogrodnictwa

ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

Email: ania.sybilska14@gmail.com

1. Wstęp

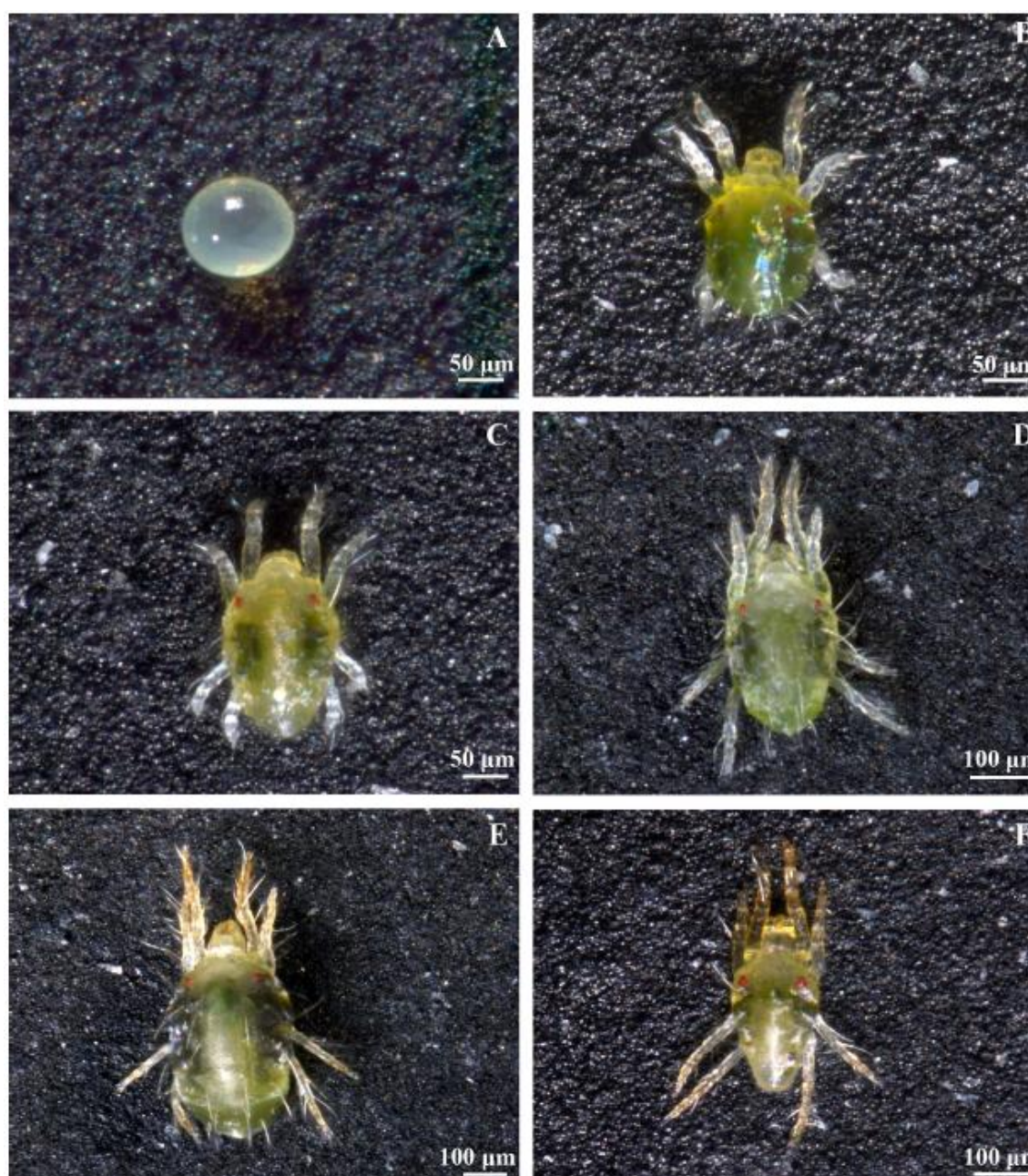
Przędziorek chmielowiec stanowi poważne zagrożenie dla roślin uprawnych na całym świecie, zarówno w polu jak i w szklarni. Jedną z roślin chętnie zasiedlaną przez przędziorka jest przedstawiciel rodziny *Cucurbitaceae*, arbuz zwyczajny (*Citrullus lanatus*), którego wartość w USA wynosi ponad 340 milionów USD (Lopez i in. 2005). Konieczne jest szukanie nowych środków ochrony roślin opartych na naturalnych mechanizmach obrony, aby skutecznie zwalczać szkodniki w sposób niezagrożający środowisku naturalnemu.

2. Biologia i szkodliwość przędziorka chmielowca

Przędziorek chmielowiec (*Tetranychus urticae* Koch) jest polifagiem notowanym na około 1200 gatunkach roślin (Flechtmann i Knihinicki 2002). Zakres ten obejmuje szereg gatunków roślin uprawnych, takich jak warzywa, rośliny ozdobne, drzewa owocowe, a także chmiel, bawełna oraz różne gatunki chwastów (Vrie i in. 1972). Szybkie tempo rozprzestrzeniania i wysoka płodność tych szkodników są główną przyczyną powstawiania dużych strat w wielu uprawach (Flechtmann i Knihinicki 2002). Szkodniki podczas żerowania powodują pojawianie się żółtych, chlorotycznych, z czasem powiększających się plam. W rezultacie zaatakowane liście opadają, przez co roślina ma ograniczoną powierzchnię fotosyntetyczną (rys. 2). Na roślinach zaatakowanych przez *T. urticae* gromadzą się odchody oraz pajęczyny, które wpływają na wygląd i obniżają wartość handlową szczególnie roślin ozdobnych (Attia i in. 2013, Gullino i in. 2020).

Jaja przędziorków o mleczno-białym zabarwieniu są trudne do dostrzeżenia gołym okiem (Capinera 2008). Z jaj wykluwają się jasno-zielone larwy o kulistym kształcie, są mniejsze niż kolejne stadia rozwojowe (Razdoburdin i in. 2014). Od pozostałych stadiów rozwojowych odróżnia je obecność tylko trzech par nóg. Z wylinki wydostaje się pierwsza z dwóch nimf, protonimfa, która ma cztery pary nóg, jest większa od poprzedniego stadium oraz jest zielona lub czerwona z ciemniejszymi plamami po bokach ciała. Jest to kolejne stadium ruchome oraz żerujące na roślinie i kończy się okresem znieruchomienia osobnika i przerwy w żerowaniu. Ostatnim stadium młodocianym jest druga z nimf, deutonimfa, która jest większa od swojej poprzedniczki, również ma cztery pary nóg, jest zielona lub czerwona z dwiema plamami po bokach ciała. Tak jak poprzednie formy ruchome to stadium kończy się czasem znieruchomienia oraz wylinką. Jeżeli osobnik przeżyje wszystkie te etapy, następuje ostatnie stadium rozwojowe, czyli osobnik dorosły i można wyróżnić tutaj samice oraz

samców z wyraźnym dymorfizmem płciowym. Samice są większe, mniej aktywne, ich ciała są okrągłe i posiadają charakterystyczne dla gatunku dwie czarne plamy na bokach ciała (Carey i Bradley 1982, Capinera 2008), a ich kolor zależy od spożywanego pokarmu (Helle i Sabelis 1985), od żółtego lub pomarańczowego do ciemnożółtego lub brązowego. Na przykład przędziorki zasiedlające ogórki są żółto-brązowe, a kiedy populacja zasiedla pomidory osobniki przybierają barwę czerwono-brązową (Gullino i in. 2020). Romboidalne ciała samców są mniejsze oraz jaśniejsze od ciał samic, bez bardzo widocznych plam na boku ciała (rys. 1). Podobnie jak nimfy osobniki dorosłe posiadają cztery pary nóg, które porastają liczne, długie włoski, a na reszcie ciała znajdują się włoski długie, lecz nie jest ich zbyt wiele (Carey i Bradley 1982, Capinera 2008).



Rysunek 12. Wszystkie stadia rozwojowe przędziorka: A) jajo, B) larwa, C) protonimfa, D) deutonimfa, E) dorosła samica, F) dorosły samiec

Źródło: Jiang i in. 2017.

Optymalnym zakresem temperatur dla rozwoju populacji tegoż szkodnika jest 28-32°C. Szybki rozwój populacji tych fitofagów trwa podczas wiosny, kiedy to rośliny mają dużo młodych liści (Vrie i in. 1972). W trakcie sezonu wegetacyjnego może rozwinąć się wiele pokoleń, lecz zarówno liczba składanych jaj jak i szybkość rozwoju pokoleń jest ściśle zależna od temperatury otoczenia w jakiej znajduje się populacja oraz od rośliny żywicielskiej. Na liczebność populacji przędziorków wpływają warunki pogodowe, w tym również fotoperiod, czyli stosunek długości dnia do długości nocy, rodzaj pokarmu, obecność wrogów naturalnych, a także, w przypadku agrocenoz, stosowanie środków ochrony roślin (Huffaker i in. 1970).

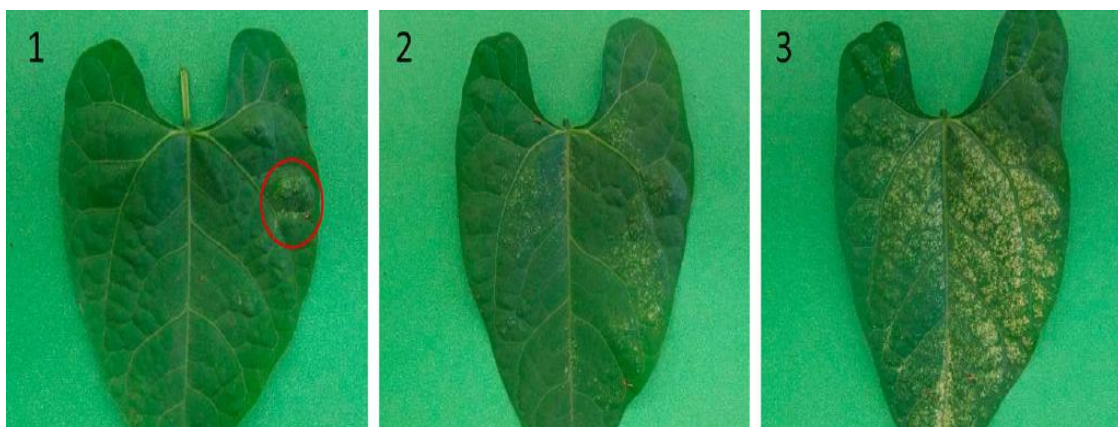
Na początku życia samica składa kilka jaj dziennie, w kolejnych dniach liczba ta wzrasta aż do kilku dni szczytowych. W przypadku samic, które nie mają w pobliżu samca szczyt dziennej płodności może ulec przesunięciu w czasie. Przy wyższej temperaturze samice szybko dochodzą do etapu, w którym liczba składanych przez nie jaj jest najwyższa, ale po tym okresie następuje gwałtowny spadek składanych jaj (Vrie i in. 1972). Jaja składane są pojedynczo na dolnej powierzchni liści pod warstwą oprzędu, po którym stadia ruchome się przemieszczają, a przy dużym zagęszczeniu tego szkodnika osobniki przechodzą na górną stronę liścia i samice również tam składają jaja. Samice składają dziennie 5-6 jaj, a w ciągu swojego życia mogą złożyć ich 60-120 w zależności od rośliny, na której żerują. Stadium to rozwija się najdłużej wśród stadiów młodocianych (Capinera 2008). Stadium zimującym u przędziorka chmielowca jest samica, która przybiera karminową barwę ciała (Carey i Bradley 1982, Capinera 2008). Czynniki, które wpływają na wejście w stan diapauzy są fotoperiod oraz w mniejszym stopniu, temperatura i pokarm. Zakończenie okresu diapauzy zależy przede wszystkim od temperatury i obecności pokarmu, natomiast światło wywiera niewielki wpływ (Vrie i in. 1972).

Stadium dyspersyjnym u przędziorków są samice, które wybierają najlepsze miejsca dla swojego potomstwa. Kiedy znajdą odpowiednie miejsce składają jaja i w ich okolicach również żerują. Larwy, które opuszczają jaja również żerują w najbliższej okolicy, gdyż są mniej mobilne niż nimfy i osobniki dorosłe i narażone są na śmierć nawet gdy poruszają się na niewielkie odległości (Razdoburdin i in. 2014). Istnieje kilka sposobów rozprzestrzeniania się tego szkodnika: przechodzenie bezpośrednio z żywicieli silnie zasiedlonych na rośliny sąsiednie, przejście po podłożu na nowe rośliny żywicielskie, przenoszenie wraz z materiałem rozmnożeniowym oraz przenoszenie przez wiatr przy wykorzystaniu niemi jedwabiu, które są produkowane przez tego szkodnika. Przędziorki po znalezieniu się na nowym żywicielu migrują po całej roślinie, aby znaleźć najlepsze miejsce do żerowania. Samice przemieszczają się na młode liście znajdujące się na górze rośliny, gdyż tam populacja rozwija się najszybciej (Vrie i in. 1972).

Tempo wzrostu liczebności populacji przędziorków jest ściśle uzależnione od struktury powierzchni liści. Bardzo istotna dla tych szkodników jest ilość, gęstość i długość włosków, a także występowanie włosków wydzielniczych. Obecność lub brak tego typu struktur na liściu może wpływać na przemieszczanie się tych stawonogów a także na ich żerowanie czy mocowanie produkowanej przędzy. Przy tak małych rozmiarach, jakie osiąga przędziorek chmielowiec najbardziej przystępną jest gładka powierzchnia liści, bez zbyt wielu włosków wydzielniczych oraz bez zbyt grubej warstwy wosku na powierzchni liścia. Pożądane są natomiast małe zagłębienia, zarówno na powierzchni jak i przy nerwach liścia,

w których samice mocują wytwarzaną przez siebie przędzę, aby pod nią złożyć swoje jaja (Vrie i in. 1972). Przy niskiej liczbie populacji przędziorki preferują środkową część liścia, jednak wpływ na decyzję o miejscu, w jakim osobnik się znajduje może mieć również etap rozwoju liścia lub całej rośliny czy jej odmiany. Stawonogi te zasiedlają w pierwszej kolejności dolną stronę blaszki liściowej, a przy zwiększonej populacji przechodzą na stronę górną i sąsiednie liście oraz tworzą jedwabną nić, po której mogą się swobodnie przemieszczać po całej roślinie. Rozmieszczenie samic na liściu jest jedną z cech adaptacyjnych i ma na celu jednolity dostęp samic do pokarmu, a także pozostawienie miejsca przyszląm larwom po wylęgu z jaj (Razdoburdin i in. 2014).

W uprawach pod osłonami najbardziej preferowaną rośliną przez przędziorkę jest ogórek, a różne jego odmiany mogą różnić się odpornością na tego szkodnika. Na wczesnym etapie owocowania ogórków stopień zasiedlenia roztoczy zależy od cech genetycznych danej odmiany oraz liczebności populacji (Razdoburdin i in. 2014). Wybór rośliny żywicielskiej przez stawonogi oraz odporność roślin na szkodniki to ciągła walka między konsumentem i producentem. W trakcie trwania koewolucji żywicieli oraz fitofagów, adaptacje szkodników były ukierunkowane na optymalne wykorzystanie pokarmu roślinnego. Koewolucja doprowadziła do wyspecjalizowania roślinożerców w żerowaniu na konkretnej grupie gatunków lub konkretnym gatunku roślin. Jednym z przykładów dostosowania się do pobierania konkretnego pokarmu jest wygląd chelicer stawonogów. Przędziorek nakłuwając komórki liści i wysysa z nich mezofil, dlatego jego chelicery mają sztyletowaty kształt, umożliwiając nakłuwanie tkanek i wysysanie zawartości komórek (Andre i Remacle 1984). Ewolucja adaptacyjna stawonogów do ich żywicieli roślinnych miała głównie na celu pokonanie barier immunologicznych. Ściana komórkowa roślin jest złożoną strukturą i ma różne funkcje takie jak komunikacja międzykomórkowa, przekazywanie całej roślinie informacji o ataku szkodnika czy patogenu lub interakcja między rośliną a środowiskiem. Jest to pierwsze miejsce, gdzie rozpoczynają swoje działania mechanizmy obronne w odpowiedzi na stres lub uszkodzenia (Razdoburdin i in. 2014). Jakość pokarmu roślinnego związana jest z wiekiem tych komórek. Młode komórki mezofilne charakteryzują się wysoką aktywnością fotosyntetyczną, a maksymalne wartości tego procesu można zanotować podczas wzrostu liścia do momentu, aż nie osiągnie on 40-80% ostatecznej powierzchni i w tym czasie rośnie również liczba komórek mezofilnych, które tworzone są aż do końca wzrostu liścia. Podczas rozwoju blaszki liściowej przechodzą przez różne etapy rozwoju, takie jak embrionalny, młody, dojrzały czy starzejący się, a przechodzenie z jednej fazy do kolejnej prowadzi do regulacji przez fitohormony procesów w całej roślinie. Rola fitohormonów polega na skoordynowaniu działań enzymów z układami enzymatycznymi (Razdoburdin i in. 2014).



Rysunek 13. Różne stopnie uszkodzeń liści fasoli przez przedziorka: 1) lekkie, 2) umiarkowane, 3) silne uszkodzenia

Źródło: Amoah i in. 2016.

Rośliny uprawne, przeważnie nawożone są makroelementami i mikroelementami, co może mieć wpływ na żerowanie szkodników na tych roślinach (Vrie i in. 1972). Prawidłowe nawożenie w zadbanych sadach może sprzyjać rozwojowi populacji przedziorka, ponieważ w zaniedbanych sadach mogą występować choroby oraz roślinom może brakować składników odżywczych, co może mieć wpływ na tempo rozwoju populacji szkodników (Huffaker i in. 1970). Ogórki, którym podawano nawozy miały większe ciśnienie osmotyczne w komórkach i miało to wpływ na wzrost rozwoju populacji przedziorka. Natomiast na pomidorach w szklarni, którym podawano sole mineralne szkodniki również rozwijały się lepiej. Wraz ze zmniejszeniem poziomu azotu w roślinach populacje rozwijają się wolniej, jednak w przypadku bawełny, gdy cierpi ona na niedobór azotu w glebie uszkodzenia powodowane przez przedziorki są większe niż przy odpowiednim poziomie tego makroelementu. Na fasoli, która miała deficyt potasu i fosforu zaobserwowano wolniejszy wzrost populacji, a przy wysokich poziomach tych pierwiastków samice wykazywały większą płodność w ciągu dnia, ale to niedobór fosforu zmniejsza płodność samic bardziej niż brak azotu czy potasu. Przy niedoborze wapnia u ogórka przedziorki rozwijają się lepiej, ale odwrotnie jest, gdy nie ma wystarczającej ilości siarki w roślinie i przy wyższych jej wartościach lepiej się rozmnażają. Tempo reprodukcji jest przyspieszone wraz ze wzrostem zawartości cukrów lub rozpuszczalnych w wodzie węglowodanów (Vrie i in. 1972).

3. Zwalczanie przedziorka chmielowca

Straty powodowane przez szkodniki przyczyniają się do zmniejszenia plonów we wszystkich uprawach, a w niektórych przypadkach mogą one przekraczać nawet 15% plonu (Mitchell i in. 2016). Jeszcze do niedawna, przez kilka ostatnich dziesięcioleci, podstawową metodą ochrony roślin była metoda chemiczna, jednak stosowanie syntetycznych pestycydów prowadzi do zatruwania wód gruntowych, gleby oraz organizmów pożytecznych, miała ona również niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka. Przez częste stosowanie środków ochrony roślin dochodzi do uodparniania się szkodników, a co za tym idzie zachodzi spadek skuteczności tych pestycydów. Rodzi to konieczność poszukiwania coraz to nowszych substancji aktywnych, które poradzą sobie ze szkodnikami (Stout 2013). Programy ochrony zawierają opisy interakcji między szkodnikami i roślinami, ponieważ zrozumienie tych

zależności jest kluczowe do rozwoju ochrony roślin. Roślinne metabolity wtórne są poniekąd łącznikami wzajemnej ewolucji roślin i ich szkodników. Koewolucja to swoisty wyścig zbrojeń, w którym roślina wytwarza coraz to nowsze i lepsze substancje mające na celu odstraszenie, zniechęcenie do żerowania lub rozmnażania czy zabijanie organizmów, które chcą na niej bytować, a z drugiej strony szkodniki chcą te bariery pokonywać poprzez, na przykład, uodparnianie się na nowe substancje chemiczne wytwarzane przez swojego gospodarza. Zasiedlenie nowej rośliny przez stawonoga szkodliwego dzielone jest na trzy fazy. Pierwszą z nich jest faza inicjowana przed głód, tak zwana faza poszukiwawcza, w której to szkodnik przemieszcza się z miejsca, w którym może nie być dla niego dostatecznie dużo pokarmu, a jego celem jest znalezienie nowej rośliny. Kiedy roślinożerca wejdzie w kontakt fizyczny z potencjalnym gospodarzem rozpoczyna się etap oceny kontaktu i obejmuje on nakłucia testowe i zaakceptowanie lub odrzucenie rośliny jako gospodarza i miejsce do żerowania oraz rozmnażania się. Ostatnim etapem jest faza użytkowania, gdzie płodność, waga, szybkość rozrodu i cyklu rozwojowego osobników zależna jest od wartości odżywczej oraz substancji chemicznych produkowanych przez rośliny w trakcie zasiedlenia przez szkodniki (Stout 2013).

Rośliny, które są odporne na uszkodzenia powodowane przez szkodniki lub jakoś i ilość plonu po żerowaniu jest zmniejszona w mniejszym stopniu niż na roślinach, które nie są odporne to zjawisko tolerancji (Stout 2013). Odporność roślin jest dziedzicznym potencjałem roślin do unikania, częściowo lub całkowicie, ataku przed takimi wrogami jak patogeny czy szkodniki, aby zminimalizować wyrządzone roślinie szkody, dlatego odporność jest ważną cechą gatunków oraz odmian roślin uprawnych i ma wpływ na zmniejszeniu strat w plonach na rzecz ataku roślinożerców (Stenberg i Muola 2017, Stout 2013). Poznanie mechanizmów obronnych roślin to sposób, który ułatwia walkę z ich szkodnikami, jest łatwy w użyciu, niedrogi dla producenta oraz może być stosowany wraz z innymi metodami ochrony roślin (Stout 2013).

4. Charakterystyka arbuza zwyczajnego

Arbuz zwyczajny (*Citrullus lanatus* Thumb.) należy do rodziny dyniowatych (*Cucurbitaceae*) i pochodzi z tropikalnej Afryki oraz południowej, subtropikalnej części Afryki. Występuje w krajach takich jak: Namibia, Botswana, Zimbabwe, Mozambik, Zambia i Malawia. Roślina ta została introdukowana 3000 lat temu do Indii, następnie w X wieku do Chin i w XVI wieku do Japonii. Obecnie uprawiany jest w wielu krajach na świecie (Lim 2011).

Arbuzy preferują pełne słońce, jednak należy zwracać uwagę na oparzenia słoneczne, które mogą się pojawiać przy zbyt małej liczbie liści. Mogą być uprawiane na różnych rodzajach gleb, jednak ważne jest, aby były dobrze odwadniane. Preferowana gleba jest luźna, żyzna, piaszczysto-gliniasta, zawierająca substancje organiczne o pH 6,0-7,0. Zbyt ciężka gleba może być niekorzystna dla rozwoju korzeni. Zalegająca woda może powodować choroby antraknozowe i przyczyniać się do gnicia owoców. Zbyt niskie pH podłoża zwiększa ryzyko chorób odglebowych powodowanych między innymi przez *Fusarium* spp. Dzięki głębokiemu systemowi korzeniowemu arbuz może rosnąć na głębokich piaskach. Występuje na użytkach zielonych wzdłuż suchych cieków wodnych oraz jako chwast na polach uprawnych. Jest rośliną ciepłolubną, kwitnąca podczas upalnych dni i ciepłych nocy. Arbuz

zwyczajny lepiej znosi suszę niż większość melonów. Optymalną temperaturą dla rozwoju arbuza jest 28-35°C. Rośliny te rosnące w zachodniej części Afryki wymagają rocznych opadów na poziomie 700-1000 mm. Nadmierne opady i wysoka wilgotność sprzyjają wegetatywnemu wzrostowi rośliny oraz występowaniu chorób, takich jak gnienie liści i owoców, co przyczynia się do niskich plonów. Rośliny należy osłaniać od silnego wiatru (Lim 2011).

Arbuz jest rośliną jednoroczną o długich, płozących łodygach dorastających do 200-300 cm. Pojedyncze żółte kwiaty są jednopłciowe. Po zapyleniu żeńskiego kwiatu płatki opadają i rośnie duża kulista lub elipsoidalna jagoda osiągająca wagę 3-25 kilogramów w zależności od odmiany. Skórka owoców jest biała, zielona lub żółta, cętkowana lub w paski. Miąższ czerwony, różowy lub żółty, wodnisty i słodki. Nasiona znajdujące się w miąższu są czarne lub czarno-białe, spłaszczone, o długości 4-6 mm (Lim 2011).

W porcji 100 g znajduje się woda (91,45 g), 30 kcal, białka (0,61 g), tłuszcze (0,15 g), węglowodany (7,55 g), błonnik (0,4 g), cukry (6,20 g) oraz witaminy i makroelementy i mikroelementy. Owoce arbuza mają wysoki potencjał antyoksydacyjny. Jest naturalnym źródłem likopenu, karotenoidu o dużym znaczeniu ze względu na właściwości utleniające i korzyści zdrowotne (Lim 2011). W zależności od odmiany owoce zawierają różne ilości likopenu. Odmiany o czerwonym miąższu mają 36-78 µg/g likopenu, a odmiany o pomarańczowym lub żółtym mniej niż 5 µg/g. arbuzy niedojrzałe mają nawet 20% mniej likopenu (Perkins-Veazie i in. 2003).

W medycynie naturalnej nasiona arbuza mają działanie moczopędne, tonizujące, przeciwzapalne i przeciwbólowe. Olej z nasion oraz ekstrakty wodne lub alkoholowe paraliżują glisty i tasiemce. Owoce mają działanie moczopędne i stosowane są w leczeniu rzeżączki i biegunki w Nigerii (Lim 2011). Wyciąg z liści arbuza wykazuje działanie owadobójcze przeciwko komarowi *Anopheles stephensi* Liston, który jest wektorem malarii. Wyciąg zwiększa śmiertelność larw komara 24 godziny po zastosowaniu. Zmniejszenie liczby wylęgu larw odnotowano po 48 godzinach (Mullai i in. 2008).

5. Szkodliwość przędziorka chmielowca na arbuzie zwyczajnym

Przędziorek chmielowiec jest jednym z najgroźniejszych szkodników wśród przedstawicieli rodziny dyniowatych (Shoorooei i in. 2013). Przędziorki atakują arbuzy zarówno w szklarni jak i w polu powodując poważne straty szczególnie w trakcie zawiązywania i rozwijania owoców doprowadzając do zamierania roślin i obniżania plonów (Lopez i in. 2005). Czas rozwoju stadiów młodocianych przędziorka w szklarni na odmianie 'Crimson' wynosi około 14 dni. W badaniach prowadzonych przez Ben-David i in. (2009) samice przędziorka chmielowca zasiedlające fasolę preferowały jako nowy pokarm liście arbuza zamiast jabłoni, brzoskwini czy bawełny. Ten fitofag może również być wektorem dla bakterii *Acidovorax citrulli*, powodującej bakteryjną plamistość owoców. Przemieszczanie się na kolejne rośliny może skutkować rozprzestrzenieniem się choroby na zdrowe rośliny. Może to skutkować zmuszeniem rolników do zwalczania zarówno choroby, jak i szkodnika (Shoorooei i in. 2013). Różne odmiany arbuza charakteryzują się różną podatnością na przędziorka chmielowca. Spośród czterech odmian ('Aswan', 'Daytona', 'Molokai' oraz 'Giza-1') uprawianych w Egipcie stwierdzono, iż odmiana 'Aswan' była najbardziej podatna. Stwierdzono na niej średnio 43 i 58 osobników ruchomych na liść w dwóch kolejnych

sezonach (2009 i 2010). Najmniej podatnymi odmianami były ‘Molokai’ oraz ‘Giza-1’ zasiedlającymi 19 i 26 osobników ruchomych na liść. Na liczbę szkodników może wpływać morfologia liści. Zauważono, że im mniej włosków na liściu tym więcej roztoczy (El-Saiedy i in. 2011).

Owoce arbuza *Citrullus colocynthis* wykazują działanie toksyczne na organizm człowieka oraz na fitofagi. Zrozumienie działania odporności tego arbuza na szkodniki może pomóc w przyszłych badaniach nad odpornością odmian hodowlanych bez strat na jakości owoców (Lopez i in. 2005). W krajach, w których arbuzy uprawiane są na szeroką skalę istotne jest, aby ograniczać liczebność szkodników do minimum stosując przy tym jak najmniej chemicznych środków ochrony roślin. Wyselekcjonowanie i uprawa odmian odpornych pozwala na ograniczenie stosowania pestycydów, dzięki czemu człowiek dba zarówno o zdrowie ludzi jak i poprawia stan środowiska naturalnego.

Bibliografia:

1. Amoah B., Anderson J., Erram D., Gomez J., Harris A., Kivett J., Ruang – Rit K., Wang Y., Murray L., Nechols J. 2016. Plant spatial distribution and predator – prey ratio affect biological control of the twospotted spider mite *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) by the predatory mite *Phytoseiulus persimilis* (Acari: Phytoseiidae). *Biocontrol science and technology*. 26(4):548-561.
2. Andre H. M., Remacle C. 1984. Comparative and functional morphology of the granthosoma of *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae). *Acarologia*. 25(2):179-190.
3. Attia S., Grissa K. L., Longay G., Bitume E., Hance T., Mailleus A. C. 2013. A review of major biological approaches to control the worldwide pest *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) with special reference to natural pesticides. *Journal of pest science*. 86:361-386.
4. Ben-David T., Gerson U., Morin S. 2009. Asymmetric reproductive interference between two closely related spider mites: *Tetranychus urticae* and *T. turkestani* (Acari: Tetranychidae). *Experimental and applied acarology*. 48:213-227.
5. Carey J. R., Bradley J. W. 1982. Developmental rates, vital schedules, sex ratios, and life tables for *Tetranychus urticae*, *T. turkestani* and *T. pacifius* (Acarina: Tetranychidae) on cotton. *Acarologia*. 23(4):366-367.
6. El-Saiedy E. M. A., Afifi A. M., Ali F. S., Ahmed M. M., 2011. Susceptibility of four watermelon cultivars to infestation with *Tetranychus urticae* Koch. *Acarines*. 5(1):23-28.
7. Fletchmann C. H. W., Knihinicki D. K. 2002. New species and new record of *Tetranychus dufour* from Australia, with a key to the major groups in this genus based on females (Acari: Prostigmata: Tetranychidae). *Australian journal of entomology*. 41:118-127.
8. Gullino M. L., Albajes R., Nicot P. C. 2020. Integrated pest and disease management in greenhouse crops. 9:104-107.
9. Helle W., Sabelis M. W. 1985. Spider mites their biology, natural enemies and control. *World cop pests*. 1A:75-89.
10. Huffaker C. B., Vrie M., McMurtry J. A. 1970. Ecology of Tetranychid mites and their natural enemies: a review. II. Tetranychid populations and their possible control by predators: an evaluation. *Hilgardia*. 40(11):391-393.
11. Lim T.K. 2011. *Citrullus lanatus*. Edible madicinal and non-medicinal plants. 179-190.

12. Lopez R., Levi A., Shepard B. M., Simmons A. M., Jackson M. 2005. Sources of resistance to two-spotted spider mite (Acari: Tetranychidae) in *Citrullus* spp. Horticulture science. 40(6):1661-1663.
13. Mitchell C., Brennan R. M., Graham J., Karley A. J. 2016. Plant defense against pest: exploiting resistance and tolerance traits for sustainable crop protection. Frontiers in plant science. 7:1132.
14. Mullai K., Jebanesnan A., Pushpanathan T. 2008. Mosquitocidal and repellent activity of the leaf extract of *Citrullus vulgaris* (Cucurbitaceae) against the malarial vector, *Anopheles stephensi* Liston (Diptera Culicidae). European review for medical and pharmacological sciences. 12(1):1-7.
15. Perkins-Veazie P., Collins J. K., Edwards A., Wiley E., Clevidence B. 2003. Watermelon: rich in the antioxidant lycopene. Acta horticulturae. 628:663-668.
16. Razdoburdin V. A., Sergeew G. E., Vasiliev A. V. 2014. Distribution of the spider mite *Tetranychus urticae* Koch (Acarina, Tetranychidae) over the leaves of different cucumber cultivars. Entomological Review. 94(3):320-329.
17. Shoorooei M., Lotfi M., Nabipour A. 2013. Antixenosis and antibiosis of some melon (*Cucumis melo*) genotypes to two-spotted spider mite (*Tetranychus urticae*) and a possible mechanism for resistance. Journal of horticulture science and biotechnology. 88(1):73-78.
18. Stenberg J. A., Muola A. 2017. How should plant resistance to herbivores be measured? Frontiers in plant science. 8:633.
19. Stout M. J. 2013. Reevaluating the conceptual framework for applied research on host-plant resistance. Insect science. 20:263-272.
20. Vrie M., McMurtry J. A., Huffaker C. B. 1972. Ecology of Tetranychid mites and their natural enemies: a review. III. Biology, ecology, and pest status, and host-plant relations of Tetranychids. Hilgardia. 41(13):343-386.

16. ANALIZA ZAWARTOŚCI FOSFORU W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO W OBRĘBIE ZLEWNI RZEKI BUG (POLSKA) W LATACH 1995 - 2015

mgr inż. Urszula Tarasiuk¹

Politechnika Białostocka

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska

ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

E-mail: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Fosfor (P) jest makroskładnikiem odżywczym potrzebnym do utrzymania wszystkich form życia na Ziemi. Jednak globalna podaż fosforu jest ograniczona [Cordell i in., 2009; Van Vuuren i in., 2010]. Aby P był biodostępny, najpierw trzeba go zwietrzyć z pierwotnych minerałów, głównie apatytu [Wallander i in., 1997]. Fosfor (P) jest podstawowym składnikiem odżywczym dla rośliny. Bierze udział w wielu biologicznych i biochemicznych procesach roślin. Odgrywa także istotną rolę w rozwoju korzeni i nasion [Nash i in., 2014, Haygarth i in., 2013]. Celem niniejszego artykułu stanowi badanie zawartości fosforu w glebach ornych w obrębie zlewni rzeki Bug, na terenie Polski. Analizę tą przeprowadzono na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku. W celu analizy zawartości fosforu w zlewni rzeki Bug w latach: 1995 – 2015 zastosowano wyniki otrzymane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Obiekt badawczy i lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach poniżej (Rys.1, Rys.2). Próbkę gleby pobrano na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni około 100 m² [Pakuła, 2011, Kuziemska i in., 2011, Gondek i in., 2005, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Zawartości fosforu zestawiono poniżej w tabeli (Tab. 2) są zróżnicowane, a średnie stężenia tego pierwiastka mieszczą się w zakresie od $13,29 \pm 9,28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $16,57 \pm 14,82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Minimalną koncentrację fosforu uzyskano w roku 2000 w miejscowości Józefin, gdzie osiągnęła wartość $1,70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Natomiast maksymalne zawartości fosforu zaobserwowano w 1995 roku, w miejscowości Rogalin, gdzie wyniosło $59,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Słowa kluczowe: fosfor, gleba orna, dorzecze, rzeka Bug

1. Wstęp

Fosfor (P) jest makroskładnikiem odżywczym potrzebnym do utrzymania wszystkich form życia na Ziemi. Jednak globalna podaż fosforu jest ograniczona [Cordell i in., 2009; Van Vuuren i in., 2010]. Ekosystemy lasów w klimacie umiarkowanym w północnej Europie są związane z glebami, które powstały po ostatnim zlodowaceniu 8 000–15 000 lat temu. Większość z nich powstały w glinach glacialnych i piasku glaciofluwialnym lub przemywanym przez fale [Werner i in., 2017]. Produkcja pierwotna tych ekosystemów jest zwykle ograniczona dostępnością azotu (N), a obecnie niewiele również P [Akselsson i in., 2008; Binkley i Högborg, 2016]. Jednak zwiększone osadzanie N atmosferycznego w ostatnim dziesięcioleciu spowodowała, że niektóre ekosystemy leśne są bardziej wzbogacone w azot, co może z kolei zwiększyć problemy z wymywaniem azotu [Gundersen et al., 2006], przez co P staje się jeszcze bardziej krytycznym składnikiem odżywczym [Yu i in., 2018]. Biodostępność fosforu do użytku roślinnego zależy od jego specjacji chemicznej,

jego związku z cząsteczkami gleby oraz bliskości korzeni roślin [Frossard i in., 2000]. Aby P był biodostępny, najpierw trzeba go zwietrzyć z pierwotnych minerałów, głównie apatytu [Wallander i in., 1997]. Fosfor (P) jest podstawowym składnikiem odżywczym dla rośliny. Bierze udział w wielu biologicznych i biochemicznych procesach roślin. Odgrywa także istotną rolę w rozwoju korzeni i nasion [Nash i in., 2014, Haygarth i in., 2013]. Niedobór P jest jednym z istotnych ograniczeń produkcji roślinnej, a nadmiar powoduje pewne problemy rolnicze, takie jak eutrofizacja [Withers, Haygarth, 2007, Foy, Withers, 1995, Sims, b.d.]. Poza tym fosfor w glebie wpływa na skład tkanki roślinnej będąc również jednym ze składników kwasów nukleinowych i enzymów, na przykład P-Olsen odgrywa kluczową rolę we wzroście roślin [Ferwerda, Skidmore, 2007, Mutanga i in., 2004]. Rzeczywiście kontrola P w rolnictwie należy do istotnych analizowanych badań gleby co przyczynia się do dobrego zrozumienia jej stanu [Nannipieri i in., 2011, Khanna, 2007]. Ogólnie rzecz biorąc, w glebie rolniczej można znaleźć dwie formy (forma nieorganiczna i forma organiczna), a w glebie można ją podzielić na wiele typów, np. całkowity P_2O_5 , ekstrakcyjny P, wymienny P, P-Olsen... [Khanna, 2007, Hedley i in., 1982, Rennenberg, Herschbach, 2013, Shen i in., 2011]. Tradycyjne metody analizy chemicznej gleby P są czasochłonne, pracochłonne, wymagają wielu procesów ekstrakcji gleby i środków chemicznych [Ansari i in., 2016, Niederberger i in., 2015]. W ostatnich dziesięcioleciach spektroskopia w bliskiej podczerwieni (NIRS) była stosowana głównie jako alternatywa dla pomiarów właściwości gleby. Ta metoda ma wiele zalet, zauważając, że tak szybka i stosunkowo niedroga metoda, która wymaga minimalnego przygotowania próbki i nie wymaga żadnych środków chemicznych ani ekspertów analityków. Co więcej, wiele właściwości gleby można zmierzyć w jednym skanie. Może być również używany do zastosowań w ruchu [McBratney i in., 2006, Shepherd, Wlask, 2002, Dematte i in., 2006, Reeves i in., 2002, Viscarra Rossel i in., 2006]. Cykl biogeochemiczny fosforu jest podatny na wszelkiego rodzaju zmiany spowodowane działalnością człowieka, co bardzo często zmienia naturalną cyrkulację pierwiastka w środowisku naturalnym. Zawartość fosforu w glebie zależy od materii organicznej gleby, tzw. pH podłoża glebowego i procesu wietrzenia. Fosfatazy, które hydrolizują organiczne związki fosforu, są najczęściej badanymi enzymami glebowymi, ponieważ reagują najszybciej na stres środowiskowy wywołany czynnikami antropogenicznymi i naturalnymi [Nannipieri i in., 2011]. Korzenie mają kluczowe znaczenie dla pozyskiwania wody i składników odżywczych przez roślinę gleba. Struktura i funkcja korzeni determinują eksplorację i eksploatację gleby oraz mają duży wpływ na pobieranie składników pokarmowych i wody, tolerancję na stres i produktywność upraw. Struktura korzeni, rozmieszczenie przestrzenne i charakterystyka systemów korzeniowych mają fundamentalne znaczenie dla zdolności roślin do chwytania zasobów gleby [Lynch, 2019] i wyczucia otaczającego środowiska gleby, wysyłając sygnały przez szlaki hormonalne [Shabala i in., 2016]. Głęboki wpływ mają właściwości fizyczne gleby, zwłaszcza jej wytrzymałość na wzrost korzeni i plony upraw [Correa et al., 2019]. Wraz ze wzrostem wytrzymałości gleby wzrasta tempo jej wysychania [Whalley i in., 2006]. W systemach rolniczych nadmierne używanie sprzętu rolniczego lub uprawa gleby przy nieodpowiedniej zawartości wody w glebie może również skutkować wyższą wytrzymałością gleby [Correa i in., 2019]. Fosfor (P) odgrywa kluczową rolę w zwiększaniu plonów i produktywność w rolnictwie [Wei i in., 2017]. Każdego roku z nawozów o wysokiej zawartości fosforu to około 3-4 miliony ton P_2O_5 migrujących z gleby do wód gruntowych na

całym świecie [Qin i in., 2010]. Proces ten jest istotną przyczyną eutrofizacji, będącą problemem środowiskowym od dziesięcioleci [Niyungeko et al., 2018]. Metody adsorpcji z różnymi adsorbentami są szeroko stosowane do zatrzymywania P w glebie, które są opłacalne i wydajne [Li i in., 2017]. Stwierdzono, że tlenki żelaza są skuteczne w zatrzymywaniu P w glebie. Jego mechanizm sugerował, że dwujądrowy kompleks tworzy się z jonami na powierzchni, gdzie wiązanie dwóch powierzchniowych jonów hydroksylowych zastępuje jeden jon fosforanu, w wyniku czego powstają kompleksy [Parfitt i wsp., 1975]. Jednak zdolności adsorpcyjne tlenków żelaza są na ogół ograniczone przez materię organiczną w glebie, na którą wpływa adsorpcja fosforanu [Schwertmann, 1966].

Celem niniejszego artykułu stanowi badanie zawartości fosforu w glebach ornych w obrębie zlewni rzeki Bug, na terenie Polski. Analizę tą przeprowadzono na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku.

2. Materiały i metody

W celu analizy zawartości fosforu w zlewni rzeki Bug w latach: 1995 – 2015 zastosowano wyniki otrzymane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Obiekt badawczy i lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach poniżej (Rys.1, Rys.2). Próbkę gleby pobrano na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni około 100 m² [Pakuła, 2011, Kuźniemska 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)

Fosfor przyswajalny oznaczono metodą Egnera-Riehma. [http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Na podstawie uzyskanych wyników zawartości fosforu w glebach użytkowanych rolniczo dorzecza rzeki Bug obliczono średnie arytmetyczne oraz odchylenie standardowe (SD). Dodatkowo przedstawiono wartości najmniejsze (min.) i największe (max.) z uzyskanych wyników. W kolejnym etapie analizy przeprowadzono przestrzenny rozkład zawartości fosforu w dorzeczu rzeki Bug, w obrębie terytorium Polski, wykorzystując w tym celu licencjonowany program Surfer 8.

Analizowanym obiektem badań stanowi dorzecze rzeki Bug. Rzeka ta jest jedną z najdłuższych rzek w Polsce, a jednocześnie należy do największego prawego dopływu Wisły i lewego Narwi. Na obszarze jej zlewni przeważają miasta o małej liczbie ludności. Wyróżnia się tu zaledwie trzy największe miasta: Siedlce (72 858 mieszk.), Biała Podlaska (55 424 mieszk.) oraz Chełm (69 016 mieszk.). W obrębie dorzecza Bugu występuje dziewięć wyróżniających się rodzajów działalności przemysłowej. Zaliczamy do nich przemysł szklarski, ceramiczny, grabarski, cementowy, elektrotechniczny, maszynowo-metalowy, lekki, spożywczy i turystyczny. Rzeka Bug przepływa przez trzy kraje: Polskę, Ukrainę oraz Białorusie. Na terytorium Polski osiąga długość 224 km, co stanowi 29% całkowitej jej długości. Powierzchnia dorzecza rzeki Bug ma wartość 39,4 tys. km², z czego na terytorium Republiki Białorusi leży zaledwie 9,2 tys. km², Ukrainy - 10,8 tys. km² (27,4%), a w obrębie granic Polski aż 19,4 tys. km² (49,2%). Rzeka Bug i jej dopływy stanowią także odbiornik dla ścieków ze źródeł komunalnych oraz przemysłowych. Dodatkowymi czynnikami zanieczyszczającymi są również ścieki docierające z Ukrainy z kopalni oraz zakładów przemysłowych. [Tarasiuk, 2019]. Opis analizowanych próbek gleby zestawiono poniżej w Tab. 1. gdzie uwzględniono typy gleby oraz ich klasę bonitacyjną i gatunek.

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) bielcowe	pl (piasek luźny)	ps (piasek słabogliniasty)
Wrotnów	V	(Ap) płowe	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Kałużyn	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 (głina piaszczysta)
Sławacinek	IIIb	(Bk) brunatne kwaśne	pgmp (piasek gliniasty mocny)	gp (głina piaszczysta)
Polatycze	IVa	(F) mady właściwe	psp (piasek słabogliniasty)	pg (piasek gliniasty)
Rybie	V	(Bw) brunatne wylugowane	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Józefin	IIIb	(Gc) rędziny czarnoziemne	gbc (głina 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)
Ułhówek	I	(C) czarnoziemy	płi (pył ilasty)	pyg (pył gliniasty)

Źródło: www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/

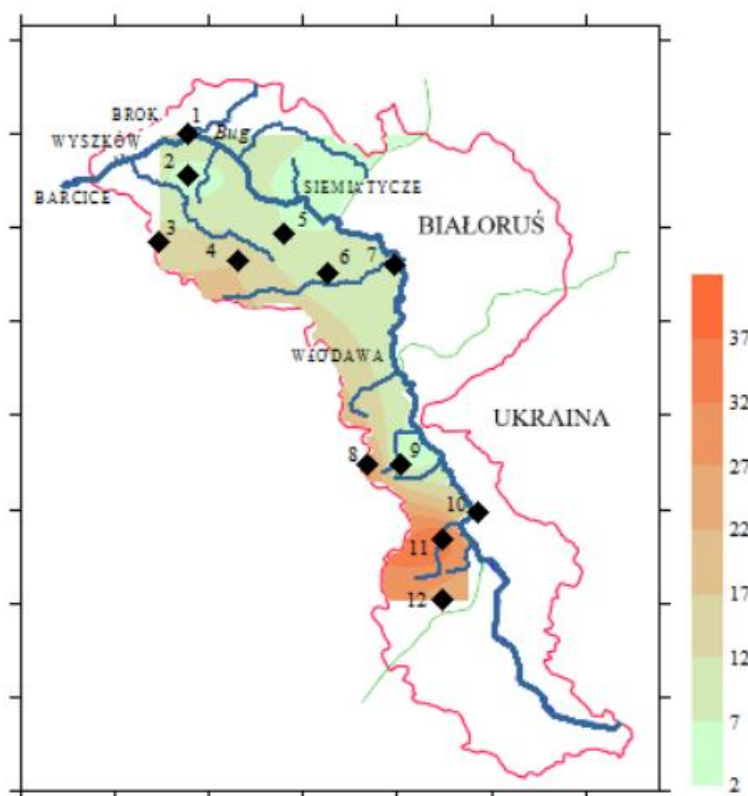
3. Wyniki i dyskusja

Zawartości fosforu zestawiono poniżej w tabeli (Tab. 2) są zróżnicowane, a średnie stężenia tego pierwiastka mieszczą się w zakresie od $13,29 \pm 9,28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $16,57 \pm 14,82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Minimalną koncentrację fosforu uzyskano w roku 2000 w miejscowości Józefin, gdzie osiągnęła wartość $1,70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Natomiast maksymalne zawartości fosforu zaobserwowano w 1995 roku, w miejscowości Rogalin, gdzie wyniosło $59,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabela 2. Zawartość fosforu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug w Polsce, w latach 1995-2015

Miejscowość	Rok				
	1995	2000	2005	2010	2015
Kałużyn	8,00	11,40	10,00	13,70	25,60
Zawisty Podlesne	4,40	3,20	3,80	3,90	2,70
Wrotnów	16,00	13,60	11,60	16,60	13,70
Zdany	14,40	17,90	13,00	19,70	18,60
Świniarów	7,40	5,70	6,70	9,40	6,00
Sławacinek Stary	10,30	9,50	6,80	7,30	9,60
Polatycze	9,20	7,90	9,10	9,40	7,50
Rybie	24,20	18,30	19,70	36,00	46,10
Józefin	2,60	1,70	4,80	3,60	4,20
Alojzów	14,80	10,70	13,60	10,60	19,30
Rogalin	59,50	46,20	38,60	23,00	21,10
Ułhówek	28,00	26,20	21,80	22,40	17,90
Podstawowe dane statystyczne					
Min	2,60	1,70	3,80	3,60	2,70
Max	59,50	46,20	38,60	36,00	46,10
Średnia arytmetyczna	16,57	14,36	13,29	14,63	16,03
Odchylenie standardowe	14,82	11,65	9,28	9,03	11,47

Przestrzenny rozkład zawartości fosforu w dorzeczu rzeki Bug (Rys. 3) pokazuje, że jedynie w punktach pomiarowo-kontrolnych zlokalizowanych w miejscowościach Rogalin, Rybie i Ułhówek wystąpiły zwiększone zawartości badanego pierwiastka. Wykonane badania zawartości badanego pierwiastka w glebach użytkowanych rolniczo zlewni rzeki Bug w latach 1995-2015 potwierdziła wcześniej przeprowadzone badania innych autorów, że najwyższe zawartości fosforu występują w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym, gdzie występuje silna koncentracja przemysłu górniczego, hutnictwa i energetyki. Zakłady zlokalizowane są w niewielkiej odległości od terenów użytkowanych rolniczo, co zwiększa prawdopodobieństwo skażenia ich emisjami z hut (Jaworska H., 2012). Ponadto stosowanie nawozów mineralnych zwiększa koncentracje w glebach użytkowanych rolniczo.



Rysunek 3. Rozkład przestrzenny średniej zawartości fosforu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] na przestrzeni lat 1995 - 2015 w glebach dorzecza rzeki Bug (Polska)

4. Wnioski

- Średnia zawartość fosforu w glebach ornych pobranych w obrębie zlewni rzeki Bug mieściła się w zakresie od $13,29 \pm 9,28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $16,57 \pm 14,82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Przeprowadzona analiza zawartości fosforu w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie zlewni rzeki Bug na przełomie lat 1995-2015 potwierdziła wcześniej przeprowadzone badania innych autorów, że najwyższe zawartości fosforu występują w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym, gdzie występuje silna koncentracja przemysłu górniczego, hutnictwa i energetyki.

Bibliografia:

1. http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/
2. C. Akselsson, O. Westling, M. Alveteg, G. Thelin, A.-M. Fransson, S. Hellsten The influence of N load and harvest intensity on the risk of P limitation in Swedish forest soils Sci. Total Environ., 404 (2–3) (2008), pp. 284-289.
3. M.S. Ansari, K.R. Young, M.E. Nicolas, Determining wavelenth for nitrogen and phosphorus nutrients through hyperspectral remote sensing in wheat (*Triticum aestivum* L.) plant, Int. J. Bio-Resource Stress Manag. 7 (2016) 653–662.
4. D. Binkley, P. Högberg Tamm review: revisiting the influence of nitrogen deposition on Swedish forests For. Ecol. Manage., 368 (2016), pp. 222-239.
5. D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White The story of phosphorus: global food security and food for thought Global Environ. Change, 19 (2) (2009), pp. 292-305.

6. Correa, J., Postma, J.A., Watt, M., Wojciechowski, T., 2019. Soil compaction and the architectural plasticity of root systems. *J. Exp. Bot.* 70, 6019–6034.
7. J.A.M. Demattê, A.A. Sousa, M.C. Alves, M.R. Nanni, P.R. Fiorio, R.C. Campos, Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing, *Geoderma*. 135 (2006) 179–195.
8. J.G. Ferwerda, A.K. Skidmore, Can nutrient status of four woody plant species be predicted using field spectrometry? *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 62 (2007) 406–414.
9. R.H. Foy, P.J.A. Withers, The contribution of agricultural phosphorus to eutrophication, *Proc. - Fertil. Soc.* 365 (1995) 1–32 (United Kingdom). [5] J.T. Sims. Phosphorus soil testing innovations for water quality protection. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37–41.
10. E. Frossard, L.M. Condron, A. Oberson, S. Sinaj, J. Fardeau Processes governing phosphorus availability in temperate soils *J. Environ. Qual.*, 29 (1) (2000), pp. 15-23.
11. Gondek Krzysztof, Filipek-Mazur Barbara, 2005. Degradacja i rekultywacja gruntów. Przyrodnicze użytkowanie odpadów. *Inżynieria Ekologiczna* Nr 10, 106-114.
12. P. Gundersen, I.K. Schmidt, K. Raulund-Rasmussen Leaching of nitrate from temperate forests effects of air pollution and forest management *Environ. Rev.*, 14 (1) (2006), pp. 1-57.
13. P.M. Haygarth, R.D. Bardgett, L.M. Condron, Nitrogen and phosphorus cycles and their management, *Soil Cond. Plant Growth*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford 2013, pp. 132–159.
14. M.J. Hedley, J.W.B. Stewart, B.S. Chauhan, Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46 (1982) 970–976.
15. P. Khanna, Assessment of Changes in the Phosphorus Status of Forest Ecosystems in Germany: Literature Review and Analysis of Existing Data a Report to the German Federal Ministry of Food, Agriculture and, Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt, Goßtingen, 2007.
16. 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 nikiem. *Inżynieria Ekologiczna* Nr 27, str. 92-99.
17. R. Li, J.J. Wang, B. Zhou, Z. Zhang, S. Liu, S. Lei, R. Xiao Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment *J. Clean. Prod.*, 147 (2017), pp. 96-107
18. Lynch, J.P., 2019. Root phenotypes for improved nutrient capture: an underexploited opportunity for global agriculture. *New Phytol.* 223, 548–564.
19. A.B. McBratney, B. Minasny, R. Viscarra Rossel, Spectral soil analysis and inference systems: a powerful combination for solving the soil data crisis, *Geoderma*. 136 (2006) 272–278.
20. O. Mutanga, A.K. Skidmore, H.H.T. Prins, Predicting in situ pasture quality in the Kruger National Park, South Africa, using continuum-removed absorption features, *Remote Sens. Environ.* 89 (2004) 393–408.

21. P. Nannipieri, L. Giagnoni, L. Landi, G. Renella, *Phosphorus in action*, 26 (2011) 215–243.
22. D.M. Nash, P.M. Haygarth, B.L. Turner, L.M. Condron, R.W. McDowell, A.E. Richardson, M. Watkins, M.W. Heaven, Using organic phosphorus to sustain pasture productivity: a perspective, *Geoderma*. 221–222 (2014) 11–19.
23. J. Niederberger, B. Todt, A. Boča, R. Nitschke, M. Kohler, P. Kühn, J. Bauhus, Use of near-infrared spectroscopy to assess phosphorus fractions of different plant availability in forest soils, *Biogeosciences*. 12 (2015) 3415–3428.
24. C. Niyungeko, X. Liang, C. Liu, M. Sheteiwy, H. Zhang, J.J. Zhou, G.M. Tian Effect of biogas slurry application rate on colloidal phosphorus leaching in paddy soil: a column study *Geoderma*, 325 (2018), pp. 117-124.
25. 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.
26. R.L. Parfitt, R.J. Atkinson, R.S.C. Smart The mechanism of phosphate fixation by iron oxides 1 *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 39 (5) (1975), pp. 837-841.
27. W.J., Parry, M.A.J., 2012. Genotypic variation in the ability of wheat roots to penetrate wax layers. *Plant Soil* 364, 171–179J. Reeves, G. McCarty, T. Mimmo, The potential of diffuse reflectance spectroscopy for the determination of carbon inventories in soils, *Environ. Pollut.* 116 (2002) 277–284.
28. H. Rennenberg, C. Herschbach, Phosphorus nutrition of woody plants: many questions - few answers, *Plant Biol.* 15 (2013) 785–788.
29. Shabala, S., White, R.G., Djordjevic, M.A., Ruan, Y.L., Mathesius, U., 2016. Root-to-shoot signalling: integration of diverse molecules, pathways and functions. *Funct. Plant Biol.* 43, 87–104.
30. J. Shen, L. Yuan, J. Zhang, H. Li, Z. Bai, X. Chen, W. Zhang, F. Zhang, Phosphorus dynamics: from soil to plant, *Plant Physiol.* 156 (2011) 997–1005.
31. K.D. Shepherd, M.G. Walsh, Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66 (2002) 988–998.
32. U. Schwertmann Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide *Nature*, 212 (5062) (1966), pp. 645-646.
33. 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.
34. H.L. Qin, Zhi Quan, X.L. Liu, M.D. Li, Y. Zong, J.S. Wu, W.X. Wei Phosphorus status and risk of phosphate leaching loss from vegetable soils of different planting years in suburbs of Changsha, *China Agric. Sci. China*, 9 (11) (2010), pp. 1641-1649.
35. D.P. Van Vuuren, A.F. Bouwman, A.H. Beusen Phosphorus demand for the 1970–2100 period: a scenario analysis of resource depletion *Global Environ. Change*, 20 (3) (2010), pp. 428-439.
36. R.A. Viscarra Rossel, D.J.J. Walvoort, A.B. McBratney, L.J. Janik, J.O. Skjemstad, Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties, *Geoderma*. 131 (2006) 59–75.

37. Wallander, T. Wickman, G. Jacks Apatite as a P source in mycorrhizal and non-mycorrhizal *Pinus sylvestris* seedlings *Plant Soil*, 196 (1) (1997), pp. 123-131.
38. K. Wei, H. Bao, S. Huang, L. Chen Effects of long-term fertilization on available P, P composition and phosphatase activities in soil from the Huang-Huai-Hai Plain of China *Agric. Ecosyst. Environ.*, 237 (2017), pp. 134-142.
39. F. Werner, T.R. de la Haye, S. Spielvogel, J. Prietzel Small-scale spatial distribution of phosphorus fractions in soils from silicate parent material with different degree of podzolization *Geoderma*, 302 (2017), pp. 52-65.
40. Whalley, W.R., Clark, L.J., Gowing, D.J.G., Cope, R.E., Lodge, R.J., Leeds-Harrison, P.B., 2006. Does soil strength play a role in wheat yield losses caused by soil drying? *Plant Soil* 280, 279–290.
41. Whalley, W.R., Dodd, I.C., Watts, C.W., Webster, C.P., Phillips, A.L., Andralojc, J., White, R.P., Davies, P.J.A. Withers, P.M. Haygarth, Agriculture, phosphorus and eutrophication: a European perspective, *Soil Use Manag.* 23 (2007) 1–4.
42. L. Yu, G. Zanchi, C. Akselsson, H. Wallander, S. Belyazid Modeling the forest phosphorus nutrition in a southwestern Swedish forest site *Ecol. Model.*, 369 (2018), pp. 88-100.

17. ANALIZA ZAWARTOŚCI ŻELAZA W GLEBACH ORNYCH ZLEWNI RZEKI BUG (POLSKA) W LATACH 1995 - 2015

mgr inż. Urszula Tarasiuk¹

Politechnika Białostocka

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska

ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

E-mail: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Żelazo jest metalem przejściowym występującym w największej ilości w skorupie ziemskiej i minerałach. Utlenianie i redukcja Fe ma głęboki wpływ na globalny cykl biogeochemiczny składników pokarmowych (np. C, N i P), organicznych (np. fluorowcowane związki organiczne i nitroorganiczne) oraz zanieczyszczeń nieorganicznych (np. Cr i U) (Huang i in., 2009; Kappler i Straub, 2005). W szczególności redukcja nawet niewielkiej ilości Fe może znacząco wpłynąć na właściwości powierzchniowe minerałów zawierających żelazo oraz minerałów zawierających żelazo (II). Wytwarzane podczas chemicznego i biologicznego rozpuszczania redukcyjnego mogą zapewnić reaktywną powierzchnię Fe (II), która jest zdolna do udziału we wtórnych reakcjach redoks lub tworzenia minerałów (Pallud et al., 2010). Celem niniejszego artykułu stanowi badanie zawartości żelaza w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie dorzecza rzeki Bug, na terenie Polski. Analizę tą przeprowadzono na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku. Żelazo podobnie jak inne pierwiastki śladowe oznaczono metodą ASA. Natomiast przed oznaczeniem każda z próbek gleby została poddana procesowi mineralizacji, którą wykonano systemem zamkniętym CEM Mars-5 [http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Na podstawie uzyskanych wyników stężenia żelaza w glebach użytkowanych rolniczo dorzecza rzeki Bug obliczono m. in. średnie arytmetyczne oraz odchylenie standardowe (SD). Ponadto przedstawiono wartości najmniejsze (min.) i największe (max.) otrzymanych wyników. Następnie wykonano przestrzenny rozkład zawartości żelaza w zlewni rzeki Bug, w obrębie terytorium Polski, wykorzystując w tym celu licencjonowany program Surfer 8. Koncentracje żelaza przedstawione poniżej w tabeli (Tab. 2) są zróżnicowane, a średnie jego stężenie jego zawartości mieszczą się w zakresie od $0,46 \pm 0,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $0,72 \pm 0,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Minimalne stężenie Fe zaobserwowano w 2010 i 2015 roku kolejno w miejscowościach Polatycze i Zawisty Podleśne, które wyniosło $0,23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Z kolei maksymalne zawartości badanego pierwiastka (Fe) odnotowano w 1995 roku, w miejscowości Ułhówek, gdzie osiągnęły wartość równą $1,41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Słowa kluczowe: żelazo, gleba użytkowana rolniczo, zlewnia, rzeka Bug

1. Wstęp

Żelazo jest metalem przejściowym występującym w największej ilości w skorupie ziemskiej i minerałach. Utlenianie i redukcja Fe ma głęboki wpływ na globalny cykl biogeochemiczny składników pokarmowych (np. C, N i P), organicznych (np. fluorowcowane związki organiczne i nitroorganiczne) oraz zanieczyszczeń nieorganicznych (np. Cr i U) (Huang i in., 2009; Kappler i Straub, 2005). W szczególności redukcja nawet niewielkiej ilości Fe może znacząco wpłynąć na właściwości powierzchniowe minerałów zawierających żelazo oraz minerałów zawierających żelazo (II). Wytwarzane podczas chemicznego i biologicznego rozpuszczania redukcyjnego mogą zapewnić reaktywną powierzchnię Fe (II),

która jest zdolna do udziału we wtórnych reakcjach redoks lub tworzenia minerałów (Pallud et al., 2010). W środowisku beztlenowym następuje redukcja żelaza za pośrednictwem drobnoustrojów jest to główna droga redukcji żelaza, która może zmniejszyć rozpuszczone lub stałe żelazo do postaci żelaznej podczas łączenia utleniania substancji, takich jak związki organiczne (Lovley, 1997; Honetschlägerová i in., 2018). Nie tylko zmienia formę i rozmieszczenie żelaza i materii organicznej w środowisku, ale także ma istotny wpływ na procesy migracji i transformacji innych substancji, zwłaszcza niektórych zanieczyszczeń, które budzą powszechne obawy, takie jak fosfor, arsen, mangan i niektóre zanieczyszczenia organiczne (Kashefi i Lovley, 2000; Lovley i Anderson, 2000; Lee i wsp., 2012; Ventura i in., 2015; Dai i in., 2018). Przeprowadzono wiele badań w celu zbadania redukcji Fe w różne typy wodorotlenków Fe (III) (Roden, 2003; Zachara i in., 1998), minerały zawierające żelazo (Ambikadevi i Lalithambika, 2000; Dong i in., 2003) oraz środowisko naturalne (Minyard i Burgos, 2007; Teh i in., 2008). Rudy darniowe to osadowe złoża żelaza (Ramanaidou i Wells, 2014), typowo występujący na terenach nisko położonych, takich jak bagna, torfowiska, łąki lub doliny rzeczne i mikro-obniżenia z wodami gruntowymi występującymi blisko powierzchni (Kaczorek i Zagórski, 2007). Rudy darniowe to naziemne nagromadzenia minerałów żelaza (Fe), zwłaszcza tlenków Fe i wodorotlenków (Banning, 2008) rozwinięte w hydromorficzne, piaszczyste i gliniaste aluwia i glebę (De Geyter et al., 1985; Landuydt, 1990), którego występowanie odnotowano w centralnej i północnej Europie, Azji i Ameryce Północnej (Crerar i in., 1979; Breuning-Madsen i wsp., 2000; Ratajczak i Rzepa, 2011). Jakość gleby ma kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa żywności, zdrowia ludzi i zrównoważenia ekosystemu. Intensyfikacja oddziaływania miejskiego, przemysłowego i działalność rolnicza degraduje jakość gleby poprzez zanieczyszczenie gleby, mierzone stężeniem metali ciężkich (Zeng i in., 2018). Na przykład zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi stało się poważnym problemem środowiskowym w południowych Chinach w związku z szybką industrializacją (Pan i in., 2018; Zhang i in., 2019). Globalne badania sugerują, że nagromadzenia metali ciężkich były zależne od miejsca i przestrzenie niejednorodne, z wyższymi koncentracjami na obszarach o intensywnych zakłóceniach ludzkich, takich jak górnictwo i hutnictwo (Jamal i in., 2019; Li i in., 2014), przemysł / ruch drogowy (Cai i in., 2019; Kim i in., 2017; Song i in., 2015), nawadnianie ściekami (Meng i in., 2016), urbanizacja (Duzgoren-Aydin i in., 2006; Song i in., 2018) oraz nawozy i stosowanie pestycydów (Shi i in., 2019b). Ze względu na obawy zagrożenia dla środowiska i zdrowia ludzkiego, zbadano wpływ nawadniania gleb ściekami oczyszczonymi (Ai i in., 2018; Delibacak, 2009), ponowne wykorzystanie zdegradowanej wody (Corwin i Ahmadb, 2015), działalność wydobywczą (Chandra i in., 2014; Ordonez Fernandez i in., 2007 ~), intensywne zastosowania agrochemiczne (Gil i in., 2018) oraz wody w zbiornikach przy wahaniach ich poziomu (Pei i in., 2018) w czasie.

Celem niniejszego artykułu stanowi badanie zawartości żelaza w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie dorzecza rzeki Bug, na terenie Polski. Analizę tą przeprowadzono na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku.

2. Materiały i metody

W celu oceny zawartości żelaza (Fe) w dorzeczu rzeki Bug w latach: 1995 - 2015 zastosowano wyniki uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Zarówno obiekt badawczy jak również lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach (Rys.1, Rys.2). Próbkę gleby zostały pobrane na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni osiagającej wartość około 100 m² [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)

Żelazo podobnie jak inne pierwiastki śladowe oznaczono metodą ASA. Natomiast przed oznaczeniem każda z próbek gleby została poddana procesowi mineralizacji, którą wykonano systemem zamkniętym CEM Mars-5 [http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Na podstawie uzyskanych wyników stężenia żelaza w glebach użytkowanych rolniczo dorzecza rzeki Bug obliczono m. in. średnie arytmetyczne oraz odchylenie standardowe (SD). Ponadto przedstawiono wartości najmniejsze (min.) i największe (max.) otrzymanych wyników. Następnie wykonano przestrzenny rozkład zawartości żelaza w zlewni rzeki Bug, w obrębie terytorium Polski, wykorzystując w tym celu licencjonowany program Surfer 8.

Analizowanym obiektem badawczym jest dorzecze rzeki Bug. Bug stanowi jedną z najdłuższych rzek Polski i jednocześnie zalicza się ją do największego prawego dopływu Wisły oraz lewego Narwi. Rzeką ta przepływa przez trzy następujące kraje: Polskę, Ukrainę i Białoruś. Na terytorium Polski rzeka Bug osiąga długość 224 km, co stanowi około jedną trzecią całkowitej jej długości. Natomiast powierzchnia zlewni rzeki Bug osiąga wartość 39,4 tys. km², z czego na terytorium Republiki Białorusi znajduje się jedynie 9,2 tys. km², Ukrainy - 10,8 tys. km² (27,4%), a w obrębie granic Polski aż 19,4 tys. km² (49,2%). Na obszarze zlewni przeważają miasta o niewielkiej liczbie ludności. Na terenie jej zlewni wyróżnia się trzy największe miasta: Siedlce (72 858 mieszk.), Chełm (69 016 mieszk.) oraz Biała Podlaska (55 424 mieszk.). W obrębie dorzecza Bugu występuje dziewięć głównych rodzajów działalności przemysłowej tj. cementowy, elektrotechniczny, spożywczy, grabarski, szklarski, ceramiczny, maszynowo-metalowy, lekki oraz turystyczny. Ponadto rzeka Bug wraz ze swymi dopływami jest również odbiornikiem ścieków pochodzących ze źródeł komunalnych oraz przemysłowych. Innymi czynnikami zanieczyszczającymi Bug są również ścieki wypływające z terytorium Ukrainy, z zakładów przemysłowych i kopalni

[Tarasiuk, 2019]. Opis poddanych analizie próbek gleby zestawiono poniżej w tabeli (Tab. 1.) Uwzględniono w niej klasę bonitacyjną, gatunek oraz typ gleby.

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) bielcowe	pl (piasek luźny)	ps (piasek słabogliniasty)
Wrotnów	V	(Ap) płowe	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Kałużyn	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 (głina piaszczysta)
Sławacinek	IIIb	(Bk) brunatne kwaśne	pgmp (piasek gliniasty mocny)	gp (głina piaszczysta)
Polatycze	IVa	(F) mady właściwe	psp (piasek słabogliniasty)	pg (piasek gliniasty)
Rybie	V	(Bw) brunatne wylugowane	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Józefin	IIIb	(Gc) rędziny czarnoziemne	gbc (głina 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)
Ułhówek	I	(C) czarnoziemy	pli (pył ilasty)	pyg (pył gliniasty)

Źródło: www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/

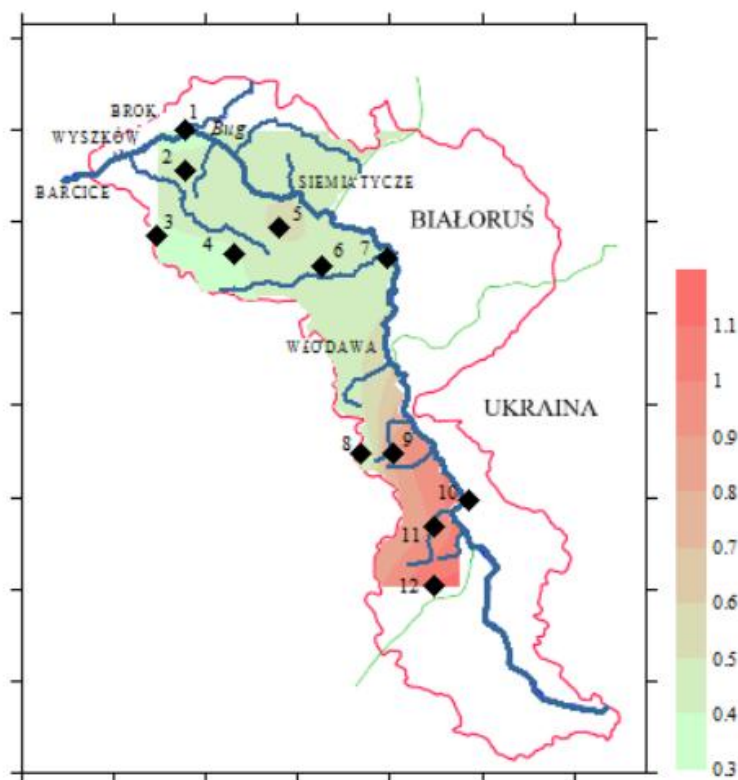
3. Wyniki i dyskusja

Koncentracje żelaza przedstawione poniżej w tabeli (Tab. 2) są zróżnicowane, a średnie jego stężenie jego zawartości mieszczą się w zakresie od $0,46 \pm 0,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $0,72 \pm 0,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Minimalne stężenie Fe zaobserwowano w 2010 i 2015 roku kolejno w miejscowościach Polatycze i Zawisty Podleśne, które wyniosło $0,23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Z kolei maksymalne zawartości badanego pierwiastka (Fe) odnotowano w 1995 roku, w miejscowości Ułhówek, gdzie osiągnęły wartość równą $1,41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabela 2. Zawartość żelaza [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug w Polsce, w latach 1995-2015

Miejscowość	Rok				
	1995	2000	2005	2010	2015
Kałużyn	0,35	0,33	0,35	0,32	0,30
Zawisty Podleśne	0,57	0,54	0,58	0,44	0,23
Wrotnów	0,35	0,40	0,43	0,39	0,35
Zdany	0,41	0,42	0,36	0,39	0,34
Świniarów	0,55	0,50	0,47	0,59	0,53
Sławacinek Stary	0,48	0,56	0,51	0,44	0,44
Polatycze	0,47	0,38	0,45	0,34	0,28
Rybie	0,36	0,40	0,30	0,23	0,25
Józefin	1,08	0,83	0,92	0,87	0,77
Alojzów	1,31	1,33	1,04	0,87	0,80
Rogalin	1,25	0,97	0,92	0,72	0,63
Ulhówek	1,41	1,18	1,27	1,08	0,63
Podstawowe dane statystyczne					
Min	0,35	0,33	0,30	0,23	0,23
Max	1,41	1,33	1,27	1,08	0,80
Średnia arytmetyczna	0,72	0,65	0,63	0,56	0,46
Odchylenie standardowe	0,40	0,33	0,31	0,26	0,19

Przestrzenny rozkład koncentracji żelaza w glebach pobranych w obrębie zlewni rzeki Bug (Rys. 3) pokazuje, że zaledwie w punktach pomiarowo-kontrolnych zlokalizowanych w miejscowościach Józefin, Alojzów, Rogalin oraz Ulhówek wystąpiły zwiększone zawartości tego pierwiastka ($0,63\text{--}1,41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Przeprowadzona analiza koncentracji analizowanego pierwiastka (Fe) w glebach ornych dorzecza rzeki Bug na przełomie lat 1995-2015 potwierdziła badania innych autorów dotyczących wpływu Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, tj. teren silnie uprzemysłowiony gdzie przeważa głównie przemysł górniczy, hutnictwo i energetyka na stopień zanieczyszczenia analizowanym pierwiastkiem gleb użytkowanych rolniczo. Ponadto w glebach na obszarach użytkowanych rolniczo, położonych w sąsiedztwie ruchliwych tras komunikacyjnych wzrasta zawartość pierwiastków śladowych w odniesieniu do tła geochemicznego [Kabata-Pendias, Pendias, 1999]. Najwyższe koncentracje obserwuje się w glebach oraz roślinach pobranych w odległości 20–40 m od jezdni, przy większych odległościach następuje spadek emisji pierwiastków śladowych, a przy odległości ok. 100–150 m ich koncentracje jest znikome [Eichler, 1989, Szyszlak-Bargłowski i in., 2013].



Rysunek 3. Rozkład przestrzenny średniej zawartości żelazo [mg·kg⁻¹] na przestrzeni lat 1995 - 2015 w glebach dorzecza rzeki Bug (Polska)

4. Wnioski

- Średnia zawartość Fe w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug mieściła się w zakresie od $0,46 \pm 0,19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $0,72 \pm 0,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Przeprowadzona ocena zawartości żelaza w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie zlewni rzeki Bug w latach 1995-2015 potwierdziła badania innych autorów dotyczących wpływu Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, tj. teren silnie uprzemysłowiony gdzie przeważa głównie przemysł górniczy, hutnictwo i energetyka na stopień zanieczyszczenia analizowanym pierwiastkiem gleb użytkowanych rolniczo.

Bibliografia:

1. http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/
2. Ambikadevi, V.R., Lalithambika, M., 2000. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science* 16, 133–145.
3. A. Banning Bog iron ores and their potential role in arsenic dynamics: an overview and a „paleo example“ *Eng. Life Sci.*, 8/6 (2008), pp. 641-649.
4. H. Breuning-Madsen, J. Rønsbo, M.K. Holst Comparison of the composition of iron pans in Danish burial mounds with bog iron and spodic material *Catena*, 39 (2000), pp. 1-9.
5. L.M. Cai, Q.S. Wang, H.H. Wen, J. Luo, S. Wang Heavy metals in agricultural soils from a typical township in Guangdong Province, China: occurrences and spatial distribution *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 168 (2019), pp. 184-191.

6. R. Chandra, B. Prusty, P.A. Azeez Spatial variability and temporal changes in the trace metal content of soils: implications for mine restoration plan *Environ. Monit. Assess.*, 186 (2014).
7. D.L. Corwin, H.R. Ahmadb Spatio-temporal impacts of dairy lagoon water reuse on soil: heavy metals and salinity *Environ. Sci. Process. Impacts*, 17 (2015), p. 1731.
8. D.A. Crerar, G.W. Knox, J.L. Means Biogeochemistry of bog iron of the New Jersey Pine barrens *Chem. Geol.*, 24 (1979), pp. 111-135.
9. X.Y. Dai, P. Li, J. Tu, R. Zhang, D.Z. Wei, B. Li, Y.H. Wang, Z. Jiang Evidence of arsenic mobilization mediated by an indigenous iron reducing bacterium from high arsenic groundwater aquifer in Hetao Basin of Inner Mongolia, China *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 128 (2018), pp. 22-27.
10. S. Delibacak Influence of treated sewage sludge applications on temporal variations of plant nutrients and heavy metals in a Typic Xerofluvent soil *Nutrient Cycl. Agroecosyst.*, 83 (2009), pp. 249-257.
11. Dong, H.L., Kukkadapu, R.K., Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Kostandarithes, H.M., 2003. Microbial reduction of structural Fe(III) in illite and goethite. *Environmental Science and Technology* 37, 1268–1276.
12. N.S. Duzgoren-Aydin, C.S. Wong, A. Aydin, Z. Song, M. You, X.D. Li Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China *Environ. Geochem. Health*, 28 (2006), pp. 375-391.
13. G. De Geyter, R.E. Vandengerghe, L. Verdonck, G. Stoops Mineralogy of holocene bog-iron ore in northern Belgium *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*, 153 (1985), pp. 1-17.
14. Gondek Krzysztof, Filipek-Mazur Barbara, 2005. Degradacja i rekultywacja gruntów. *Przyrodnicze użytkowanie odpadów. Inżynieria Ekologiczna* Nr 10, 106-114.
15. C. Gil, R. Boluda, J.A.R. Martin, M. Guzman, F. del Moral, J. Ramos-Miras Assessing soil contamination and temporal trends of heavy metal contents in greenhouses on semiarid land *Land Degrad. Dev.*, 29 (2018), pp. 3344-3354.
16. L. Honetschlägerová, R. Škarohlíd, M. Martinec, M. Šír, V. Luciano Interactions of nanoscale zero valent iron and iron reducing bacteria in remediation of trichloroethene *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 127 (2018), pp. 241-246.
17. Huang, B., Yu, K., Gambrell, R.P., 2009. Effects of ferric iron reduction and regeneration on nitrous oxide and methane emissions in a rice soil. *Chemosphere* 74, 481–486.
18. A. Jamal, M.A. Delavar, A. Naderi, N. Nourieh, B. Medi, A.H. Mahvi Distribution and health risk assessment of heavy metals in soil surrounding a lead and zinc smelting plant in Zanjan, Iran. *Human and Ecological Risk Assessment Int. J.*, 25 (2019), pp. 1018-1033.
19. D. Kaczorek, Z. Zagórski Micromorphological characteristics of the bsm horizon in soils with bog iron ore *Pol. J. Soil Sci.*, 40 (2007), pp. 81-87.
20. Kappler, A., Straub, K.L., 2005. Geomicrobiological cycling of iron. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 59, 85–108.
21. K. Kashefi, D.R. Lovley Reduction of Fe(III), Mn(IV), and toxic metals at 100°C by *Pyrobaculum islandicum* *Appl. Environ. Microbiol.*, 66 (2000), pp. 1050-1056.
22. H.S. Kim, K.-R. Kim, W.-I. Kim, G. Owens, K.-H. Kim Influence of road proximity on the concentrations of heavy metals in Korean urban agricultural soils and crops *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 72 (2017), pp. 260-268.

23. Kuziemska Beata, Kalembsa 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. *Inżynieria Ekologiczna* Nr 27, str. 92-99.
24. Kögel-Knabner, I., Amelung, W., Cao, Z., Fiedler, S., Frenzel, P., Jahn, R., Kalbitz, K., Kölbl, A., Schloter, M., 2010. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma* 157, 1–14.
25. C.J. Landuydt Micromorphology of iron minerals from bog ores of the Belgian Campine area *Soil Micro-Morphol.: Basic Appl. Sci.* (1990), pp. 289-294.
26. K.Y. Lee, J. Bosch, R.U. Meckenstock Use of metal-reducing bacteria for bioremediation of soil contaminated with mixed organic and inorganic pollutants *Environ. Geochem. Health*, 34 (2012), pp. 135-142.
27. J.Q. Li, D.Z. Cen, D.L. Huang, X.F. Li, J.J. Xu, S.L. Fu, R. Cai, X.C. Wu, M. Tang, Y. Sun, J.R. Zhang, J.F. Zheng Detection and analysis of 12 heavy metals in blood and hair sample from a general population of Pearl River delta area *Cell Biochem. Biophys.*, 70 (2014), pp. 1663-1669.
28. D.R. Lovley Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments *FEMS Microbiol. Rev.*, 20 (1997), pp. 305-313.
29. D.R. Lovley, R.T. Anderson Influence of dissimilatory metal reduction on fate of organic and metal contaminants in the subsurface *Hydrogeol. J.*, 8 (2000), pp. 77-88.
30. W. Meng, Z. Wang, B. Hu, Z. Wang, H. Li, R.C. Goodman Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin China: a case study assessment *Agric. Water Manag.*, 171 (2016), pp. 153-161.
31. Minyard, M.L., Burgos, W.D., 2007. Hydrologic flow controls on biologic iron(III) reduction in natural sediments. *Environmental Science and Technology* 41, 1218–1224.
32. R. Ordóñez Fernández, J.V. Giraldez Cervera, K. Vanderlinden, R. Carbonell Bojollo, P. González Fernández Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. Post cleaning effects. *Water, air Soil Pollut*, 178 (2007), pp. 229-243.
33. 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.
34. Pallud, C., Masue-Slowey, Y., Fendorf, S., 2010. Aggregate-scale spatial heterogeneity in reductive transformation of ferrihydrite resulting from coupled biogeochemical and physical processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2811–2825.
35. L.B. Pan, Y. Wang, J. Ma, Y. Hu, B.Y. Su, G.L. Fang, L. Wang, B. Xiang A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.*, 25 (2018), pp. 1055-1069.
36. S. Pei, Z. Jian, Q. Guo, F. Ma, A. Qin, Y. Zhao, X. Xin, W. Xiao Temporal and spatial variation and risk assessment of soil heavy metal concentrations for water-level-fluctuating zones of the Three Gorges Reservoir *J. Soils Sediments*, 18 (2018), pp. 2924-2934.
37. E. Ramanaidou, M.A. Wells Sedimentary hosted iron ores *Treatise Geochem.*, 13 (2014), pp. 313-355.

38. T. Ratajczak, G. Rzepa Lokalne Kopaliny mineralne mineralne A możliwości ich wykorzystania W ochronie środowiska (Na przykładzie mazurskich rud darniowych) *Inżynieria Ekologiczna*, 27 (2011), pp. 161-169.
39. Roden, E.E., 2003. Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction. *Environmental Science and Technology* 37, 1319–1324.
40. T. Shi, Y. Zhang, Y. Gong, J. Ma, H. Wei, X. Wu, L. Zhao, H. Hou Status of cadmium accumulation in agricultural soils across China (1975–2016): from temporal and spatial variations to risk assessment *Chemosphere*, 230 (2019), pp. 136-143.
41. H. Song, K. Hu, Y. An, C. Chen, G. Li Spatial distribution and source apportionment of the heavy metals in the agricultural soil in a regional scale *J. Soils Sediments*, 18 (2018), pp. 852-862.
42. Q. Song, S. Jabeen, I. Haider Shamsi, Z. Zhu, X. Liu, P. Charles Brookes Spatio-temporal variability of heavy metal concentrations in soil-rice system and its socio-environmental analysis *Int. J. Agric. Biol.*, 18 (2015) 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.
43. Teh, Y.A., Dubinsky, E.A., Silver, W.L., Carlson, C.M., 2008. Suppression of methanogenesis by dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria in tropical rain forest soils: implications for ecosystem methane flux. *Global Change Biology* 14, 413–422.
44. B.A. Ventura, F. González, A. Ballester, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz Bioreduction of iron compounds by *Aeromonas hydrophila* *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 103 (2015), pp. 69-76.
45. Yao, H., Conrad, R., 2000. Effect of temperature on reduction of iron and production of carbon dioxide and methane in anoxic wetland rice soils. *Biology and Fertility of Soils* 32, 135–141.
46. S. Ai, B. Liu, Y. Yang, J. Ding, W. Yang, X. Bai, S. Naeem, Y. Zhang Temporal variations and spatial distributions of heavy metals in a wastewater-irrigated soil-eggplant system and associated influencing factors *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 153 (2018), pp. 204-214.
47. Y.Y. Zeng, Z.N. Lai, W.L. Yang, H.Y. Li Distribution of heavy metals in surface sediments from the Pearl River outlets, south China: five-year monitoring program *Fresenius Environ. Bull.*, 27 (2018), pp. 574-583.
48. Y.H. Zhang, D.Y. Hou, D. O'Connor, Z.T. Shen, P.L. Shi, Y.S. Ok, D.C.W. Tsang, Y. Wen, M.N. Luo Lead contamination in Chinese surface soils: source identification, spatial-temporal distribution and associated health risks *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 49 (2019), pp. 1386-1423.

18. BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ AZOTU W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO ZLEWNI RZEKI BUG (1995 – 2015)

mgr inż. Urszula Tarasiuk

Politechnika Białostocka

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

Katedra Technologii w Inżynierii Środowiska

ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

E-mail: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Azot (N) stanowi niezbędny składnik odżywczy roślin. Stosowanie N i P jest kluczowym czynnikiem poprawiającym plony (Zhang i in., 2009; Wang i in., 2014). Jednym z powszechnych podejść jest zwiększenie nakładów nawozów, zwłaszcza azotu (Zhu i Chen, 2002). Nadmierne stosowanie N w dłuższej perspektywie to główny czynnik ograniczający produkcję roślinną (Zhai i in., 2019). Plony upraw i dawka N nie zawsze są dodatnio skorelowane, ponieważ nadmiar N zastosowany do gleby nie może zostać całkowicie wchłonięty przez uprawę. Nadmiar azotu zmniejsza efektywność wykorzystania azotu i marnuje zasoby, a co ważniejsze degraduje środowisko (Zhai i in., 2019; Officer i in., 2015; Sun i in., 2016). Celem niniejszego artykułu stanowi badanie zawartości azotu w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie zlewni rzeki Bug, na terenie Polski. Analizę tą przeprowadzono na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku. W celu oceny zawartości azotu w dorzeczu rzeki Bug w latach: 1995 - 2015 wykorzystano wyniki uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Zarówno obiekt badawczy jak i lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach (Rys.1, Rys.2). Próbkę gleby zostały pobrane na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni około 100 m² [Pakuła, 2011, Kuziemska i in., 2011, Gondek i in., 2005, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Koncentracje azotu są nieznacznie zróżnicowane, a jego średnie stężenie wahają się w zakresie od 0,09±0,07 mg·kg⁻¹ do 0,12±0,08 mg·kg⁻¹. Minimalną zawartość N_{org} odnotowano w roku 1995 w miejscowości Alojzów, gdzie osiągnęła wartość 0,04 mg·kg⁻¹. Natomiast maksymalną zawartość badanego pierwiastka zaobserwowano w 2010 roku, w miejscowości Józefin, gdzie wyniosło 0,41 mg·kg⁻¹.

Słowa kluczowe: azot, gleba użytkowana rolniczo, zlewnia, rzeka Bug

1. Wstęp

Azot (N) stanowi niezbędny składnik odżywczy roślin. Stosowanie N i P jest kluczowym czynnikiem poprawiającym plony (Zhang i in., 2009; Wang i in., 2014). Jednym z powszechnych podejść jest zwiększenie nakładów nawozów, zwłaszcza azotu (Zhu i Chen, 2002). Nadmierne stosowanie N w dłuższej perspektywie to główny czynnik ograniczający produkcję roślinną (Zhai i in., 2019). Plony upraw i dawka N nie zawsze są dodatnio skorelowane, ponieważ nadmiar N zastosowany do gleby nie może zostać całkowicie wchłonięty przez uprawę. Nadmiar azotu zmniejsza efektywność wykorzystania azotu i marnuje zasoby, a co ważniejsze degraduje środowisko (Zhai i in., 2019; Officer i in., 2015; Sun i in., 2016). Jednakże ulatnianie się amoniaku spowodowane zastosowaniem nawozu azotowego w działalności rolniczej jest ważnym źródłem globalnej emisji amoniaku (Bouwman et al., 2002), stanowiącej około 80–90% całkowitej antropogenicznej emisji

amoniaku (Bouwman et al., 1997; Xu et al., 2019). W latach 1961-2007 zarówno ilość nawozów, jak i plony wzrosły na całym świecie, ale efektywność wykorzystania azotu pozostała na stosunkowo niezmiennym poziomie około 40% (Stevens, 2019). Oznacza to, że wzrosła ilość azotu traconego do środowiska (Conant i in., 2013; Juntakut i in., 2019), z czego ulatnianie się NH_3 stanowi 10–60% całkowitego wkładu azotu (Lin i in., 2007; Sun i in., 2019). W wyniku stosowania nawozów azotowych duża ilość NH_3 jest uwalniana do atmosfery, a ostatecznie powraca na ląd poprzez osadzanie (Sutton i Schjorring, 1998; Xu i in., 2019). Działalność człowieka, taka jak zużycie paliw kopalnych i nawożenie rolnicze, znacznie zwiększyła tempo osadzania się azotu (N) w atmosferze (Vitousek i in. 1997, Galloway i in. 2004, Dentener i in. 2006, Bobbink i in. 2010). Współczynnik osadzania N globalnie wynosił około 25-40 Tg rocznie w 2005 r. (Lamarque et al. 2005, Liu et al. 2013). Atmosferyczna depozycja N znacząco zmieniała strukturę, funkcję i procesy ekosystemów (Elser i in. 2007, Pierik i in. 2011). Coraz więcej dowodów sugeruje, że odkładanie się azotu ogranicza bogactwo gatunkowe roślin oraz zmiany składu zbiorowisk (Bai et al. 2010, Bobbink i in. 2010, Pierik i in. 2011). Z drugiej strony odkładanie azotu powoduje zakwaszenie gleby, a pH gleby jest uznawane za kluczowy czynnik napędzania składu mikrobiologicznego gleb [Rousk i in. 2010, Zhang i in. 2015, Lammel i in. 2018]. Oczekuje się, że takie wywołane azotem zmiany występujące w roślinach wpływają na strukturę mikrobiologiczną gleby. Ogólnie odkładanie N zmienia skład drobnoustrojów w glebie (Zhang et al. 2014a, Matulich i in. 2015, Li i in. 2019) i zmniejsza biomasa drobnoustrojów glebowych (Ramirez i in. 2012), proporcje grzybów: bakterii (Bardgett i Shine 1999, Rousk i in. 2011) i różnorodność środowiska mikrobiologicznego gleby. Ponadto aktywność drobnoustrojów w glebie (aktywności enzymów zewnątrzkomórkowych) są ściśle skorelowane z odkładaniem N (Stursova i in. 2006, Allison i in. 2008, Alster i in. 2013). Choć tereny podmokłe zajmują tylko 4–6% powierzchni lądowej Ziemi (Reddy i DeLaune, 2008), zatrzymują znaczną ilość węgla i azotu (Mitra i in., 2005; Najjar i in., 2018), co zostało powszechnie uznane. Zmiana zasobów węgla i azotu na terenach podmokłych może wpłynąć na globalne budżety węgla i azotu oraz stężenia CO_2 i N_2O w atmosferze (Bai i in., 2012). Dlatego oszacowanie wielkości puli węgla i azotu na terenach podmokłych staje się problemem globalnym i może przyczynić się do przewidywania wpływu globalnego ocieplenia na terenach podmokłych (Wang i in., 2013). Jednak większość obecnych szacowań pomija wpływ czasu i przestrzeni, ponieważ zgromadzono lub wykorzystano ograniczone dane o glebie w większe skale przestrzenne i czasowe (Zheng i in., 2013), co prowadzi do przeszacowania lub niedoszacowania zasobów węgla i azotu w glebie, ponieważ można uzyskać różne wyniki przy różnych rozdzielczościach przestrzennych z powodu niewystarczających obserwacji terenowych (Batjes, 2000)

Celem niniejszego artykułu stanowi badanie zawartości azotu w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie zlewni rzeki Bug, na terenie Polski. Analizę tą przeprowadzono na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w okresie od 1995 do 2015 roku.

2. Materiały i metody

W celu oceny zawartości azotu w dorzeczu rzeki Bug w latach: 1995 - 2015 wykorzystano wyniki uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez

Instytut Upraw i Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Zarówno obiekt badawczy jak i lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na rysunkach (Rys.1, Rys.2). Próbki gleby zostały pobrane na głębokości od 0 do 20 cm, z powierzchni około 100 m² [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)

Azot ogólny oznaczono metodą Kjeldahla. Wcześniej każda z próbek gleby została przygotowana do dalszej analizy poprzez wysuszenie próbek, a następnie poddanie ich procesowi mineralizacji [http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/]. Na podstawie uzyskanych wyników zawartości azotu w glebach ornym dorzecza rzeki Bug wyliczono średnie arytmetyczne oraz odchylenie standardowe (SD). Ponadto przedstawiono najmniejszy (min.) i największy (max.) uzyskany wynik. W kolejnym etapie analizy wykonano przestrzenny rozkład zawartości miedzi w zlewni rzeki Bug, w obrębie terytorium Polski, wykorzystując w tym celu licencjonowany program Surfer 8. Rzeka Bug przepływa przez trzy kraje: Polskę, Ukrainę oraz Białorusie. Na terytorium Polski osiąga długość 224 km, co stanowi 29% całkowitej jej długości. Powierzchnia dorzecza rzeki Bug ma wartość 39,4 tys. km², z czego na terytorium Republiki Białorusi leży zaledwie 9,2 tys. km², Ukrainy - 10,8 tys. km² (27,4%), a w obrębie granic Polski aż 19,4 tys. km² (49,2%). Bug stanowi jedną z najdłuższych rzek Polski, a zarazem należy do największego prawego dopływu Wisły i lewego Narwi. Na obszarze zlewni przeważają miasta o małej liczbie ludności. Wyróżnia się tu tylko trzy największe miasta: Siedlce (72 858 mieszk.), Biała Podlaska (55 424 mieszk.) i Chełm (69 016 mieszk.). W obrębie zlewni występuje dziewięć wyróżniających się rodzajów działalności przemysłowej. Zalicza się do nich przemysł grabarski, szklarski, ceramiczny, maszynowo-metalowy, lekki, cementowy, elektrotechniczny, spożywczy oraz turystyczny. Rzeka Bug razem ze swymi dopływami jest także odbiornikiem ścieków ze

źródeł komunalnych i przemysłowych. Czynnikiem zanieczyszczającym są także ścieki docierające z Ukrainy z kopalni i zakładów przemysłowych [Tarasiuk, 2019]. Opis analizowanych próbek gleby zestawiono poniżej w Tab. 1. Uwzględniono w niej typ gleby, ich klasę bonitacyjną oraz gatunek.



Rysunek 2. Obszar badawczy – zlewnia rzeki Bug (Polska)

Tabela 1. Charakterystyka gleb w poszczególnych punktach pomiarowych

Miejscowość	Klasa bonitacyjna	Typ gleby	Gatunek gleby	
			wg BN-78/9180-11	wg PTG 2008
Zawisty Podlesne	IVa	(A) bielcowe	pl (piasek luźny)	ps (piasek słabogliniasty)
Wrotnów	V	(Ap) płowe	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Kałużyn	IVa	(Ar) rdzawe	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)
Zdany	IVb	(Bk) brunatne kwaśne	pgl (piasek gliniasty lekki)	pg (piasek gliniasty)
Świniarów	IIIa	(Ap) płowe	płg (pył gliniasty)	gp (głina piaszczysta)
Sławacinek	IIIb	(Bk) brunatne kwaśne	pgmp (piasek gliniasty mocny)	gp (głina piaszczysta)
Polatycze	IVa	(F) mady właściwe	psp (piasek słabogliniasty)	pg (piasek gliniasty)
Rybie	V	(Bw) brunatne wylugowane	ps (piasek słabogliniasty)	ps (piasek słabogliniasty)

Józefin	IIIb	(Gc) rędziny czarnoziemne	gbc (głina 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)
Ułhówek	I	(C) czarnoziemy	płi (pył ilasty)	pyg (pył gliniasty)

Źródło: www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/

3. Wyniki i dyskusja

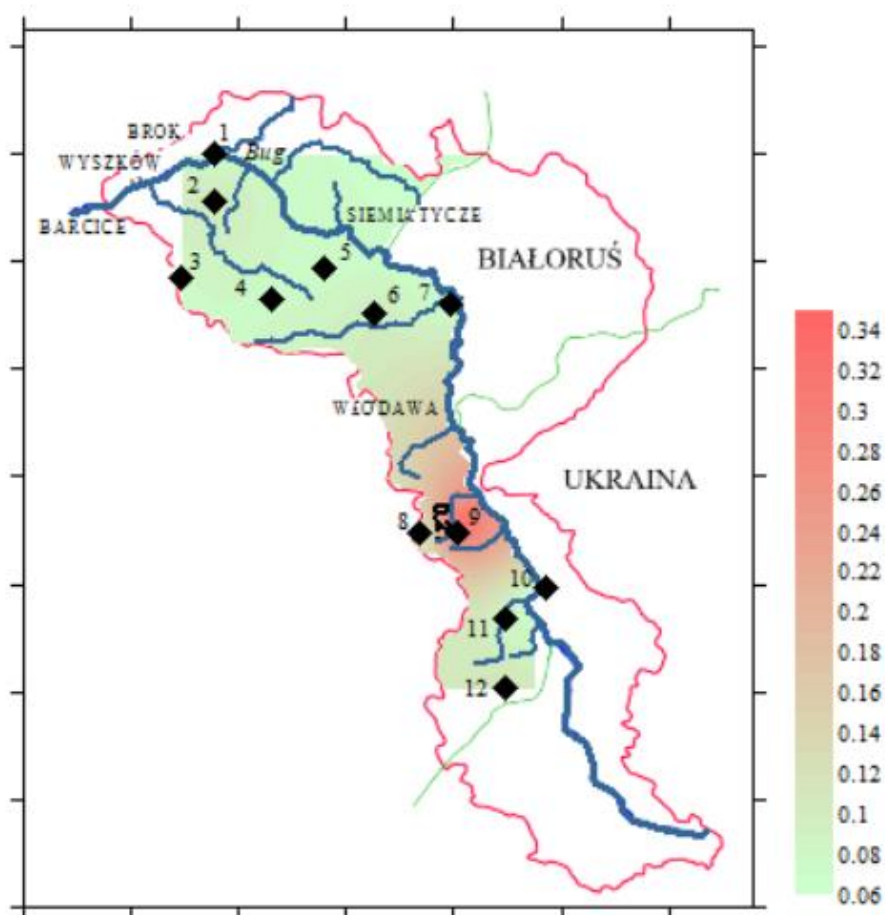
Koncentracje azotu przedstawione w tabeli poniżej (Tab. 2) są nieznacznie zróżnicowane, a jego średnie stężenie wahają się w zakresie od $0,09 \pm 0,07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $0,12 \pm 0,08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Minimalną zawartość Nog odnotowano w roku 1995 w miejscowości Alojzów, gdzie osiągnęła wartość $0,04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Natomiast maksymalną zawartość badanego pierwiastka zaobserwowano w 2010 roku, w miejscowości Józefin, gdzie wyniosło $0,41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabela 2. Zawartość azotu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug w Polsce, w latach 1995-2015

Miejscowość	Rok				
	1995	2000	2005	2010	2015
Kałużyn	0,05	0,07	0,06	0,08	0,09
Zawisty Podleśne	0,11	0,10	0,08	0,12	0,15
Wrotnów	0,10	0,09	0,08	0,07	0,06
Zdany	0,08	0,09	0,07	0,07	0,08
Świniarów	0,06	0,08	0,05	0,09	0,08
Sławacinek Stary	0,10	0,11	0,09	0,09	0,11
Polatycze	0,08	0,07	0,06	0,06	0,08
Rybie	0,07	0,08	0,09	0,11	0,08
Józefin	0,32	0,30	0,32	0,41	0,36
Alojzów	0,04	0,05	0,05	0,12	0,12
Rogalin	0,08	0,06	0,06	0,10	0,11
Ułhówek	0,10	0,10	0,09	0,15	0,15
Podstawowe dane statystyczne					
Min	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06
Max	0,32	0,30	0,32	0,41	0,36
Średnia arytmetyczna	0,10	0,10	0,09	0,12	0,12
Odchylenie standardowe	0,07	0,06	0,07	0,09	0,08

Przestrzenny rozkład zawartości azotu w glebie ornej pobranej w obrębie dorzecza rzeki Bug (Rys. 3) pokazuje, że jedynie w punktach zlokalizowanych w miejscowości Józefin zaobserwowano zwiększone zawartości badanego pierwiastka tj. azotu ogólnego, gdzie wyniosły kolejno: 1995 – $0,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2000 – $0,30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2005 – $0,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2010 –

0,41 mg·kg⁻¹ i 2015 – 0,36 mg·kg⁻¹. W pozostałych punktach wyniki zawartości azotu wahały się w zakresie 0,5 – 0,15 mg·kg⁻¹. Zrealizowana analiza zawartości azotu w glebach użytkowanych rolniczo zlewni rzeki Bug na przestrzeni lat 1995-2015 potwierdziła badania innych autorów, że rozwinięta działalność przemysłowa w województwie mazowieckim i rozwój komunikacji mogą mieć wysokie znaczenie na stopień zanieczyszczenia gleb ornych analizowanym pierwiastkiem.



Rysunek 3. Rozkład przestrzenny średniej zawartości azotu [mg·kg⁻¹] na przestrzeni lat 1995 - 2015 w glebach dorzecza rzeki Bug (Polska)

4. Wnioski

- Średnia zawartość azotu w glebach użytkowanych rolniczo w zlewni rzeki Bug waha się w zakresie od $0,09 \pm 0,07$ mg·kg⁻¹ do $0,12 \pm 0,08$ mg·kg⁻¹.
- Przeprowadzona analiza koncentracji azotu w glebach użytkowanych rolniczo w obrębie dorzecza rzeki Bug w latach 1995-2015 badania innych autorów, że rozwinięta działalność przemysłowa w województwie mazowieckim i rozwój komunikacji mogą mieć wysokie znaczenie na stopień zanieczyszczenia gleb ornych analizowanym pierwiastkiem.

Bibliografia:

1. http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/
2. S.D. Allison, C.I. Czimczik, K.K. Treseder Microbial activity and soil respiration under nitrogen addition in Alaskan boreal forest *Glob. Chang. Biol.*, 14 (2008), pp. 1156-1168.
3. C.J. Alster, D.P. German, Y. Lu, S.D. Allison Microbial enzymatic responses to drought and to nitrogen addition in a southern California grassland *Soil Biol. Biochem.*, 64 (2013), pp. 68-79.
4. J. Bai, J. Wang, D. Yan, H. Gao, R. Xiao, H. Shao, Q. Ding Spatial and temporal distributions of soil organic carbon and total nitrogen in two marsh wetlands with different flooding frequencies of the Yellow River Delta, China *CLEAN-Soil Air Water*, 40 (10) (2012), pp. 1137-1144.
5. D. Bardgett, A. Shine Linkages between plant litter diversity, soil microbial biomass and ecosystem function in temperate grasslands *Soil Biol. Biochem.*, 31 (1999), pp. 317-321.
6. N.H. Batjes Effects of mapped variation in soil conditions on estimates of soil carbon and nitrogen stocks for South America *Geoderma*, 97 (1) (2000), pp. 135-144.
7. R. Bobbink, K. Hicks, J. Galloway, T. Spranger, R. Alkemade, M. Ashmore, M. Bustamante, S. Cinderby, E. Davidson, F. Dentener, B. Emmett, J.W. Erisman, M. Fenn, F. Gilliam, A. Nordin, L. Pardo, W. De Vries Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis *Ecol. Appl.*, 20 (2010), pp. 30-59.
8. A.F. Bouwman, L.J.M. Boumans, N.H. Batjes Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands *Global Biogeochem. Cy.*, 16 (2002), p. 8-1-8-14.
9. A.F. Bouwman, D.S. Lee, W.A.H. Asman, F.J. Dentener, K.W. Van Der Hoek, J.G.J. Olivier A global high-resolution emission inventory for ammonia *Global Biogeochem. Cy.*, 11 (1997), pp. 561-587.
10. R.T. Conant, A.B. Berdanier, P.R. Grace Patterns and trends in nitrogen use and nitrogen recovery efficiency in world agriculture *Global Biogeochem. Cycles*, 27 (2013), pp. 558-566.
11. F. Dentener, J. Drevet, J.F. Lamarque, I. Bey, B. Eickhout, A.M. Fiore, D. Hauglustaine, L.W. Horowitz, M. Krol, U.C. Kulshrestha, M. Lawrence, C. Galy Lacaux, S. Rast, D. Shindell, D. Stevenson, T. Van Noije, C. Atherton, N. Bell, D. Bergman, T. Butler, J. Cofala, B. Collins, R. Doherty, K. Ellingsen, J. Galloway, M. Gauss, V. Montanaro, J.F. Mueller, G. Pitari, J. Rodriguez, M. Sanderson, F. Solmon, S. Strahan, M. Schultz, K. Sud o, S. Szopa, O. Wild Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation *Glob. Biogeochem. Cycl*, 20 (2006).
12. J.N. Galloway, F.J. Dentener, D.G. Capone, E.W. Boyer, R.W. Howarth, S.P. Seitzinger, G.P. Asner, C.C. Cleveland, P.A. Green, E.A. Holland, D.M. Karl, A.F. Michaels, J.H. Porter, A.R. Townsend, C.J. Vöosmarty Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future *Biogeochemistry*, 70 (2004), pp. 153-226
13. Gondek Krzysztof, Filipek-Mazur Barbara, 2005. Degradacja i rekultywacja gruntów. Przyrodnicze użytkowanie odpadów. *Inżynieria Ekologiczna* Nr 10, 106-114.
14. P. Juntakut, D.D. Snow, E.M.K. Haacker, C. Ray The long term effect of agricultural, vadose zone and climatic factors on nitrate contamination in the Nebraska's groundwater system *J. Contam. Hydrol.*, 220 (2019), pp. 33-48.

15. Kuziemska Beata, Kalembsa 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 nikiem. *Inżynieria Ekologiczna* Nr 27, str. 92-99.
16. J.-F. Lamarque, J.T. Kiehl, G.P. Brasseur, T. Butler, P. Cameron-Smith, W.D. Collins, W.J. Collins, C. Granier, D. Hauglustaine, P.G. Hess, E.A. Holland, L. Horowitz, M.G. Lawrence, D. McKenna, P. Merilees, M.J. Prather, P.J. Rasch, D. Rotman, D. Shindell, P. Thornton Assessing future nitrogen deposition and carbon cycle feedback using a multimodel approach: Analysis of nitrogen deposition *J. Geophys. Res.*, 110 (2005).
17. D.R. Lammel, G. Barth, O. Ovaskainen, L.M. Cruz, J.A. Zangatta, M. Ryo, E.M. de Souza, F.O. Pedrosa Direct and indirect effects of a pH gradient bring insights into the mechanisms driving prokaryotic community structures *Microbiome*, 6 (2018), p. 106.
18. Y. Li, T.M. Bezemer, J. Yang, X. Lü, X. Li, W. Liang, X. Han, Q. Li Changes in litter quality induced by N deposition alter soil microbial communities *Soil Biol. Biochem.*, 130 (2019), pp. 33-42.
19. D.-X. Lin, X.-H. Fan, F. Hu, H.-T. Zhao, J.-F. Luo Ammonia volatilization and nitrogen utilization efficiency in response to urea application in rice fields of the Taihu Lake region, China *Pedosphere*, 17 (2007), pp. 639-645.
20. X. Liu, Y. Zhang, W. Han, A. Tang, J. Shen, Z. Cui, P. Vitousek, J.W. Erisman, K. Goulding, P. Christie, A. Fangmeier, F. Zhang Enhanced nitrogen deposition over China *Nature*, 494 (2013), pp. 459-462.
21. K.L. Matulich, C. Weihe, S.D. Allison, A.S. Amend, R. Berlemont, M.L. Goulden, S. Kimball, A.C. Martiny, J.B. Martiny Temporal variation overshadows the response of leaf litter microbial communities to simulated global change *ISME J.*, 9 (2015), pp. 2477-2489.
22. S. Mitra, R. Wassmann, P.L.G. Vlek An appraisal of global wetland area and its organic carbon stock *Curr. Sci. India*, 88 (1) (2005), pp. 25-35.
23. G. Najjar, M. Herrmann, R. Alexander, E.W. Boyer, D.J. Burdige, D. Butman, W.J. Cai, E.A. Canuel, R.F. Chen, M.A.M. Friedrichs, R.A. Feagin, P.C. Griffith, A.L. Hinson, J.R. Holmquist, X. Hu, W.M. Kemp, K.D. Kroeger, A. Mannino, S.L. McCallister, W.R. McGillis, M.R. Mulholland, C.H. Pilskaln, J. Salisbury, S.R. Signorini, P. St-Laurent, H. Tian, M. Tzortziou, P. Vlahos, Z.A. Wang, R.C. Zimmerman Carbon budget of tidal wetlands, estuaries, and shelf waters of Eastern North America *Global Biogeochem. Cy.*, 32 (3) (2018), pp. 389-416.
24. S.J. Officer, F. Phillips, G. Kearney, R. Armstrong, J. Graham, D. Partington Response of soil nitrous oxide flux to nitrogen fertiliser application and legume rotation in a semi-arid climate, identified by smoothing spline models *Soil Res.*, 53 (2015), p. 227.
25. 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.
26. K.S. Ramirez, J.M. Craine, N. Fierer Consistent effects of nitrogen amendments on soil microbial communities and processes across biomes *Glob. Chang. Biol.*, 18 (2012), pp. 1918-1927.

27. K.R. Reddy, R.D. DeLaune *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications* (first ed.), CRC Press, Boca Raton, FL (2008).
28. J. Rousk, E. Baath, P.C. Brookes, C.L. Lauber, C. Lozupone, J.G. Caporaso, R. Knight, N. Fierer Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil *ISME J.*, 4 (2010), pp. 1340-1351.
29. J. Rousk, P.C. Brookes, E. Baath Fungal and bacterial growth responses to N fertilization and pH in the 150-year' Park Grass' UK grassland experiment *FEMS Microbiol. Ecol.*, 76 (2011), pp. 89-99.
30. C.J. Stevens Nitrogen in the environment *Science*, 363 (2019), pp. 578-580.
31. M. Stursova, C.L. Crenshaw, R.L. Sinsabaugh Microbial responses to long-term N deposition in a semiarid grassland *Microb. Ecol.*, 51 (2006), pp. 90-98.
32. B.F. Sun, H. Zhao, Y.Z. Lü, F. Lu, X.K. Wang The effects of nitrogen fertilizer application on methane and nitrous oxide emission/uptake in Chinese croplands *J. Integr. Agric.*, 15 (2016), pp. 440-450.
33. X. Sun, T. Zhong, L. Zhang, K. Zhang, W. Wu Reducing ammonia volatilization from paddy field with rice straw derived biochar *Sci. Total Environ.*, 660 (2019), pp. 512-518.
34. M.A. Sutton, J.K. Schjorring Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition *New Phytol.*, 139 (1998), pp. 27-48.
35. 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.
36. P.M. Vitousek, J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W. H. Schlesinger, D. Tilman Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences *Ecol. Appl.*, 7 (1997), pp. 737-750.
37. X. Wang, C. Song, X. Sun, J. Wang, X. Zhang, R. Mao Soil carbon and nitrogen across wetland types in discontinuous permafrost zone of the Xiao Xing'an Mountains, northeastern China *Catena*, 101 (2013), pp. 31-37.
38. J. Wang, D.J. Wang, G. Zhang, Y. Wang, C. Wang, Y. Teng, P. Christie Nitrogen and phosphorus leaching losses from intensively managed paddy fields with straw retention *Agric. Water Manag.*, 141 (2014), pp. 66-73.
39. R. Xu, H. Tian, S. Pan, S.A. Prior, Y. Feng, W.D. Batchelor, J. Chen, J. Yang Global ammonia emissions from synthetic nitrogen fertilizer applications in agricultural systems: Empirical and process-based estimates and uncertainty *Glob. Change Biol.*, 25 (2019), pp. 314-326.
40. L.C. Zhai, P. Xu, Z.B. Zhang, B.H. Wei, X.L. Jia, L.H. Zhang Improvements in grain yield and nitrogen use efficiency of summer maize by optimizing tillage practice and nitrogen application rate *Agron. J.*, 111 (2019), p. e666.
41. J.J. Zhang, S. Dou, X.Y. Song Effect of long-term combined nitrogen and phosphorus fertilizer application on ¹³C CPMAS NMR spectra of humin in a typic hapludoll of northeast China *Eur. J. Soil Sci.*, 60 (2009), pp. 966-973.
42. X. Zhang, H. Wei, Q. Chen, X. Han The counteractive effects of nitrogen addition and watering on soil bacterial communities in a steppe ecosystem *Soil Biol. Biochem.*, 72 (2014), pp. 26-34.

43. X. Zhang, W. Liu, G. Zhang, L. Jiang, X. Han Mechanisms of soil acidification reducing bacterial diversity *Soil Biol. Biochem.*, 81 (2015), pp. 275-281.
44. Y. Zheng, Z. Niu, P. Gong, Y. Dai, W. Shangguan Preliminary estimation of the organic carbon pool in China's wetlands *Chin. Sci. Bull.*, 58 (6) (2013), pp. 662-670.
45. Z.L. Zhu, D.L. Chen Nitrogen fertilizer use in China: contributions to food production impacts on the environment and best management strategies *Nutrient Cycl. Agroecosyst.*, 63 (2002), pp. 117-127.

19. BADANIE WPŁYWU OCZYSZCZONYCH ŚCIEKÓW NA STOPIEŃ ZANIECZYSZCZENIA RZEKI NURZEC MIEDZIĄ – OSADY DENNE I ROŚLINY WODNE (2019)

mgr inż. Urszula Tarasiuk

Politechnika Białostocka

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

Katedra Technologii w Środowiska

ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

E-mail: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: Intensywność działalności człowieka w ostatnich stuleciach powoduje poważne naruszenie istniejącej równowagi natury. Wśród poważnych problemów środowiskowych szczególnie ważne jest badanie wzrastającego zanieczyszczenia hydrosfery. Ponadto zapewnienie ludności czystej wody stała się faktycznym problemem dla całej planety [Albering i in.2016]. Osady dolne są wiarygodnymi czynnikami wpływającymi na długoterminowe zanieczyszczenie cieków znajdujących się na obszarach, na których występują zakłócenia spowodowane oddziaływaniem antropogenicznym. [Dauval'ter, 2012, Yanin, 2013, Songa i in., 2011]. Obszarem badań jest rzeka Nurzec, która przepływa przez 3 powiaty tj.: bielski, hajnowski oraz wysokomazowiecki. Dorzecze tej rzeki jest nieznacznie przekształcona, na skutek presji antropogenicznych. Wśród największych punktowych zanieczyszczeń zaliczamy m. in. miejscowości tj. Brańsk, Ciechanowiec Czeremcha (uwzględnione w badaniu). Ponadto rzeka ta kwalifikuje się do rzek nizinnych. Rzeka Nurzec stanowi prawostronny dopływ rzeki Bug, IV rzędu. Całkowita długość Nurca jest równa 100,2 km, a powierzchnia jej zlewni osiąga wartość 2082,6 km² [WIOŚ, 2008; Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej Oddział w Białymstoku, 2012]. W tej pracy analizowano wpływ oczyszczonych ścieków na odbiornik, tj. rzekę Nurzec. W tym celu oznaczono zawartość ołowiu w pobranych próbkach osadów dennych, przed i za zrzutem ścieków oczyszczonych. Na badanej rzece Nurzec wyznaczono 11 punktów pomiarowo – kontrolnych, z czego 5 z nich zlokalizowane są przed miejscem zrzutu ścieków i 5 za zrzutem ścieków oczyszczonych, a jeden u źródła badanego cieku. Punkty pomiarowo - kontrolne zlokalizowane były w następujących miejscowościach: 1 – Stawiszcz (źródło), 2,3 – Czeremcha, 4,5 – Kleszczele, 6,7 – Brańsk, 8,9 – Ciechanowiec, 10,11 – Kozarze, a próbki pobrano w okresie intensywnej wegetacji tj. w okresie letnim, w 2019 roku. Średnia zawartość miedzi w osadach dennych i roślinach wodnych pobranych w punktach zlokalizowanych przed zrzutem ścieków oczyszczonych do rzeki Nurzec wynosiła kolejno $1,22 \pm 1,34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $4,44 \pm 2,11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (korzeń), $3,24 \pm 1,61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (łodyga), $2,33 \pm 1,20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (liść). Natomiast zawartość miedzi w próbkach osadów dennych i makrofitach pobranych za miejscem zrzutu ścieków oczyszczonych, były znacznie wyższe i wyniosły kolejno $4,61 \pm 3,10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $10,02 \pm 4,76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (korzeń), $8,37 \pm 4,65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (łodyga), $7,34 \pm 4,34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (liść). W osadach dennych i makrofitach pobranych z rzeki Nurzec stwierdzono zwiększoną zawartość miedzi w próbkach pobranych w miejscu za zrzutem ścieków oczyszczonych w porównaniu do ich koncentracji w próbkach pobranych przed ich zrzutem.

Słowa kluczowe: miedź, oczyszczalnia, rzeka, osady denne, makrofity

1. Wstęp

Intensywność działalności człowieka w ostatnich stuleciach powoduje poważne naruszenie istniejącej równowagi natury. Wśród poważnych problemów środowiskowych szczególnie ważne jest badanie wzrastającego zanieczyszczenia hydrosfery. Ponadto zapewnienie ludności czystej wody stała się faktycznym problemem dla całej planety [Albering i in. 2016]. Osady dolne są wiarygodnymi czynnikami wpływającymi na długoterminowe zanieczyszczenie cieków znajdujących się na obszarach, na których występują zakłócenia spowodowane oddziaływaniem antropogenicznym. [Dauval'ter, 2012, Yanin, 2013, Songa i in., 2011]. Osady dennie zbiorników słodkowodnych zlokalizowanych na obszarach miejskich oraz w pobliskich obszarach gdzie wykonywane są prace metalurgiczne i chemiczne, są całkowicie zmodyfikowane przez technogenezę [Perel'man, 1989]. Metale to zanieczyszczenia, które nie ulegają degradacji z upływem czasu. Gromadzą się w organizmach wodnych lub ostatecznie u ludzi, co może stanowić poważne zagrożenie dla ich zdrowia [Luoma, 1989; Kong i in., 1995]. Gdy metale reaktywne w cząstkach zostaną zrzucone przez rzeki, ścieki lub pył eoliczny do ujść rzek i wód przybrzeżnych część z nich jest transportowana do morza poprzez wymianę pływową, a inne mogą być usuwane przez cząstki i sekwestrowane w osadach [Balistrieri i in., 1981; Stumm i Morgan, 1996]. Metale w interfejsie osad-woda (SWI) mogą być uwalniane z cząstek na nowo do fazy rozpuszczonej poprzez wczesne procesy diagenety np. chemiczne (np. rozpuszczanie cząstek żelazomanganu w środowisko suboksydacyjne) lub biologiczne (np. degradacja substancji organicznych cząstek, bioturbacja, nawadnianie biologiczne) [Heggie i in., 1986; Santschi i in., 1990; Aller i Aller, 1992; Dang i in., 2015; Kalnejais i in., 2015]. Makrofity to rośliny wodne, rosnące w wodzie lub w jej pobliżu, które są wynurzone, zanurzone bądź pływające [Devlin, 1967, Chung, Jeng, 1974]. Makrofity są szeroko rozpowszechnione w różnych środowiskach mokrych. Mają one wiele specyficznych cech sprzyjających akumulacji metali. Jeśli chodzi o biomasę, makrofity wodne są dominującymi organizmami w wysoce produktywnych ekosystemach takich jak m.in. mokradła i dna morskie [Brix, Schierup, 1989; Bonanno, Lo Giudice, 2010]. Rośliny wodne są stacjonarne, a co za tym idzie również stale narażone na zanieczyszczenia, do których zaliczamy przede wszystkim pierwiastki śladowe [Say i in., 1981]. Znaczącą rolę w fitoremediacji tj. usuwaniu metali ciężkich ze środowiska wodnego odgrywają makrofity [Singh i in., 1996; Miretzky i in., 2004; Vardanyan, Ingole, 2006]. W ekosystemach wodnych metale ciężkie mogą znajdować się w fazie rozpuszczonej, skompleksowanej z nieorganicznymi lub organicznymi cząsteczkami i / lub w fazie zawieszanej. Niektóre z tych form można bioakumulować w organizmach wodnych [SilvaFilho i in., 2014]. Makrofity wodne mają duży potencjał gromadzenia metali ciężkich wewnątrz ich ciała. Rośliny te mogą gromadzić ciężkie metale 100 000 razy większe niż w wodzie związanej czyli w ich otoczeniu [Gulati i in., 1979; Mishra i in., 2008; Fawzy i in., 2012; Marchand i in., 2014]. Dlatego zdolność do wychwytywania metali ciężkich ze środowiska, nawet przy niewielkim stężeniu, czyni makrofity wodne skutecznymi wskaźnikami jakości środowiska wodnego [Maine i in., 2001; Axtell i in., 2003, Miretzky i in., 2004, Hassan i in., 2007, Mishra i in. 2008; Matache i in., 2013]. Zanieczyszczenie ekosystemów wodnych ma duże znaczenie ekologiczne [Mountouris i in., 2002]. Stan ekologiczny wielu rzek jest silnie dotkniętych działalnością człowieka, a różne rodzaje zanieczyszczeń mogą powodować zagrożenie dla środowiska naturalnego [Náběková i in.,

2004]. Metale ciężkie i wiele zanieczyszczeń przemysłowych nie mogą być degradowane, a zatem gromadzą się w wodzie, glebie, osadach dennych i żywych organizmach. Główne procesy usuwania metali ciężkich z środowiska wodnego są fizyczne, biologiczne i biochemiczne i odbywają się w wodzie, biocie i zawieszinie stałej. Rośliny wodne pobierają metale ze środowiska i przyczyniają się do akumulacji metali w łańcuchach troficznych [Miretzky i in., 2004]. Końcowe stężenie metalu w roślinach wodnych jest zwykle znacznie większe niż w otaczającej wodzie. Interesująca jest rola roślin wodnych w ich użyciu jako biologicznego filtra dla zanieczyszczonych wód, jako biomonitor środowiska poziomów metali [Nimis i in., 2002] oraz jako ważny wskaźnik jakości wody w rzekach [Nieder i in., 2004]. Makrofity wodne odgrywają również kluczową rolę w dynamice odżywczych strumieni. Jednak zależność pomiędzy makrofitami wodnymi, a stanem troficznym rzek jest złożona, częściowo ze względu na skutki szerokiego zakresu zmiennych środowiskowych, a częściowo, dlatego, że zanurzone, zakorzenione makrofity mogą wchłonać składniki odżywcze z osadów rzecznych i / lub słupa wody [Samecka-Cymerman, Kempers, 2007]. Gatunki zakorzenione mogą wchłonać metale przez ich korzonki i kłącza, jak również przez ich liście, ponieważ te ostatnie zapewniają rozszerzony obszar mający zdolność do wychwytywania cząstek stałych, sorbowania jonów metali, gromadzenia oraz segregowania zanieczyszczenia [Welsh, Denny, 1980; Ward, 1987; Bishop, DeWaters, 1988; Levine i in., 1990].

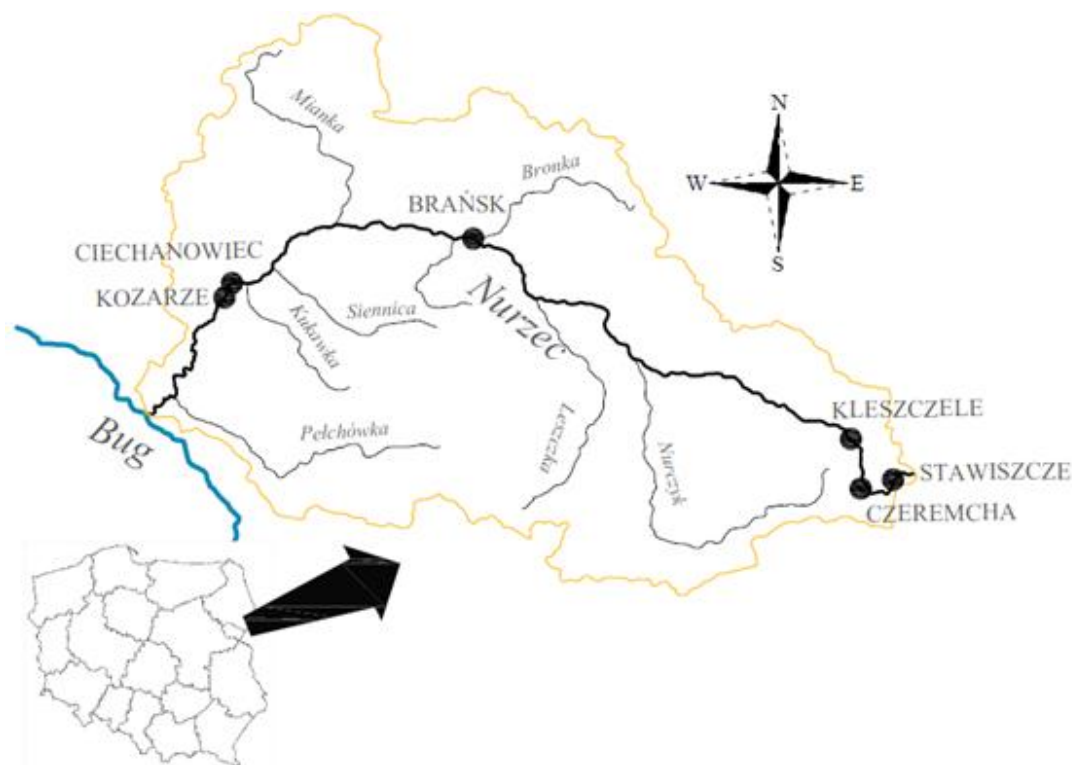
2. Materiały i metody

W tej pracy analizowano wpływ oczyszczonych ścieków na odbiornik, tj. rzekę Nurzec. W tym celu oznaczono zawartość ołowiu w pobranych próbkach osadów dennych, przed i za zrzutem ścieków oczyszczonych. Na badanej rzece Nurzec wyznaczono 11 punktów pomiarowo – kontrolnych, z czego 5 z nich zlokalizowane są przed miejscem zrzutu ścieków i 5 za zrzutem ścieków oczyszczonych, a jeden u źródła badanego cieku. Punkty pomiarowo - kontrolne zlokalizowane były w następujących miejscowościach: 1 – Stawiszcze (źródło), 2,3 – Czeremcha, 4,5 – Kleszczele, 6,7 – Brańsk, 8,9 – Ciechanowiec, 10,11 – Kozarze, a próbki pobrano w okresie intensywnej wegetacji tj. w okresie letnim, w 2019 roku. Wszystkie punkty zobrazowano na rysunku (Rys. 1), zamieszczonym poniżej.

Obszarem badań jest rzeka Nurzec, która przepływa przez 3 powiaty tj.: bielski, hajnowski oraz wysokomazowiecki. Dorzecze tej rzeki jest nieznacznie przekształcona, na skutek presji antropogenicznych. Wśród największych punktowych zanieczyszczeń zaliczamy m. in. miejscowości tj. Brańsk, Ciechanowiec Czeremcha (uwzględnione w badaniu). Ponadto rzeka ta kwalifikuje się do rzek nizinnych. Rzeka Nurzec stanowi prawostronny dopływ rzeki Bug, IV rzędu. Całkowita długość Nurca jest równa 100,2 km, a powierzchnia jej zlewni osiąga wartość 2082,6 km² [WIOŚ, 2008; Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej Oddział w Białymstoku, 2012].

Pierwsza oczyszczalnia ścieków zlokalizowana jest na terenie gminy Kleszczele. Jest to kontenerowa oczyszczalnia ścieków typu BOS 100, a jej średnia dobową przepustowość wynosi 100 m³·d⁻¹. Kolejna badana oczyszczalnia ścieków znajduje się najbliżej źródła rzeki Nurzec (tj. miejscowości Stawiszcze), w Czeremsze, na działce o numerze ewidencyjnym 1632/5. Natomiast kolektor odprowadzających ścieki zakończony jest wylotem do rzeki Nurzec w km 88+00 jej biegu, a współrzędne wylotu to: N: 52°31'37"; E: 23°21'26". Średni

dobowy przepływ oczyszczalni w tej miejscowości ma wartość ok. $12,25 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Następnym badanym źródłem zanieczyszczenia rzeki Nurzec stanowi oczyszczalnia ścieków w miejscowości Ciechanowiec. Ilość oczyszczanych ścieków osiąga wartość około 350 m^3 na dobę w okresach bezdeszczowych. Oczyszcza w sposób mechaniczno – biologiczny metodą osadu czynnego. Natomiast ścieki oczyszczone odprowadzane są rowem otwartym, który ma długość 100 m, bezpośrednio do rzeki Nurzec [Urząd Miejski w Ciechanowcu, 2006]. Przepustowość miejskiej mechaniczno-biologiczno-chemicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w miejscowości Brańsk ma wartość $400 \text{ m}^3/\text{d}$, jednakże w praktyce ilość dopływających ścieków surowych do tej oczyszczalni waha się w zakresie od $350 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ do $400 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Natomiast zrzut ścieków oczyszczonych do rzeki Nurzec następuje w 46+430 km jej długości [Podlaski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, 2013; Zarząd Miejski w Brańsku, 2003]. Ostatnia oczyszczalnia ścieków zlokalizowana jest w Domu Pomocy Społecznej w miejscowości Kozarze. Objętość oczyszczanych ścieków ma wartość ok. 10 - 15 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Ścieki oczyszczone podobnie jak w przypadku pozostałych, wcześniej wspomnianych oczyszczalni odprowadzane są do rzeki Nurzec (obiektu badań).



Rysunek 1. Punkty poboru próbek osadów dennych na rzece Nurzec

Wszystkie próbki osadów dennych zostały pobrane w odległości ok. 40 m od miejsca zrzutu ścieków oczyszczonych (tj. zarówno przed jak i za zrzutem ścieków oczyszczonych) na badanej rzece Nurzec, w strefie brzegowej, tj. w miejscu gdzie zachodzą procesy osadzania i akumulacja materiału zawieszonego [Bojakowska, 2001]. W celu uzyskania rzeczywistych próbek osadów dennych o masie 1000 g, zmieszano kilka pojedynczych próbek pobranych od 5 do 10 cm poniżej zwierciadła wody. Otrzymane próbki osadów dennych zostały wysuszone do stanu „powietrznie suchego” w temperaturze 40°C [Lis i Pasieczna, 1995]. W laboratorium osady przesiano przez nylonowe sita. Próbki osadów dennych zostały zmineralizowane

kwasem azotowym i solnym w stosunku objętościowym 3:1 w zamkniętym mikrofalowym systemie CEM [Tarasiuk, 2018]. Zawartość badanego pierwiastka (Cu) w badanych osadach dennych wykonano przy pomocy spektrometru absorpcji atomowej AAS ICE 3500 ThermoScientific [Skorbiowicz i in., 2018]. Zawartości Cu porównano z danymi literaturowymi, a na koniec wykonano obliczenia indeksu geoakumulacji (Tab. 1), [Müller 1979].

Wartość Igeo obliczono przy wykorzystaniu poniższego równania (1):

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_m}{1,5Bn}\right) \quad (1)$$

gdzie:

Cn - jest zawartością pierwiastka we frakcji <2 µm osadów,

Bn - geochemiczną tłową zawartością pierwiastka w skałach ilastych,

zaś 1, 5 – współczynnik uwzględniający zmienność litologiczną zlewni.

Tabela 1. Klasy wartości indeksu geoakumulacyjnego (Igeo)

Klasa	Igeo	Szacowany poziom zanieczyszczenia
0	$I_{geo} \leq 0$	osad nieskażony
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	osad słabo zanieczyszczony
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	osad umiarkowanie zanieczyszczony
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	osad średnio zanieczyszczony
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	osad silnie zanieczyszczony
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	osad bardzo silnie zanieczyszczony
6	$5 < I_{geo} \leq 6$	osad ekstremalnie zanieczyszczony

Roślinne próbki powstały poprzez połączenie 10 pojedynczych próbek [Djingova i in., 2004]. Wszystkie próbki zostały wysuszone i poddane procesowi homogenizacji. Następnie zmineralizowano je przy wykorzystaniu mikrofalowego systemu CEM w wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Otrzymane zawartości miedzi przedstawiono w odniesieniu do suchej masy roślin wodnych, a następnie porównano je z danymi literaturowymi. Fizjologiczną normę zawartości miedzi w roślinach wodnych przedstawiono wg danych podanych przez Kabatę-Pendias, Pendias [1999] oraz Marketa [1992]. Dodatkowo na podstawie wykonanych badań zawartości pierwiastków w roślinach wodnych obliczono współczynnik bioakumulacji (stosunek zawartości Cu w korzeniu makrofitów do zawartości Cu w osadzie dennym), a także współczynnik wzbogacenia (stosunek zawartości Cu w łodygach i liściach, a zawartością w osadach dennych).

3. Wyniki i dyskusja

W celu zbadania stopnia zanieczyszczenia rzeki Nurzec miedzią, wzięto pod uwagę punktowe źródła zanieczyszczeń, do których zaliczamy oczyszczalnie ścieków, zlokalizowane w obrębie zlewni rzeki Nurzec. Zawartość Cu w osadach dennych rzeki Nurzec zestawiono w tabeli (Tab. 2). Zawartość miedzi były wyższe w punktach pomiarowo

– kontrolnych zlokalizowanych za zrzutem ścieków oczyszczonych. Najwyższą zawartość miedzi zaobserwowano w punktach za oczyszczalnią w miejscowości Brańsk gdzie, wyniosła $10,22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$.

Tabela 2. Średnie zawartości $\pm$ odchylenie standardowe Cu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$] w osadach dennych rzeki Nurzec

Punkty pomiarowe			Zawartość miedzi [$\text{mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$]
			Cu
Stawiszczce		1	0,41
	przed	2	0,85
Czeremcha	za	3	5,02
	przed	4	0,32
Kleszczewo	za	5	3,16
	przed	6	3,87
Brańsk	za	7	10,22
	przed	8	0,58
Ciechanowiec	za	9	3,67
	przed	10	0,49
Kozarze	za	11	0,96
Podstawowe dane statystyczne			
Średnia $\pm$ odchylenie standardowe (przed)			$1,22 \pm 1,34$
Średnia $\pm$ odchylenie standardowe (za)			$4,61 \pm 3,10$
Mediana			0,96
Min			0,32
Max			10,22

Obliczone wartości współczynnika geoakumulacyjnego przedstawiono poniżej w tabeli (Tab. 3). Indeks geoakumulacyjny (Igeo) dla miedzi, w każdym punkcie pomiarowym osiągnął wartość poniżej 0, a więc wszystkie badane próbki osadów dennych zakwalifikowano do klasy 0 (osadów nieskażonych), pod względem zawartości Cu. Obliczone wartości współczynnika Igeo dla badanego pierwiastka (Cu) są znacznie niższe od wartości przedstawionych przez Liao [2017], gdzie współczynnik Igeo wahał się w zakresie od -0,61 do 2,55.

Tabela 3. Wartość współczynnika I_{geo}

Punkty pomiarowe			I _{geo}
			Cu
1	Stawiszcze		-7,36
2	Czeremcha	przed	-6,31
3		za	-3,75
4	Kleszczewo	przed	-7,72
5		za	-4,42
6	Brańsk	przed	-4,12
7		za	-2,72
8	Ciechanowiec	przed	-6,86
9		za	-4,20
10	Kozarze	przed	-7,11
11		za	-6,14

Średnia koncentracja miedzi w roślinach wodnych pobranych w punktach znajdujących się przed miejscem zrzutu ścieków oczyszczonych wyniosła 4,44 mg·kg⁻¹ (korzeń), 3,24 mg·kg⁻¹ (łodyga), 2,33 mg·kg⁻¹ (liść). We wszystkich punktach za zrzutem ścieków oczyszczonych do odbiornika stwierdzono wzrost średniej zawartości miedzi w próbkach roślin wodnych, które osiągnęły wartość: 10,02 mg·kg⁻¹ (korzeń), 8,37 mg·kg⁻¹ (łodyga), 7,34 mg·kg⁻¹ (liść). Otrzymane zawartości miedzi w pobranym materiale roślinnym potwierdziła, że za wzrost zawartości Cu odpowiedzialna była praca oczyszczalni ścieków tj. zrzut ścieków oczyszczonych do odbiornika (rzeka Nurzec). Na podstawie wykonanej analizy można stwierdzić, że najwyższe stężenia Cu wprowadza do rzeki Nurzec oczyszczalnia ścieków w Brańsku. Wykonane badania wykazały, że we wszystkich wyznaczonych punktach pomiarowych wystąpiły podwyższone zawartości w korzeniach roślin wodnych w porównaniu do ich zawartości w pozostałych częściach rośliny tj. łodygach i liściach.

Tabela 4. Średnie zawartości ± odchylenie standardowe Cu [mg·kg⁻¹ s.m.] w *Phragmites australis* pobranych na rzece Nurzec

Zawartość Cu [mg·kg ⁻¹]			Korzeń	Łodyga	Liść
Stawiszcze	1		2,31	1,67	1,55
Czeremcha	przed	2	6,84	5,02	4,23
	za	3	10,59	8,64	7,56
Kleszczewo	przed	4	4,37	3,05	2,12
	za	5	18,08	16,44	14,97
Brańsk	przed	6	4,12	2,68	1,92
	za	7	9,64	7,91	6,87
Ciechanowiec	przed	8	0,75	0,63	0,55

Kozarze	za	9	3,27	2,04	1,61
	przed	10	6,13	4,84	2,83
	za	11	8,51	6,81	5,71
Podstawowe dane statystyczne					
Średnia arytmetyczna $\pm$ odchylenie standardowe (przed)			4,44 $\pm$ 2,11	3,24 $\pm$ 1,61	2,33 $\pm$ 1,20
Średnia arytmetyczna $\pm$ odchylenie standardowe (za)			10,02 $\pm$ 4,76	8,37 $\pm$ 4,65	7,34 $\pm$ 4,34
Mediana			6,13	4,84	2,83
Min			0,75	0,63	0,55
Max			18,08	16,44	14,97

Na podstawie Tabeli 5 można stwierdzić, że najwyższe wartości badanego współczynnika wystąpiły w miejscowości Kleszczele gdzie wartości jego przed ujściem ścieków oczyszczonych wyniosła 13,66, a w miejscowości Kozarze za ujściem ścieków do rzeki Nurzec osiągnęła wartość 8,86.

Tabela 5. Wartości współczynnika bioakumulacji

Punkty pomiarowe			<i>Phragmites australis</i>		
			korzeń/osad	łodyga/osad	liść/osad
1	Stawiszczce		5,63	4,07	3,78
2	Czeremcha	przed	8,05	5,91	4,98
3		za	2,11	1,72	1,51
4	Kleszczele	przed	13,66	9,53	6,63
5		za	5,72	5,20	4,74
6	Brańsk	przed	1,06	0,69	0,50
7		za	0,94	0,77	0,67
8	Ciechanowiec	przed	1,29	1,09	0,95
9		za	0,89	0,56	0,44
10	Kozarze	przed	12,51	9,88	5,78
11		za	8,86	7,09	5,95

4. Wnioski

- 1) W próbkach osadów dennych rzeki Nurzec stwierdzono podwyższoną zawartość Cu w miejscach zlokalizowanych za zrzutem ścieków. Zaobserwowano również przekroczenie wartości tła geochemicznego we wszystkich punktach, biorąc pod uwagę wartości dla tego pierwiastka przedstawione przez Bojakowska, Sokołowska [1998]
- 2) Wykazano, że najwyższe zawartości miedzi (Cu) generuje oczyszczalnia ścieków w miejscowości Brańsk i we wszystkich punktach, za ujściem ścieków oczyszczonych zaobserwowano wzrost zawartości miedzi.
- 3) Na podstawie klasyfikacji Müllera [1981] analizowane próbki osadów dennych dla badanego pierwiastka (Cu) zakwalifikowano do 0 klasy, tj. osadów nieskażonych.

- 4) Udowodniono, że wyodrębnione oczyszczalnie ścieków mają duży wpływ na stopień zanieczyszczenia odbiornika (rzeki Nurzec) miedzią.
- 5) Wykazano, że rośliny wodne stanowią bardzo dobry wskaźnik zanieczyszczenia środowiska wodnego (bioindykator), a więc mogą być wykorzystywane w celu uzupełniania obecnie stosowanych metod oceny stanu jakości wód płynących.
- 6) Wykazano zależność pomiędzy zawartością miedzi w osadach dennych, a ich stężeniem w korzeniach roślin wodnych (makrofitach). W częściach podziemnych uzyskano wyższe zawartości miedzi niż w osadach rzeki Nurzec.

Bibliografia:

1. Albering HJ, Rila JP, Moonen EJ, Hoogewerff JA, Kleinjans JC (2016) Human health risk assessment in relation to environmental pollution of two artificial freshwater lakes in the Netherlands. *J Res Med Sci* 107(1):27–35.
2. R.C. Aller, J.Y. Aller Meiofauna and solute transport in marine muds *Limnol. Oceanogr.*, 37 (1992), pp. 1018-1033.
3. Axtell, N., Sternberg, S., Claussen, K., 2003. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. *Bioresour. Technol.* 89, 41–48.
4. L. Balistrieri, P.G. Brewer, J.W. Murray Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean *Deep-Sea Res.*, 28A (1981), pp. 101-121.
5. Bishop, P.L., DeWaters, J., 1988. *Biotechnology for Degradation of Toxic Chemicals in Hazardous Wastes*. Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ.
6. Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej w Białymstoku, 2012. Plan zadań ochronnych obszaru Natura 2000. Dolina Górnego Nurca PLB200004.
7. Bojakowska I., (2001). Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny*, 49, 3, p. 213-218.
8. Bonanno G, Lo Giudice R (2010) Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecol Indic* 10:639–645.
9. Brix, H., Schierup, H.H., 1989. Use of aquatic macrophytes in water-pollution control. *Ambio* 18, 100–107.
10. Chung IH, Jeng SS. Heavy metal pollution of Ta-Tu River. *Bull Inst Zool, Acad Sin* 1974;13:69 – 73.
11. D.H. Dang, *et al.* Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: insight on the effect of manganese and iron(oxy)hydroxides, sulphide and organic matter *Mar. Pollut. Bull.*, 92 (2015), pp. 113-124.
12. V. A. Dauval'ter, *Geoecology of Lake Bot tom Sed i ments* (MGTU, Murmansk, 2012) [in Russian].
13. Devlin RMR *Plant physiology*. New York' Reinhold; 1967. p. 564.
14. Fawzy MA, El-sayed Badr N, El-Khatib A, Abo-El-Kassem A (2012) Heavy metal biomonitoring and phytoremediation potentialities of aquatic macrophytes in River Nile. *Environ Monit Assess* 184: 1753–1771.
15. Gulati KL, Nagpaul KK, Bukhari SS. Uranium, boron, nitrogen, phosphorus and potassium in leaves of mangroves. *Mahasagar—Bull Natl Inst Oceanogr* 1979;12:183– 6.

16. Hassan, S.H., Talat, M., Rai, S., 2007. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bioresour. Technol.* 98, 918–928.
17. D. Heggie, D. Kahn, K. Fisher Trace metals in metalliferous sediments, MANOP Site M: interfacial pore waters *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80 (1986), pp. 106-116.
18. L.H. Kalnejais, W.R. Martin, M.H. Bothner Porewater dynamics of silver, lead and copper in coastal sediments and implications for benthic metal fluxes *Sci. Total Environ.*, 517 (2015), pp. 178-194.
19. Kang, Y., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., Zhang, G., Lin, Z., Min, Y., 2000. Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River Delta and Macau. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 794–797.
20. Levine, S.N., Rudnick, D.T., Kelly, J.R., Morton, R.D., Buttel, L.A., 1990. Pollution dynamics as influenced by seagrass beds: experiments with tributyltin in *Thalassia* microcosms. *Mar. Environ. Res.* 30, 297–322.
21. Lis J., Pasieczna A., (1995). *Atlas geochemiczny Polski w skali 1: 2 500 000*, Państw. Inst. Geol., Warszawa.
22. Liu J., Li Y., Zhang B., Cao J., Cao Z., Domagalski J., 2009. Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water. *Ecotoxicology* (2009) 18:748 – 758.
23. Maine, M., Duarte, M., Sune, N., 2001. Cadmium uptake by floating macrophytes. *Water Res.* 35, 2629–2634.
24. Marchand L, Nsanganwimana F, Cook BJ, Vystavna Y, Huneau F, Le Coustumer P, Lamy JB, Oustrière N, Mench M (2014) Trace element transfer from soil to leaves of macrophytes along the Jalle d'Eysines River, France and their potential use as contamination biomonitors. *Ecol Indic* 46:425–437.
25. Matache ML, Marin C, Rozyłowicz L, Tudorache A (2013) Plants accumulating heavy metals in the Danube River wetlands. *J Environ Health Sci Eng* 11:39.
26. Miretzky, P., Saralegui, A., Fernandez Cirelli, A., 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere* (57/8), 997–1005.
27. Mishra VK, Upadhyaya AR, Pandey SK, Tripathi BD (2008) Heavy metal pollution induced due to coal mining effluent on surrounding aquatic ecosystem and its management through naturally occurring aquatic macrophytes. *Bioresour Technol* 99:930–936.
28. Mountouris A, Voutsas E, Tassios D (2002) Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Marine Pollut Bull* 44:1136–1141.
29. Müller, G., 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins, Veränderungen Seit 1971 *Umschau*, 79 (24), 778-783.
30. Náběková J, Kominková D., Ňt' astná G. (2004) Assessment of ecological status in small urban streams of Prague agglomeration. *Water Sci Technol* 50:285–291.
31. Nimis PL, Fumagalli F, Bizzotto A, Codogno M, Skert N (2002) Bryophytes as indicators of trace metals pollution in the River Brenta (NE Italy). *Sci Tot Environ* 286:233–242.
32. Nieder WC, Barnaba E, Findlay SEG, Hoskins S, Holochuck N, Blair EA (2004) Distribution and abundance of submerged aquatic vegetation and *Trapa natans* in the Hudson River Estuary. *J Coastal Res* 45:150–161.
33. A. I. Perel'man, Geo chem is try (Vysshaya Shkola, Moscow, 1989) [in Russian].

34. Podlaski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, 2013. Protokół Kontroli Nr WIOŚ – BL 235/2013.
35. Samecka-Cymerman A., Kempers A. J., 2007. Heavy Metals in Aquatic Macrophytes from Two Small Rivers Polluted by Urban, Agricultural and Textile Industry Sewages SW Poland.
36. P. Santschi, P. Hohener, G. Benoit, M. Buchholtz-ten Brink Chemical processes at the sediment-water interface *Mar. Chem.*, 30 (1990), pp. 269-315.
37. Say, P.J., Harding, J.P.C., Whitton, B.A., 1981. Aquatic mosses as monitor of heavy metal contamination in the River Etherow, England. *Environ. Pollut. Ser. B* 2, 295–307.
38. Silva-Filho E.V., Marques E.D., Vila M., Gomes O.V.O., Sanders C.J., Kutter V.T., 2014. Distribution of tracemetals in stream sediments along the Trans-Amazonian Federal Highway, Para State, Brazil. *J S Am Earth Sci* 54:182–195.
39. Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C., 1996. Adsorption technique for the treatment of As (V) rich effluents. *Colloids Surf.* 111, 49–56.
40. Skorbiłowicz M., Skorbiłowicz E., Tarasiuk U., Falkowska M., 2018. Studies of heavy metal content in bottom sediments and aquatic plants near treated wastewater discharge. *Geology, Geophysics & Environment* ISSN 2299-8004 e-ISSN 2353-0790. Vol. 43, nr 4, s. 311-325.
41. Y. Songa, J. Ji, Z. Yang, et al., “Geo chem i cal Be hav ior As sess ment and Ap por tion ment of Heavy Metal Con tam i - nants in the Bot tom Sed i ments of Lower Reach of Changjiang River,” *Catena*, 85 (2011).
42. W. Stumm, J.J. Morgan *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* John Wiley and Sons Inc., New York (1996) 1022 pp
43. Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin* 72: 175-192
44. Urząd Gminy Kleszczewo, Kleszczewo (2008). Plan Rozwoju Lokalnego Gminy Kleszczewo na lata 2008-2013, s. 13- 14.
45. Urząd Miejski w Ciechanowcu, 2006. Plan Rozwoju Lokalnego Gminy Ciechanowiec
46. Vardanyan L.G., Ingole B.S., 2006. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Elsevier. Environment International* 32 (2006) 208 – 218.
47. E. P. Yanin, “Anthropogenic River Silts (Ma te rial Com po si tion, Geo chem i cal Fea tures, and Eco log i cal As sess - ment),” *Ekologicheskaya Ekspertiza*, No. 1 (2013) [in Russian].
48. Ward, T.J., 1987. Temporal variation of metals in the seagrass *Posidonia australis* and its potential as a sentinel accumulator near a lead smelter. *Mar. Biol.* 95, 315–321.
49. Welsh, R.P.F., Denny, P., 1980. The uptake of lead and copper by submerged aquatic macrophytes in two English lakes. *J. Ecol.* 68, 443–455.
50. WIOŚ Białystok, Białystok (2010). Informacja Podlaskiego Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska w Białymstoku o stanie środowiska na terenie powiatu siemiatyckiego, s. 14- 15.
51. Zarząd Miejski w Brańsku, 2015. Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego Miasta Brańsk.

52. Zhang Jing, Li, Chen, Wang, Tao, Liu, 2014. Assessment of heavy metal contamination status in sediments and identification of pollution source in Daye Lake, Central China. *Environ Earth Sci* (2014) 72:1279–1288.
53. Zhou, H.Y., Peng, X.T., Pan, J.M., 2004. Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China. *Cont. Shelf Res.* 24, 1857e1875.

20. WPLYW OCZYSZCZONYCH ŚCIEKÓW NA ZAWARTOŚĆ PB W OSADACH DENNYCH I ROŚLINACH WODNYCH RZEKI NURZEC (2019)

mgr inż. Urszula Tarasiuk

Politechnika Białostocka

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

Katedra Technologii w Środowiska

ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

E-mail: u.tarasiuk@doktoranci.pb.edu.pl

Streszczenie: W ostatnim czasie badania osadów dennych zyskały znacznie na popularności. Adsorpcja metali ciężkich przez osady denne prowadzi do tzw. ukrytych zanieczyszczeń, które mogą zamienić się w rzeczywiste zanieczyszczenie pod wpływem czynników zewnętrznych [Liang i in. 2015; Ali i in. 2016]. Zawartość pierwiastków śladowych w osadach dennych bądź wodzie odzwierciedla się w ich stężeniach w organizmach żywych tj. rybach, zwierzętach bentosowych czy też makrofitach [Dobicki 2004; Fritioff, Greger 2006; Mazej, Germ 2009; Skorbiłowicz, 2012]. Obszarem badań jest rzeka Nurzec, która przepływa przez 3 powiaty tj.: bielski, hajnowski oraz wysokomazowiecki. Dorzecze tego cieków jest jedynie nieznacznie przekształcona, pod wpływem presji antropogenicznych. Ponadto rzekę tę można zakwalifikować do rzek nizinnych. Nurzec stanowi prawostronny dopływ rzeki Bug, IV rzędu, a swoje źródło ma w miejscowości Stawiszcz, a osiąga długość równą 100,2 km. Natomiast powierzchnia tego cieków wynosi 2082,6 km². W pracy przeanalizowano wpływ oczyszczonych ścieków na odbiornik, którym jest rzeka Nurzec. W tym celu zostało oznaczone koncentracje ołowiu w próbkach osadów dennych pobranych przed i za zrzutem ścieków oczyszczonych do odbiornika. Na badanym cieku wyznaczono 11 punktów pomiarowych (5 zlokalizowanych przed miejscem zrzutu ścieków i 5 za zrzutem ścieków oczyszczonych, a jeden u źródła badanej rzeki). Punkty te zlokalizowane są w następujących miejscowościach: 1 – Stawiszcz (źródło), 2,3 – Czeremcha, 4,5 – Kleszczele, 6,7 – Brańsk, 8,9 – Ciechanowiec, 10,11 – Kozarze, a wszystkie próbki zostały pobrane w okresie letnim, w 2019 roku. Wszystkie próbki osadów dennych i roślin wodnych zostały zmineralizowane przy wykorzystaniu mikrofalowego systemu CEM w mieszaninie kwasu solnego i azotowego w wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Średnia zawartość ołowiu w próbkach osadów dennych i roślinach wodnych pobranych przed miejscem zrzutu ścieków oczyszczonych do analizowanej rzeki Nurzec wynosiła kolejno $0,71 \pm 0,20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $2,8 \pm 2,61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (korzeń), $1,89 \pm 1,98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (łodyga), $1,42 \pm 1,55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (liść). Z kolei zawartość tego pierwiastka w próbkach osadów dennych i makrofitach pobranych za zrzutem ścieków oczyszczonych, były wyższe i wynosiły kolejno $4,27 \pm 3,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $7,37 \pm 3,45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (korzeń), $5,64 \pm 3,28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (łodyga), $4,86 \pm 3,08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (liść). Zarówno w osadach dennych jak i makrofitach rzeki Nurzec zaobserwowano zwiększoną zawartość ołowiu w próbkach pobranych za zrzutem ścieków oczyszczonych w stosunku do ich zawartości w próbkach pobranych przed zrzutem.

Słowa kluczowe: ołów, oczyszczalnia ścieków, rzeka nizinna, osady denne, rośliny wodne

1. Wstęp

Wraz z postępowaniem naukowym i technologicznym skala oddziaływania na środowisko rośnie, co prowadzi do niepożądanych zmian fizycznych powietrza, wody i gleby, właściwości chemicznych i biologicznych, które mogą mieć niekorzystny wpływ na ludzi, zwierzęta i życie roślin [Tchounwou i in., 2012]. W ostatnim czasie badania osadów dennych zyskały znacznie na popularności. Adsorpcja metali ciężkich przez osady dennie prowadzi do tzw. ukrytych zanieczyszczeń, które mogą zamienić się w rzeczywiste zanieczyszczenie pod wpływem czynników zewnętrznych [Liang i in. 2015; Ali i in. 2016]. Ze względu na szybki wzrost przemysłowy i rozwój gospodarczy stale uwalniane są różne związki syntetyczne i geogeniczne do systemów wodnych (osady, woda, organizmy itp.) [Schwarzenbach i in., 2006]. Wśród niebezpiecznych substancji które dostają się do tych systemów, metale ciężkie są priorytetowymi zanieczyszczeniami ze względu na ich toksyczność, trwałość i zdolność do włączania się do łańcucha pokarmowego, powodując poważne szkody dla fauny i flory wodnej oraz zdrowia ludzkiego i stwarzając poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego w całej Europie i świecie [Gonzalez i in., 2006; Francouría i in., 2009; Machado i in., 2017].

Zawartość pierwiastków śladowych w osadach dennych bądź wodzie odzwierciedla się w ich stężeniach w organizmach żywych tj. rybach, zwierzętach bentosowych czy też makrofitych [Dobicki 2004; Fritioff, Greger 2006; Mazej, Germ 2009; Skorbiłowicz, 2012]. Mechanizm procesu bioakumulacji pierwiastków śladowych przez korzenie roślin jest niezwykle złożony i najczęściej stanowi połączenie wielu różnych procesów, takich jak: transport wewnątrzkomórkowy, wymiana kationowa poprzez błony komórkowe oraz procesy ryzosfery [Kabata – Pendias, Pendias, 2000]. Makrofity są korzystne dla jezior i rzek, ponieważ dostarczają żywność i schronienie rybam i bezkręgowcom wodnym. Produkują również tlen, który pomaga w ogólnym funkcjonowaniu zbiornika wodnego i zapewnia jedzenie dla niektórych ryb i innych gatunków zwierząt. Makrofity są uważane za ważne składniki ekosystemu wodnego nie tylko jako źródło żywności dla bezkręgowców wodnych, ale również jako efektywny akumulator metali ciężkich [Devlin, 1967, Chung, Jeng, 1974]. Stanowią niezmienny filtr biologiczny i odgrywają ważną rolę w utrzymaniu ekosystemu wodnego. Makrofity są taksonomicznie związane z roślinami lądowymi, ale są fenologami wodnymi, które żyją w zupełnie innym środowisku. Ich cechy charakterystyczne dla gromadzenia metali czynią z nich interesujące obiekty badawcze do testowania i modelowania ekologicznych teorii ewolucji i dziedziczenia roślin, a także na cyklach odżywczych i metalowych [Chow i in., 1976; Foëstner, Whittman, 1979; Bryan, 1971]. Dlatego ważne jest, aby zrozumieć funkcje makrofitów w ekosystemie wodnym. Z kolei wiele procesów przemysłowych i górniczych powoduje wzrost stężenia metali ciężkich, które mogą zanieczyszczać naturalne systemy wodne i stają się zagrożeniem dla zdrowia ludzkiego. Dlatego bardzo ważna jest kolonizacja makrofitów na osadach zanieczyszczonych metalami ciężkimi oraz rola tych roślin w transporcie metali w płytkich obszarach przybrzeżnych [Vardanyan, Ingole, 2006]. Kilku autorów Bonanno, 2011; Stoltz, Greger, 2002; Vardanyan, Ingole, 2006 wykazało już, że ilość metali pochłanianych przez rośliny była proporcjonalna do ich zawartości w abiotycznych przedziałach środowiska roślinnego i może pomóc w oszacowaniu poziomów zanieczyszczenia w wielu środowiskach wodnych. Według Kabata-Pendias, Pendias [2001] i Lu i in. [2011] rośliny stanowią zbiornik dla wszelkiego rodzaju pierwiastków w komunie wodnej, więc zawartość zanieczyszczeń w roślinach

odzwierciedla poziom zanieczyszczeń. Z kolei według Wang, Lewis, 1997 w porównaniu ze zwierzętami, rośliny wodne mają większą lub porównywalną zdolność magazynowania metali ciężkich, a więc są one usuwane częściowo poprzez proces akumulacji ich w biomasie roślin. Innymi słowy stanowią filtry biologiczne w ekosystemach wodnych. Do podobnych wniosków doszli również inni autorzy tj., Jana, 1988; Vardanyan, Ingole, 2006. Ze względu na swoje właściwości, tj. zdolność gromadzenia i biokoncentracji zanieczyszczeń znalazły zastosowanie w procesach fitoremediacji. Dodatkowo charakteryzują się wysoką wydajnością, wysoką wartością odżywczą i są łatwe do usunięcia [Brooks, Robinson, 1998; Vardanyan, Ingole, 2006; Mishra i in., 2008; Srivastava i in., 2008]. Jednakże mogą również służyć jako metalowy basen, który uwalnia metale do zalegającej wody poprzez naturalne i antropogeniczne procesy, powodując potencjalne niekorzystne skutki dla ekosystemów wodnych [Singh i in., 1997; Kumwimba i in., 2017]. Taka sytuacja może wystąpić, gdy makrofity obumierają i rozkładają się, a zgromadzone w nich metale ciężkie podczas procesu rozkładu mogą się uwalniać i zwiększać stężenie w osadach dennych [Untawale i in., 1980, Ho, 1988].

2. Materiały i metody

Obszarem badań jest rzeka Nurzec, która przepływa przez 3 powiaty tj.: bielski, hajnowski oraz wysokomazowiecki. Dorzecze tego cieków jest jedynie nieznacznie przekształcona, pod wpływem presji antropogenicznych. Ponadto rzekę tą można zakwalifikować do rzek nizinnych. Nurzec stanowi prawostronny dopływ rzeki Bug, IV rzędu, a swoje źródło ma w miejscowości Stawiszczce, a osiąga długość równą 100,2 km. Natomiast powierzchnia tego cieków wynosi 2082,6 km² [WIOŚ, 2008; Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej Oddział w Białymstoku, 2012].

W pracy przeanalizowano wpływ oczyszczonych ścieków na odbiornik, którym jest rzeka Nurzec. W tym celu zostało oznaczone koncentracje ołowiu w próbkach osadów dennych pobranych przed i za zrzutem ścieków oczyszczonych do odbiornika. Na badanym cieku wyznaczono 11 punktów pomiarowych (5 zlokalizowanych przed miejscem zrzutu ścieków i 5 za zrzutem ścieków oczyszczonych, a jeden u źródła badanej rzeki). Punkty te zlokalizowane są w następujących miejscowościach: 1 – Stawiszczce (źródło), 2,3 – Czeremcha, 4,5 – Kleszczewo, 6,7 – Brańsk, 8,9 – Ciechanowiec, 10,11 – Kozarze, a wszystkie próbki zostały pobrane w okresie letnim, w 2019 roku. Wszystkie punkty pomiarowo-kontrolne zobrazowano na Rys. 1, zamieszczonym poniżej.

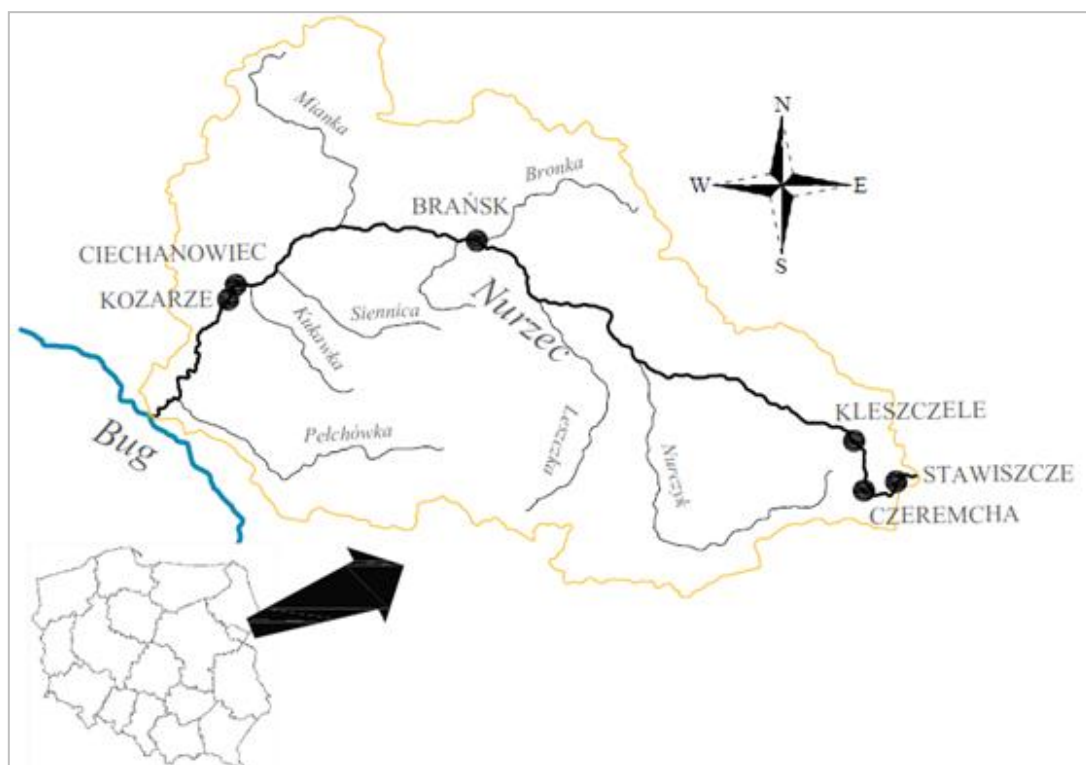
Pierwsza oczyszczalnia ścieków to kontenerowa oczyszczalnia typu BOS 100 zlokalizowana na terenie miejscowości Kleszczewo, umiejscowiona w niedalekiej odległości od Nurca, torów PKP oraz ul. Świerczewskiego. Średnia dobowa przepustowość oczyszczalni ścieków wynosi 100 m³·d⁻¹, natomiast w praktyce ilość dopływających ścieków do oczyszczalni wynosi zaledwie ok. 80 m³·d⁻¹.

Druga badana oczyszczalnia ścieków zlokalizowana jest najbliżej źródła rzeki Nurzec, w miejscowości Czeremcha, na działce o numerze ewidencyjnym 1632/5. Kolektor odprowadzających ścieki zakończony jest wylotem do rzeki Nurzec w km 88+00 jej biegu, a współrzędne wylotu wynoszą: N: 52°31'37"; E: 23°21'26". Z kolei średni dobowy przepływ tej oczyszczalni osiąga wartość ok. 12,25 m³·d⁻¹.

Kolejnym analizowanym źródłem zanieczyszczenia rzeki Nurzec, którą uwzględniono w badaniu stanowi oczyszczalnia ścieków zlokalizowana w miejscowości Ciechanowiec. Oczyszcza ona ścieki dopływające ze skanalizowanej części miasta, z zakładu przetwórstwa mięsnego „Stół Polski” i bezpośrednio dowożone z indywidualnych zbiorników bezodpływowych. Ilość generowanych ścieków oczyszczonych osiąga wartość około 350 m^3 na dobę w okresach bezdeszczowych. Ścieki oczyszczone odprowadzane są rowem otwartym, o długości 100 m, bezpośrednio do odbiornika, czyli rzeki Nurzec [Urząd Miejski w Ciechanowcu, 2006].

Natomiast przepustowość miejskiej mechaniczno-biologiczno-chemicznej oczyszczalni ścieków w miejscowości Brańsk osiąga wartość $400 \text{ m}^3/\text{d}$. Natomiast zrzut ścieków oczyszczonych do odbiornika tj. rzeki Nurzec następuje w 46+430 km jej długości [Podlaski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, 2013; Zarząd Miejski w Brańsku, 2003].

Ostatnia oczyszczalnia ścieków zlokalizowana jest w Domu Pomocy Społecznej w miejscowości Kozarze, gdzie ilość oczyszczanych ścieków osiąga wartość ok. $10 - 15 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, a oczyszczone ścieki podobnie jak w przypadku wcześniej wspomnianych oczyszczalni odprowadzane są do odbiornika, którym jest rzeka Nurzec.



Rysunek 1. Punkty poboru próbek osadów dennych na rzece Nurzec

Wszystkie próbki osadów dennych i roślin wodnych zostały pobrane w odległości ok. 40 m od miejsca, w którym następuje zrzut ścieków oczyszczonych (tj. przed i za zrzutem ścieków oczyszczonych) na badanej rzece Nurzec, w strefie brzegowej, tj. w miejscu gdzie zachodzą procesy akumulacji materiału zawieszonego [Bojakowska, 2001]. Poprzez zmieszanie kilku pojedynczych próbek osadów dennych pobranych od 5 do 10 cm poniżej zwierciadła wody uzyskano rzeczywistą próbkę w każdym z punktów. Po ich wymieszaniu

uzyskano próbkę reprezentatywną o całkowitej masie równej 1000 g. W kolejnym etapie otrzymane próbki osadów dennych wysuszono do stanu „powietrznie suchego” w temperaturze 40 stopni [Lis i Pasieczna, 1995]. W laboratorium wysuszone wcześniej osady przesiano przez nylonowe sita, a dalszej analizie wykorzystano jedynie frakcje o średnicy 200 µm, ze względu na możliwość porównania otrzymanych wyników zawartości ołowiu z wartościami uzyskanymi w ramach monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski. Wysuszone próbki osadów dennych zmineralizowano kwasem azotowym i solnym w stosunku objętościowym 3:1 w zamkniętym mikrofalowym systemie CEM [Tarasiuk, 2018]. Oznaczenia zostały wykonane w trzech powtórzeniach. Zawartość ołowiu w analizowanych osadach dennych oznaczono przy pomocy spektrometru absorpcji atomowej AAS ICE 3500 ThermoScientific. Następnie otrzymane wyniki zawartości ołowiu przedstawiono w odniesieniu do powietrznie suchych osadów dennych oraz porównano z danymi literaturowymi [Skorbiowicz i in., 2018]. Na koniec przeprowadzono obliczenia indeksu geoakumulacji (Tab. 1), [Müller 1979]. Wartość I_{geo} została obliczona przy wykorzystaniu następującego równania (1):

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_m}{1,5Bn}\right) \quad (1)$$

gdzie:

C_n - jest zawartością pierwiastka we frakcji <2 µm osadów,

B_n - geochemiczną tłową zawartością pierwiastka w skałach ilastych,

zaś 1, 5 – współczynnik uwzględniający zmienność litologiczną zlewni.

Tabela 1. Klasy wartości indeksu geoakumulacyjnego (I_{geo})

Klasa	I_{geo}	Szacowany poziom zanieczyszczenia
0	$I_{geo} \leq 0$	osad nieskażony
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	osad słabo zanieczyszczony
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	osad umiarkowanie zanieczyszczony
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	osad średnio zanieczyszczony
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	osad silnie zanieczyszczony
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	osad bardzo silnie zanieczyszczony
6	$5 < I_{geo} \leq 6$	osad ekstremalnie zanieczyszczony

Natomiast roślinne próbki badawcze powstały na skutek połączenia 10 pojedynczych próbek [Djingova i in., 2004]. Wszystkie próbki zostały przewiezione do laboratorium, gdzie poszczególne części roślin (korzenie, łodygi, liście) zostały dokładnie umyte wodą z kranu, a następnie płukane w wodzie destylowanej. Wszystkie próbki zostały wysuszone i poddane procesowi homogenizacji. W kolejnym etapie zmineralizowano je przy wykorzystaniu mikrofalowego systemu CEM w mieszaninie kwasu solnego i azotowego w wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Uzyskane zawartości Pb śladowych przedstawiono w odniesieniu do suchej masy roślin wodnych, a następnie zestawiono je i porównano z danymi literaturowymi odnoszącymi się również do suchej masy roślin. Fizjologiczną normę zawartości ołowiu

w roślinach wodnych podano według danych podanych przez Kabatę-Pendias, Pendias (1999) oraz Marketa (1992). Ponadto na podstawie wykonanych badań zawartości Pb w roślinach wodnych obliczono współczynnik bioakumulacji wyrażony stosunkiem zawartości analizowanych Pb w korzeniu makrofitów do zawartości Pb w osadzie dennym, a także współczynnik wzbogacenia, który wyrażono stosunkiem zawartości Pb w łodygach i liściach, a zawartością w osadach dennych.

3. Wyniki i dyskusja

Zawartość Pb w osadach dennych rzeki Nurzec przedstawiono w tabeli (Tab. 2). Stężenie Pb były wyższe w punktach zlokalizowanych za miejscem zrzutu ścieków oczyszczonych. Najwyższą zawartość ołowiu zaobserwowano w próbkach osadów dennych w punkcie za oczyszczalnią w miejscowości Brańsk gdzie, wyniosła $9,91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, a najniższą w miejscowości Kozarze przed zrzutem ścieków oczyszczonych.

Tabela 2. Średnie zawartości $\pm$ odchylenie standardowe Pb [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$] w osadach dennych rzeki Nurzec

Punkty pomiarowe			Zawartość ołowiu [$\text{mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$]
			Pb
Stawiszczce		1	0,38
	przed	2	0,95
Czeremcha	za	3	6,12
	przed	4	0,68
Kleszczewo	za	5	1,89
	przed	6	0,74
Brańsk	za	7	9,91
	przed	8	0,82
Ciechanowiec	za	9	2,41
	przed	10	0,36
Kozarze	za	11	1,01
Podstawowe dane statystyczne			
Średnia $\pm$ odchylenie standardowe (przed)			$0,71 \pm 0,20$
Średnia $\pm$ odchylenie standardowe (za)			$4,27 \pm 3,32$
Mediana			0,95
Min			0,36
Max			9,91

Obliczone wartości współczynnika Igeo zestawiono poniżej w tabeli (Tab. 3). Indeks geoakumulacyjny (Igeo) dla badanego pierwiastka tj. ołowiu, w każdym analizowanym punkcie osiągnął wartość poniżej 0, a więc próbki te zakwalifikowano do klasy 0 (osadów nieskażonych), pod względem zawartości Pb. Otrzymane wartości indeksu

geoakumulacyjnego (Igeo) dla ołowiu są nieznacznie niższe od wartości przedstawionych przez Liao [2017], gdzie współczynnik Igeo wahał się w zakresie od -0,61 do 2,55.

Tabela 3. Wartość współczynnika Igeo

Punkty pomiarowe			I geo
			Pb
1	Stawiszczce		-6,30
2	Czeremcha	przed	-4,98
3		za	-2,29
4	Kleszczce	przed	-5,46
5		za	-3,99
6	Brańsk	przed	-5,34
7		za	-1,60
8	Ciechanowiec	przed	-5,19
9		za	-3,64
10	Kozarze	przed	-6,38
11		za	-4,89

Średnia zawartość ołowiu w makrofitach pobranych w punktach 2, 4, 6, 8, 10, które znajdują się przed miejscem zrzutu ścieków oczyszczonych wyniosła 2,8 mg·kg⁻¹(korzeń), 1,89 mg·kg⁻¹ (łodyga), 1,42 mg·kg⁻¹ (liść). W każdym punkcie badawczym, za zrzutem ścieków oczyszczonych stwierdzono zwiększenie średniej zawartości Pb w próbkach roślin wodnych, które wyniosły: 7,37 mg·kg⁻¹(korzeń), 5,64 mg·kg⁻¹ (łodyga), 4,86 mg·kg⁻¹ (liść). Uzyskane wyniki zawartości Pb w pobranym materiale roślinnym potwierdziła, że za wzrost koncentracji Pb odpowiedzialny był zrzut ścieków oczyszczonych. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że największe koncentracje Pb wprowadza oczyszczalnia ścieków w Brańsku. Dodatkowo przeprowadzone badania wykazały, że we wszystkich badanych punktach wystąpiły większe koncentracje Pb w korzeniach roślin wodnych w porównaniu do ich koncentracji w łodygach bądź też w liściach.

Tabela 4. Średnie zawartości ± odchylenie standardowe Pb [mg·kg⁻¹ s.m.] w *Phragmites australis* pobranych na rzece Nurzec

Zawartość Cu [mg·kg ⁻¹]			Korzeń	Łodyga	Liść
Stawiszczce		1	0,58	0,41	0,29
Czeremcha	przed	2	7,15	5,38	4,21
	za	3	10,23	8,17	7,01
Kleszczce	przed	4	0,69	0,33	0,21
	za	5	5,88	3,85	2,99
Brańsk	przed	6	0,82	0,49	0,34
	za	7	12,09	10,28	9,54

Ciechanowiec	przed	8	0,82	0,42	0,32
	za	9	2,31	0,94	0,79
Kozarze	przed	10	4,52	2,86	2,01
	za	11	6,33	4,96	3,97
Podstawowe dane statystyczne					
Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe (przed)			2,8 ± 2,61	1,89 ± 1,98	1,42 ± 1,55
Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe (za)			7,37 ± 3,45	5,64 ± 3,28	4,86 ± 3,08
Mediana			4,52	2,86	2,01
Min			0,58	0,33	0,21
Max			12,09	10,28	9,54

Na podstawie Tabeli 5 można stwierdzić, że najwyższe wartości badanego współczynnika wystąpiły w miejscowości Kozarze gdzie wartości jego przed ujściem ścieków oczyszczonych wyniosła 12,56, a za ujściem ścieków do rzeki Nurzec osiągnęła wartość 6,27.

Tabela 5. Wartości współczynnika bioakumulacji

Punkty pomiarowe			<i>Phragmites australis</i>		
			korzeń/osad	łodyga/osad	liść/osad
1	Stawiszcz		1,53	1,08	0,76
2	Czeremcha	przed	7,53	5,66	4,43
3		za	1,67	1,33	1,15
4	Kleszczele	przed	1,01	0,49	0,31
5		za	3,11	2,04	1,58
6	Brańsk	przed	1,11	0,66	0,46
7		za	1,22	1,04	0,96
8	Ciechanowiec	przed	1,00	0,51	0,39
9		za	0,96	0,39	0,33
10	Kozarze	przed	12,56	7,94	5,58
11		za	6,27	4,91	3,93

4. Wnioski

- 1) W osadach dennych rzeki Nurzec stwierdzono wyższą zawartość Pb w punktach za zrzutem ścieków oczyszczonych w porównaniu do ich zawartości przed miejscem zrzutu ścieków. Zaobserwowano także przekroczenie wartości tła geochemicznego w każdym w punktów, biorąc pod uwagę wartości przedstawione przez Bojakowska, Sokołowska [1998].
- 2) Przeprowadzone badania dotyczące wpływu punktowych źródeł zanieczyszczeń na obszarze o niewielkim wpływie antropopresji wykazały, że najwyższe zawartości Pb badanego pierwiastka (Ni) jest generowana przez oczyszczalnię ścieków w miejscowości Brańsk, a w każdym z punktów, za ujściem ścieków odnotowano wzrost zawartości tego pierwiastka.

- 3) Na podstawie klasyfikacji Müllera [1981] wykazano również, że analizowane próbki osadów dennych dla badanego pierwiastka (Pb) zostały zakwalifikowane do 0 klasy, tj. osadów nieskażonych.
- 4) Udowodniono, że badane oczyszczalnie ścieków mają duży wpływ na zawartość Pb w osadach dennych i roślinach wodnych rzeki Nurzec.
- 5) Wykonane badania wykazały, że makrofity stanowią dobry wskaźnik zanieczyszczenia środowiska wodnego, który może być wykorzystywany w celu uzupełniania obecnie stosowanych metod do oceny stanu jakości wód płynących.

Bibliografia:

1. Akcay H., Oguz A., Karapire C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. Elsevier. Water Res. 2003 Feb;37(4):813-22.
2. Ali MM, Alia ML, Islamc MS, Rahmanda MZ (2016) Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Kar7aphuli River, Banglades. Environ Nanotechnol Monit Manag 5:27–35.
3. Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej w Białymstoku, 2012. Plan zadań ochronnych obszaru Natura 2000. Dolina Górnego Nurca PLB200004.
4. Bojakowska I., Sokołowska G., 1998. Charakterystyka geochemiczna aluwii głównych rzek Polski, Przegląd Geologiczny, 1, p. 16-20.
5. Bojakowska I., (2001). Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych. Przegląd Geologiczny, 49, 3, p. 213-218.
6. Bonanno G (2011) Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications. Ecotoxicol Environ Saf 74:1057–1064.
7. Brooks RR, Robinson BH (1998) Aquatic phytoremediation by accumulator plants. In: Brooks RR (ed) Plants that hyperaccumulate heavy metals: their roles in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. CAB International, Oxon, pp 203–226.
8. Bryan GW. Heavy metal contamination in the sea. In: Johnston R, editor. Marine pollution. London' Academic Press; 1976. p. 185– 302.
9. Chow TJ, Snyder CB, Snyder HG, Earl JL. Lead content of some Marine organisms. J Environ Sci Health 1976;A11:33– 44.
10. Chung IH, Jeng SS. Heavy metal pollution of Ta-Tu River. Bull Inst Zool, Acad Sin 1974;13:69 – 73.
11. Devlin RMR Plant physiology. New York' Reinhold; 1967. p. 564.
12. Dobicki W., 2004. Biodostępność metali ciężkich w środowisku jezior Suwalskiego Parku Krajobrazowego, Wyd. Akademii Rolniczej, Wrocław.
13. Föstner U, Whittman GTW. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin Heidelberg' Springer-Verlag; 1979. p. 486.
14. A. Francouría, C. Lópezmateo, E. Roca, M.L. Fernándezmarcos Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain J. Hazard Mater., 165 (1–3) (2009), pp. 1008-1015.
15. Fritioff A., Greger M., 2006. Uptake and distribution of Zn, Cu, Cd and Pb in an aquatic plant *Potamogeton natans*, „Chemosph.l, 63, 220 – 227.

16. Z.I. Gonzalez, M. Krachler, A.K. Cheburkin, W. Shotyk Spatial distribution of natural enrichments of arsenic, selenium, and uranium in a minerotrophic peatland, Gola diLago, Canton Ticino Switzerland. *Environ. Sci. Technol*, 40 (21) (2006), pp. 6568-6574.
17. Ho YB. Metal levels in three intertidal macroalgae in Hong Kong waters. *Aquat Bot* 1988;29:367– 72.
18. Jana, S., 1988. Accumulation of Hg and Cr by three aquatic species and subsequent changes in several physiological and biochemical plant parameters. *Water Air Soil Pollut.* 38, 105–109.
19. Kabata – Pendias A., Pendias H. (2000) *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa.
20. Kabata-Pendias A, Pendias H (2001) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington.
21. Kumwimba M. N., Zhu B., Suanon F., Muyembe D.K., Dzakpasu M., 2017. Long-term impact of primary domestic sewage on metal/lloid accumulation in drainage ditch sediments, plants and water: Implications for phytoremediation and restoration. *Science of the Total Environment* 581–582 (2017) 773–781.
22. Liao, J.B., Wen, Z.W., Ru, X., Chen, J.D., Wu, H.Z., Wei, C.H., 2017. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: public health implications in Guangdong Province, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124, 460–469.
23. Lis J., Pasiieczna A., (1995). *Atlas geochemiczny Polski w skali 1: 2 500 000*, Państw. Inst. Geol., Warszawa.
24. Liang A, Wang Y, Guo H, Bo L, Zhang S, Bai Y (2015) Assessment of pollution and identification of sources of heavy metals in the sediments of Changshou Lake in a branch of the Three Gorges Reservoir. *Environ Sci Pollut Res* 22(20):16067–16076.
25. Liu J., Li Y., Zhang B., Cao J., Cao Z., Domagalski J., 2009. Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water. *Ecotoxicology* (2009) 18:748 – 758.
26. Lu Q, He ZL, Graetz DA, Stoffella PJ, Yang X (2011) Uptake and distribution of metals by water lettuce (*Pistia stratiotes* L.). *Environ Sci Pollut Res* 18:978–986.
27. K.S. Machado, P.A. Al Ferreira, J. Rizzi, R. Figueira, S. Froehner Spatial and temporal variation of heavy metals contamination in recent sediments from Barigui River Basin, South Brazil *Environ. Pollut. Climate Change*, 1 (2017), p. 108.
28. Market B. (1992), Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequence for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems, „*Veget*”, 103,1-30.
29. Mazej Z., Germ M., 2009. Trace element acculuation and distribution in four aquatic macrophytes, „*Chemosph.*”, 74, 642 – 647.
30. Mishra V. K., Tripathi B. D., 2007. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. Elsevier. *Bioresource Technology* 99 (2008) 7091–7097.
31. Müller, G., 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins, Veranderungen Seit 1971 *Umschau*, 79 (24), 778-783.
32. Olivares-Rieumont S, Rosa D, Lima L, Graham DW, Alessandro KD, Borroto J, Martinez F, Sanchez J (2005) Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments—Havana City, Cuba. *Water Res* 39:3945–3953.

33. Podlaski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, 2013. Protokół Kontroli Nr WIOŚ – BL 235/2013.
34. R.P. Schwarzenbach, B.I. Escher, K. Fenner, T.B. Hofstetter, C.A. Johnson, U. V-Gunten, B. Wehrli The challenge of micropollutants in aquatic systems Science, 313 (5790) (2006), pp. 1072-1077.
35. Singh, M., Ansari, A.A., Muller, G., Singh, I.B., 1997. Heavy metals in freshly deposited sediments of the Gomti River (a tributary of the Ganga river): effects of human activities. Environ. Geol. 29, 246–252.
36. Skorbiłowicz E., 2012. Studia nad rozmieszczeniem niektórych metali w środowisku wodnym zlewni górnej Narwi. Rozprawy Naukowe Nr 222. Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej.
37. Skorbiłowicz M., Skorbiłowicz E., Tarasiuk U., Falkowska M., 2018. Studies of heavy metal content in bottom sediments and aquatic plants near treated wastewater discharge. Geology, Geophysics & Environment ISSN 2299-8004 e-ISSN 2353-0790. Vol. 43, nr 4, s. 311-325.
38. Srivastava J, Gupta A, Chandra H (2008) Managing water quality with aquatic macrophytes. Rev Environ Sci Biotechnol 7:255–266.
39. Stoltz E, Greger M (2002) Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. Environ Exp Bot 47:271–280.
40. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ (2012) Heavy metal toxicity and the environment. Mol Clin Environ Toxicol 101:133–164.
41. Untawale AG, Wafar S, Bhosle NB. Seasonal variation in heavy metal concentration in mangrove foliage. Mahasagar—Bull Natl Inst Oceanogr 1980;13(3):215– 23.
42. Urząd Gminy Kleszczele, Kleszczele (2008). Plan Rozwoju Lokalnego Gminy Kleszczele na lata 2008-2013, s. 13- 14.
43. Urząd Miejski w Ciechanowcu, 2006. Plan Rozwoju Lokalnego Gminy Ciechanowiec
44. Vardanyan LG, Ingole BS (2006) Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake system. Environ Int 32:208–218.
45. Wang WC, Lewis MA (1997) Metal accumulation by aquatic macrophytes. In: Wang WC, Gorsuch JW, Hughes JS (eds) Plants for environment studies. Lewis Publishers, New York, pp 367–416.
46. WIOŚ Białystok, Białystok (2010). Informacja Podlaskiego Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska w Białymstoku o stanie środowiska na terenie powiatu siemiatyckiego, s. 14- 15.

21. WŁÓKNA WĘGLOWE I ICH MODYFIKACJA POWIERZCHNIOWA – PRZEGLĄD LITERATURY

mgr inż. Katarzyna Mordal

Politechnika Częstochowska

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki

Katedra Technologii i Automatyzacji

ul. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa

Email: katarzyna.199212@gmail.com, kmordal@iop.pcz.pl

1. Wprowadzenie

Postęp cywilizacyjny na przełomie XX – XXI wieku przyniósł ogromny rozwój w różnych dziedzinach życia, co było widoczne m.in. w medycynie, naukach technicznych czy technologiach. Przykładem jest inżynieria materiałowa, która przyczynia się do udoskonalania istniejących materiałów oraz powstawania nowych, bardziej zaawansowanych o lepszych właściwościach użytkowych. Oferuje ona również materiały kompozytowe, które znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych obszarach przemysłu (motoryzacji, lotnictwie, kosmonautyce, elektronice czy mechatronice) z uwagi na ich właściwości kształtowane przez odpowiedni dobór komponentów, tj. osnowy i wzmocnienia [Ruszaj, 2014]. Z kolei konwencjonalne czy przyrostowe technologie wytwarzania i obróbki materiałów także ulegają dynamicznemu rozwojowi, do czego przyczyniają się głównie nowe wymagania dotyczące wydajności, efektywności i dokładności tych metod oraz jakości powierzchni. Odpowiednie kształtowanie struktury i własności warstw powierzchniowych materiałów inżynierskich wiąże się bowiem z poprawą własności użytkowych elementów z nich wykonanych [Dobrzański i Dobrzańska- Danikiewicz, 2011; Ruszaj, 2014]. Także w przypadku kompozytów niezbędna jest modyfikacja powierzchniowa ich komponentów, w szczególności przy zastosowaniu włókien węglowych jako zbrojenia (fazy dyspersyjnej) celem zwiększenia ich stopnia adhezji do osnowy polimerowej [Almutairi i in., 2018; Chukov i in., 2014; Neffe i Stankiewicz, 2000; Tiwari i Bijwe, 2014; Zaráński, Łosik, Bojar, 2002].

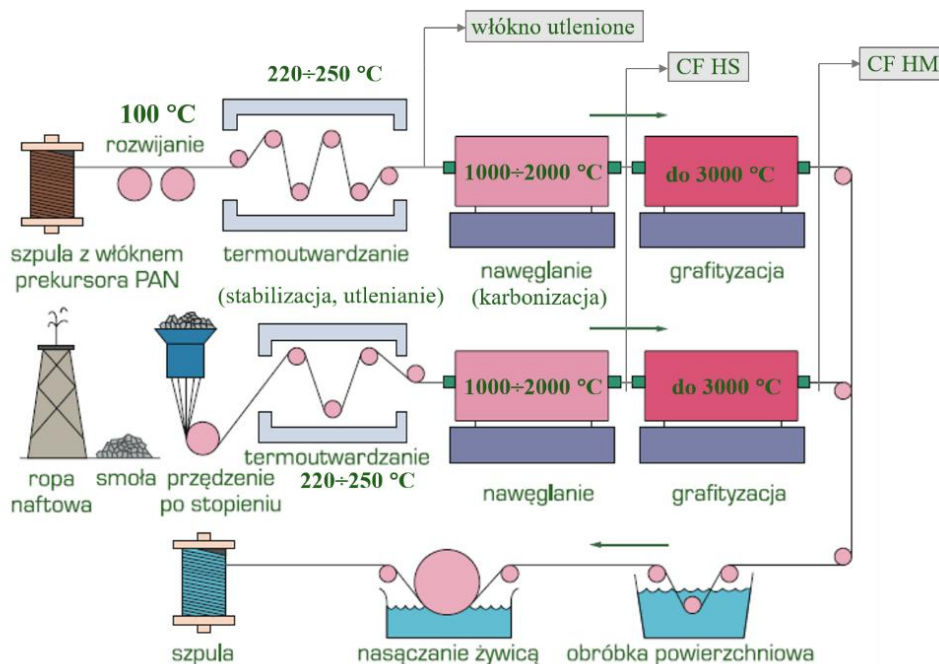
2. Klasyfikacja i otrzymywanie włókien węglowych

Włókna węglowe (ang. *carbon fibers CF*) są definiowane jako materiały włókniste zawierające co najmniej 90÷92% węgla pierwiastkowego w swoim składzie, który tworzy mikrokrystality o uporządkowanej w różnym stopniu, grafitopodobnej sieci heksagonalnej. Natomiast włókna zawierające minimum 99% węgla w swojej strukturze są zwykle nazywane włóknami grafitowymi [Almutairi i in., 2018; Neffe i Stankiewicz, 2000]. Wytwarza się je zazwyczaj z materiałów włóknistych (głównie polimerów organicznych), uzyskiwanych w procesie przędzenia. Obecnie praktyczne znaczenie mają substraty wyjściowe – prekursorzy w postaci technicznych włókien poliakrylonitrylowych (PAN), odpowiednio rafinowanych pak mezogenicznych, ewentualnie naftowych, węglowych czy izotropowych. Sporadycznie stosowana jest wiskoza, inne polimery organiczne lub prekursorzy grafitowe osadzone z fazy gazowej (CCVD). Z kolei sam proces wytwarzania włókien składa się z kilku etapów

przedstawionych na **rys. 1** [Dobrzański, 2002; Fejdyś i Łandwajt, 2010; Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000; Newcomb, 2016]:

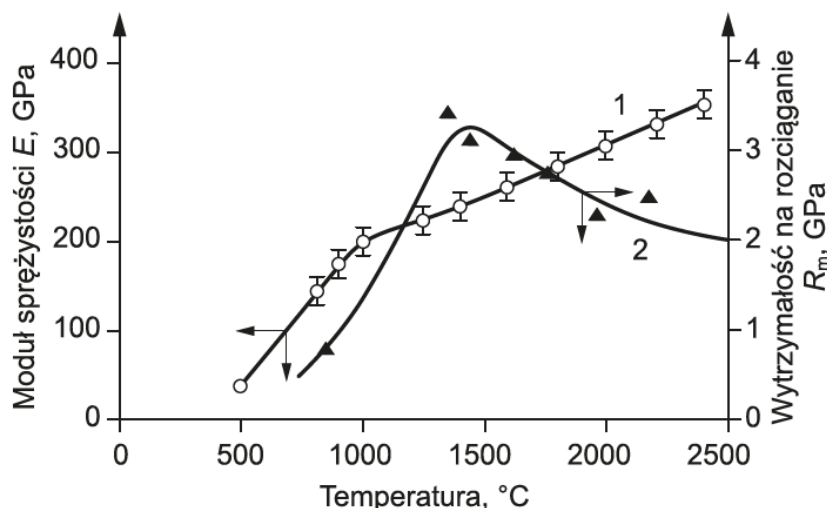
- piroliza (termoutwardzanie), w której włókna są ogrzewane w temp. $220\div 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 50h celem ich całkowitego utlenienia i przekształcenia w materiał usieciowany i nietopliwy;
- karbonizacja (nawęglanie), gdzie włókna są ogrzewane w atmosferze obojętnej w temp. ok. $1000\div 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, czego efektem jest usunięcie wszystkich składników z wyjątkiem węgla (C) oraz tworzenie się pierścieni heksagonalnych, odpowiadających strukturze grafitu, co przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości włókien (**rys. 2- krzywa 2**);
- grafityzacja (obróbka cieplna), gdzie w atmosferze ochronnej (Ar, He) pod wpływem podwyższonego ciśnienia i ogrzewania w temp. osiągającej nawet $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochodzi do krystalizacji węgla oraz upodobniania się struktury włókien do struktury naturalnego grafitu, co powoduje uzyskanie włókien charakteryzujących się wysokimi wartościami modułu Younga (**rys. 2- krzywa 1**);
- modyfikacja powierzchni włókien węglowych i ich pokrywanie odpowiednią preparacją (np. żywicą) zabezpieczającą przed wilgocią i pękaniem;
- nawijanie włókien na szpulę.

Dodatkowo w przypadku prekursora typu PAN poddaje się go kilkukrotnemu rozciąganiu w temp. $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ by nadać odpowiednią orientację jego łańcuchom. Z kolei włóknach uzyskiwanych z paku (otrzymanego np. z asfaltu naftowego, smoły węglowej czy PVC) formuje się je metodą ekstruzji lub rozmiękczenia, a później poddaje kolejnym procesom stabilizacji utleniającej, karbonizacji oraz ewentualnie grafityzacji [Dobrzański, 2002; Fejdyś i Łandwajt, 2010; Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000; Newcomb, 2016].



Rysunek 1. Schemat procesu otrzymywania włókien węglowych z PANu i paku

Źródło: opracowanie własne na podst. [Dobrzański, 2002; Fejdyś i Łandwajt, 2010; Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000; Newcomb, 2016].



Rysunek 2. Schemat zmian modułu Younga (1) i wytrzymałości na rozciąganie (2) włókna węglowego w zależności od temperatury obróbki cieplnej

Źródło: opracowanie własne na podst. [Królikowski, 2017].

Włókna węglowe (o średnicy ok. $6\div 11\ \mu\text{m}$) są najczęściej produkowane w postaci rovingu, tj. pasm, składających się z wielu tysięcy ($12\div 320$ tys. oznaczanych jako $12\div 320$ k) włókienek elementarnych (filamentów). Z tej przędzy filamentowej wytwarza się z kolei tkaniny, taśmy i maty węglowe o włóknach nieuporządkowanych lub uporządkowanych o różnych splotach, a także tkaniny karbonizowane oraz nanorurki i tzw. whiskery, czyli pojedyncze kryształy w kształcie igieł o średnicy mniejszej niż $1\ \mu\text{m}$ [Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000]. W ten sposób wytworzone włókna węglowe można sklasyfikować różnie w zależności od zastosowanego kryterium. Biorąc pod uwagę stopień karbonizacji i temp. obróbki cieplnej włókna węglowe dzielą się na [Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000]:

- a) częściowo skarbonizowane ($<90\%$ zaw. węgla, $T=500\ ^\circ\text{C}$),
- b) karbonizowane ($91\div 99\%$ zaw. węgla, $T=500\div 1500\ ^\circ\text{C}$),
- c) grafityzowane, zwane także grafitowymi ($>99\%$ zaw. węgla, $T=2500\div 3000\ ^\circ\text{C}$).

tj. włókna węglowe

Z kolei w zależności od właściwości mechanicznych włókien i zakresu ich stosowania można wyróżnić następujące kategorie (**rys. 3**): włókna ultrawysokomodułowe (UHM), wysokomodułowe (HM), średniomodułowe (TM), niskomodułowe (LM), ultrawysokowytrzymałe (UHS/ UHT), wysokowytrzymałe (HS/ HT) i niskowytrzymałe (LS), czyli ogólnego przeznaczenia. Trzeba przy tym nadmienić, że włókna HS charakteryzują się wyższymi wartościami wytrzymałości oraz modułu Younga w porównaniu z włóknami uzyskanymi z materiałów polimerowych, ceramicznych czy ze stali. Z kolei z uwagi na przekrój poprzeczny (zależny od rodzaju prekursora, technologii przędzenia czy temp. karbonizacji) można wyróżnić włókna o przekroju kołowym, owalnym (kształtem zbliżonym do ziarna fasoli), nieregularnym (ale zbliżonym do kołowego) oraz regularnym np. w postaci trójkąta czy gwiazdki itp. Produkowane są także włókna rurkowe, czyli tzw. drążone [Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000].



Rysunek 3. Klasyfikacja włókien węglowych według ich właściwości mechanicznych

Źródło: opracowanie własne na podst. [Carbon Fibres, 2020; Dobrzański, 2002; Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000].

3. Właściwości włókien węglowych

Włókna węglowe charakteryzują się na ogół niską gęstością rzędu 1.75 g/cm^3 (włókna PAN) i 1.8 g/cm^3 (z paków). Ponadto ich wysoce zorganizowana struktura wewnętrzna zapewnia doskonałe właściwości mechaniczne, głównie wytrzymałość na rozciąganie R_m , wydłużenie przy zerwaniu A , jednakże w przypadku włókien pakowych (wysokomodułowych) wyższy stopień uporządkowania struktury przyczynił się do niższych wartości tych parametrów. Z kolei moduł sprężystości podłużnej (Younga) E w przypadku włókien opartych na PAN mieści się w zakresie $200\div 400 \text{ GPa}$, natomiast dla włókien bazie paku – w przedziale $150\div 800 \text{ GPa}$ (tab. 1). Jednakże ich wytrzymałość na ściskanie jest dużo niższa w porównaniu do rozciągania. W przypadku tkanin węglowych te parametry są całkowicie inne, gdyż zależą one od orientacji włókien w macie. Poza tym włókna węglowe cechują się również bardzo dobrą wytrzymałością zmęczeniową, odpornością na pękanie i dobrą zdolnością do tłumienia drgań, a także nietopliwością i wysoką odpornością chemiczną (m.in. na działanie silnych kwasów), która wynika z faktu, że włókna te są prawie w całości zbudowane z grafitu. Można również zauważyć, że włókna węglowe mają dobrą przewodność cieplną, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz wysoką odporność termiczną, która jest unikatowa – przewyższa pod tym względem wszystkie znane materiały z wyjątkiem grafitu. Włókna węglowe bowiem nie ulegają procesowi topnienia w temperaturze $3500 \text{ }^\circ\text{C}$, lecz sublimacji. Co więcej, są one odporne na nagłe zmiany temperatur, zaś w atmosferach nieutleniających w temp. w zakresie $2000\div 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ nie tracą swoich podstawowych właściwości, co wyróżnia je na tle włókien aramidowych czy szklanych – stąd mogą być stosowane jako zbrojenie w kompozytach konstrukcyjnych. Jednakże mają tendencję do utleniania w środowisku tlenowym w bardzo wysokich temperaturach. Dodatkowo charakteryzują się stabilnością wymiarową [Almutairi i in., 2018; Bielawski, 2016; Fejdyś i Łandwajt, 2010; Neffe i Stankiewicz, 2000].

Włókna węglowe charakteryzują się także dobrą przewodnością elektryczną, biogodnością i niską adsorpcją promieniowania rentgenowskiego, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w medycynie. Ponadto podczas współpracy w parach z materiałami metalowymi czy polimerowymi, kompozyty wzmocnione tego typu zbrojeniem wykazują relatywnie niski współczynnik tarcia oraz dobrą odporność na ścieranie [Almutairi i in., 2018; Fejdyś i Łandwijt, 2010; Neffe i Stankiewicz, 2000]. Jednakże biorąc pod uwagę ich mikrostrukturę, można stwierdzić, że jest ona niejednorodna – widoczne są fazy pasm grafitowych ułożonych w kierunku osi włókna oraz inkluzje trójwymiarowych krystalitów grafitu. Obie te fazy zawierają różnego typu defekty w postaci mikroporów, mikropęknięć, nieciągłości, wtrąceń i zanieczyszczeń, które są widoczne w warstwach powierzchniowych włókien, nadając im chropowatość. Dodatkowo z uwagi na to, że są zbudowane z węgla, mają one charakter niepolarny, co utrudnia ich zwilżanie przez matryce (głównie polimerowe, np. żywice epoksydowe) oraz pogarsza zdolność wiązania się na styku faz osnowa – zbrojenie. Stąd też w celu zwiększenia ich stopnia adhezji do tych materiałów powierzchnię włókien poddaje się modyfikacji (np. utlenianiu). Ponadto, ze względu na kruchość włókien węglowych, w końcowej fazie wytwarzania nanosi się na nią tzw. apreturę (szlichtę, preparację) ochronno-sklejającą, zwykle w postaci żywicy epoksydowych czy ich mieszanin, która zabezpiecza je przed pochłanianiem wilgoci, zmniejsza ich podatność na pękanie w czasie wytwarzania kompozytów czy ich pracy oraz polepsza adhezję do osnowy [Fejdyś i Łandwijt, 2010; Królikowski, 2017; Porębska, 2008]. Włókna węglowe – mimo tych nieznacznych wad oraz wysokiej ceny, która w ostatnich latach ulega jednak spadkowi – znajdują jednak coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu właśnie ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne oraz coraz większą dostępność [Kaczmar, 2013].

Tabela 1. Właściwości włókien węglowych

WŁAŚCIWOŚĆ	WŁÓKNA WĘGLOWE	
	Z PAN	Z PAKU
Średnica włókna [μm]	6÷9	10÷11
Gęstość [g/cm^3]	1.74÷1.8	1.83÷2.15
Zawartość węgla [%]	89÷90	>99
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	2500÷2900	700÷1600
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	3400÷4500	2300÷2700
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	0.7 ÷ 1.6	0.3÷1.0
Moduł Younga [GPa]	100÷270	380÷400 (lub wyższy 800)
Współczynnik Poissona [-]	0.28÷0.32	0.28÷0.35

Źródło: opracowanie własne na podst. [Almutairi i in., 2018; Bielawski, 2016; Fejdyś i Łandwijt, 2010; Królikowski, 2017; Neffe i Stankiewicz, 2000].

4. Modyfikacja powierzchniowa włókien węglowych i jej cele – przegląd literatury

W związku z kilkoma istotnymi wadami włókien węglowych (w tym małą odpornością na utlenianie w podwyższonych temperaturach, niewielkim stopniem wiązania się z polimerami i innymi matrycami nieorganicznymi czy niejednorodną strukturą) ograniczającymi zakres ich stosowania, włókna poddaje się specjalnej modyfikacji: chemicznej, fizycznej lub fizykochemicznej, która prowadzi do zmian w budowie ich

powierzchni lub w mikrostrukturze. Klasyfikacja metod modyfikacji powierzchniowej ww. włókien została przedstawiona w **tab. 2**. Celem stosowanej obróbki powierzchniowej włókien węglowych jest przede wszystkim podwyższenie stopnia ich adhezji do polimerów, metali itp. (zwilżalności), zwiększenie ich powierzchni właściwej i reaktywności chemicznej oraz usunięcie defektów w warstwie powierzchniowej. Dodatkowo w przypadku zastosowania zmodyfikowanych włókien węglowych w kompozytach dochodzi do polepszenia się wiązań międzyfazowych na styku osnowa – zbrojenie oraz wzrostu międzywarstwowej wytrzymałości na ścinanie tego materiału [Almutairi i in., 2018; Chukov i in., 2014; Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014].

Tabela 2. Klasyfikacja metod modyfikacji powierzchniowej włókien węglowych

METODY FIZYCZNE	METODY CHEMICZNE	METODY FIZYKOCHEMICZNE
Obróbka cieplna (termiczna)	Utlenianie Fosforylowanie Sulfonowanie Wprowadzanie grup zawierających azot, związków aromatycznych, alifatycznych	Aktywacja powierzchni Obróbka elektrochemiczna Obróbka plazmowa Nanoszenie cienkich warstw Wiskeryzacja Obróbka promieniami γ

Źródło: opracowanie własne na podst. [Almutairi i in., 2018; Neffe i Stankiewicz, 2000].

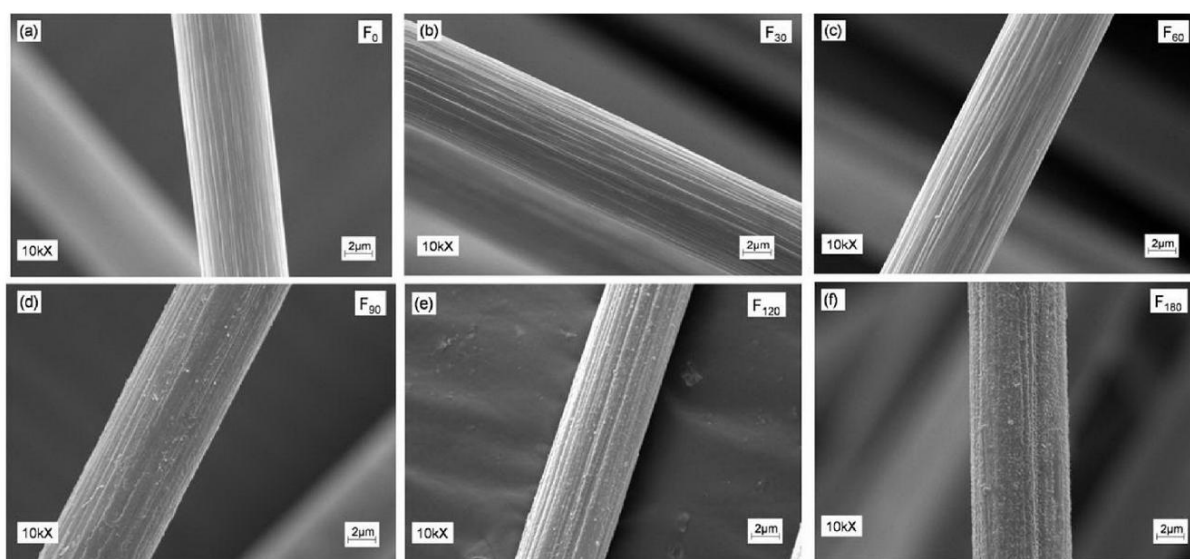
4.1. Modyfikacja fizyczna – obróbka cieplna

W przypadku modyfikacji powierzchniowej włókien węglowych metodami fizycznymi wykorzystuje się zakres zarówno niskich ($600\div1500^{\circ}\text{C}$), jak i wysokich temperatur ($2500\div3000^{\circ}\text{C}$), co przynosi jednak całkowicie inne efekty. Niskotemperaturowa obróbka termiczna stanowi zazwyczaj fazę pośrednią innych procesów modyfikacyjnych, mając na celu głównie zmiany chemiczne w strukturze powierzchni. Z kolei wysokotemperaturowa obróbka cieplna jako integralny etap procesu wytwarzania włókien grafitowych ma właśnie na celu ich grafityzację, która wiąże się ze zjawiskiem wzrostu krystalitów grafitopodobnych, zwiększeniem ich stopnia uporządkowania wzdłuż osi włókien oraz rozpadem grup funkcyjnych z heteroatomami obecnych w ich rdzeniu i na powierzchni oraz z częściowym odparowaniem zanieczyszczeń pochodzenia nieorganicznego. W wyniku tego rodzaju modyfikacji cieplnej dochodzi do wzrostu modułu Younga włókien i niewielkiego spadku ich wytrzymałości na zrywanie. Dodatkowo wzrasta ich odporność na utlenianie i stopień hydrofobowości powierzchni, a także współczynniki przewodnictwa cieplnego i elektrycznego [Chukov i in., 2014; Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014].

4.2. Metody modyfikacji chemicznej

Z kolei najczęściej stosowana modyfikacja chemiczna powierzchni włókien węglowych prowadzona z wykorzystaniem procesu ich utleniania ma na celu przede wszystkim zwiększenie ich stopnia adhezji do materiałów polimerowych czy metalowych oraz dodatkowo zwiększenie ich reaktywności chemicznej i powierzchni właściwej. Dodatkowym efektem może być nadanie włóknom właściwości katalitycznych czy jonowymiennych. W przypadku zaś utleniania prowadzonego w łagodnych warunkach (przy zastosowaniu odpowiedniego utleniacza) dochodzi do wzrostu wytrzymałości na zrywanie włókien

i wygładzenia ich warstwy powierzchniowej poprzez wytrawienie defektów powierzchni. Zwykle proces ten zachodzi w podwyższonej temperaturze zarówno w fazie gazowej (także w plazmie), jak i ciekłej (np. w roztworach, stopionych solach i stopach), zaś jako utleniacze stosuje się roztwory i mieszaniny m.in. stężonych kwasów (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4), mieszaninę H_2O_2 i NaOCl , nadmanganiany, stopy azotanów Al, Fe, Cr czy innych metali oraz powietrze, tlen, chlor, dwutlenek węgla czy mieszaninę ozonu i gazów obojętnych. Przykładowo, w pracach [Almutairi i in., 2018] oraz [Tiwari i Bijwe, 2014] zestawiono wyniki badań innych naukowców, którzy poddawali włókna węglowe obróbce utleniającej w roztworze HNO_3 w temp. $100\text{ }^\circ\text{C}$, obserwując, że wraz ze wzrostem stopnia utlenienia, zawartość tlenu i azotu na ich powierzchni wzrastała, co podwyższało całkowitą energię pow. włókien. Z kolei inne badania zebrane w tym zestawieniach przeprowadzone w oparciu na ogrzewaniu CFs w silnym roztworze HNO_3 w temp. $90\text{ }^\circ\text{C}$ przez 1.5h oraz w $110\text{ }^\circ\text{C}$ przez czas 15÷180 min ukazały, że powierzchnia włókien stała się bardziej szorstka, chropowata (rys. 4) i wzrosło stężenie grup funkcyjnych zawierających tlen, co poprawiło adhezję między włóknem a osnową PI. Wynika z tego więc, że pojawianie się bardziej aktywnych grup funkcyjnych zwiększa energię pow. włókien i polaryzację, co jest pomocne w poprawie ich zwilżalności [Almutairi i in., 2018; Langston i Granata, 2015; Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014; Tiwari i Bijwe, 2014].

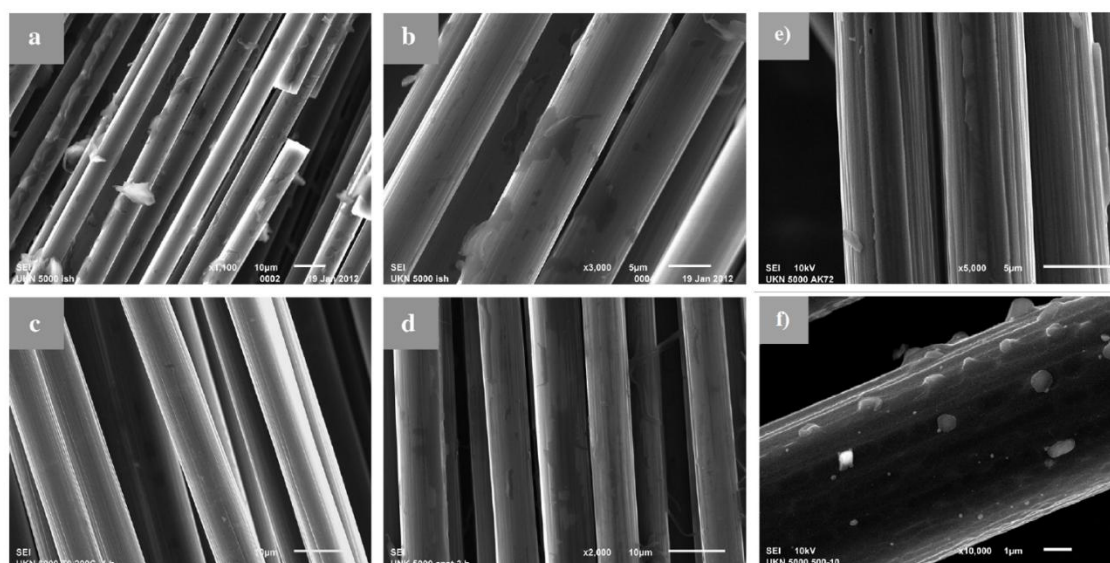


Rysunek 4. Zdjęcia SEM włókna węglowego – niemodyfikowanego (a) oraz utlenianego w HNO_3 przez czas 30 (b), 60 (c), 90 (d), 120 (e) i 180 min (f)

Źródło: opracowanie na podst. [Tiwari i Bijwe, 2014].

Natomiast w pracach [Chukov i in., 2015; Chukov i in., 2014] ukazano wpływ modyfikacji włókien węglowych na kompozyty z osnową polietylenową (UHMWPE), przy czym autorzy przeprowadzili zarówno obróbkę utleniającą w roztworze HNO_3 azotowego (V) o stężeniu 68,3% w czasie 1÷72 h oraz termiczną obróbkę w temp. $100\div600\text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 10÷60 min celem usunięcia preparacji polimerowej nałożonej nierównomiernie na powierzchnię włókna (rys. 5a i 5b). Warstwa ta ma zapobiegać powstawaniu silnych oddziaływań adhezyjnych między, stąd jej usunięcie stanowi konieczny warunek do

uzyskania wysokich właściwości mechanicznych w kompozytach na bazie UHMWPE. W przypadku obróbki izotermicznej w 200 °C w czasie 1h doszło do całkowitego usunięcia tej polimerowej warstwy ochronnej (**rys. 5c**), natomiast obróbka utleniająca (3h) pozwala tylko na częściowy wynik (**rys. 5d**), ale wydłużenie czasu jej trwania daje wyraźniejsze zmiany – pojawiają się rowki na powierzchni włókien (**rys. 5e**). W rezultacie może dojść do złuszczenia się pasm węglowych. Z kolei obróbka termiczna w temp. 500 °C w czasie 10 min przyczynia się do powstania kraterów (o rozmiarach > 1µm) na powierzchni włókien (**rys. 5f**), co wskazuje na wytrawianie struktur grafitowych. Wynika więc, że utlenianie termiczne ma silniejszy efekt na strukturę CF niż utlenianie chemiczne, czego wskazówką jest większa ilość zmian widocznych w morfologii ich powierzchni. Efektem zastosowanych przez autorów modyfikacji był także wzrost adhezji między włóknami węglowymi a osnową UHMWPE, przy czym było to wyraźniejsze w przypadku termicznej obróbki. Przy kompozytach z włóknami „surowymi” zauważono, że to wiązanie nie było dostatecznie mocne - tylko na końcach włókien, na ich krawędziach atomy węgla wykazywały zdolność do reagowania z polimerem. Doszło również do znacznego wzrostu własności mechanicznych (gł. moduł Younga) kompozytów wzmacnianych zmodyfikowanymi włóknami węglowymi [Chukov i in., 2015; Chukov i in., 2014].



Rysunek 5. Zdjęcia SEM struktury włókna węglowego – niemodyfikowanego (a, b) oraz po obróbce termicznej w 200 °C w czasie 1h (c), utlenianiu w HNO₃ przez 3h (d) i 72h (e) oraz po obróbce termicznej w 500 °C w czasie 10 min (f)

Źródło: opracowanie na podst. [Chukov i in., 2014].

Ogólnie obróbka utleniająca, zależnie od jej intensywności i czasu trwania, przyczynia się do modyfikacji zarówno powierzchni włókien (poprzez pojawianie się tlenowych grup funkcyjnych w obszarach amorficznych i na krawędziach warstw), jak i ich objętości (gdzie w rdzeniu tworzy się tlenek grafitu), zaś w ostateczności mogą powstać produkty gazowe (CO₂ i CO). Jednakże nadmierne wydłużenie czasu utleniania włókien lub podwyższenie jej intensywności może doprowadzić także do pogorszenia wytrzymałości na rozciąganie i ścinanie, w ostateczności do zniszczenia struktury włókien węglowych. Poza tym utlenianie

chemiczne zwiększa chropowatość powierzchni włókien węglowych – pojawiają się niewielkie bruzdy czy wyżłobienia, co wraz ze wzrostem zwilżalności poprawia ich wiązanie do osnowy. Wraz z czasem utleniania dochodzi także do zmniejszenia się średnicy włókien [Almutairi i in., 2018; Chukov i in., 2014; Langston i Granata, 2015; Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014; Tiwari i Bijwe, 2014].

4.3. Obróbka fizykochemiczna – aktywacja powierzchni, interkalacja

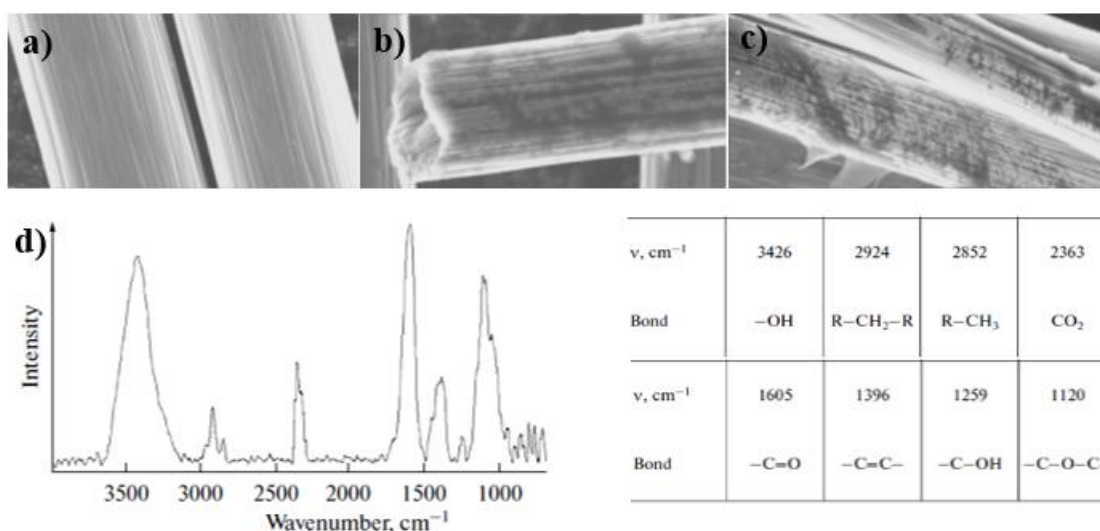
W przypadku metod fizykochemicznych jedną z metod jest aktywacja powierzchni włókien węglowych, czyli zwiększanie ich całkowitej porowatości otwartej, co przyczynia się do specyficznej przez nie adsorpcji różnych substancji z fazy ciekłej lub gazowej. Proces ten, mający miejsce w gazach czystych lub ich mieszaninach (O_2 , O_3 , CO_2 , przegrzana para wodna, N_2 , NH_3 , halogeny czy SO_2), może być prowadzony z wykorzystaniem zarówno ciekłych reagentów lub roztworów z utleniaczami (np. HNO_3 , sole metali), domieszek nieorganicznych, jak i prądów wielkiej częstotliwości czy plazmy, prowadząc do produkcji aktywnego węgla w postaci przędzy, tkanin, mat, włóknin czy ciętych włókien. Dodatkowo ważną rolę odgrywa temperatura, gdyż włókna termicznie modyfikowane w procesie aktywacji w $600\div 900\text{ }^{\circ}C$ uzyskują rozwiniętą strukturę mikro- i mezoporów, zaś przy temp. wyższej niż $1000\text{ }^{\circ}C$ ich struktura staje się jednolita. Poza tym w celu podwyższenia odporności na ścieranie na aktywne włókna węglowe nakłada się specjalną warstwę ochronną (np. z roztworów kopolimerów $C_3H_4O_2$, PVAL, PVA, PTFE, acetylocelulozy itp.), która chroni także przed przekształceniem się włókien w pył mogący przedostać się do otaczającego medium [Neffe i Stankiewicz, 2000].

Ciekawym rodzajem obróbki fizykochemicznej grafityzowanych włókien węglowych jest tzw. interkalacja, polegająca na insercji (tj. wprowadzeniu) warstw atomowych lub molekularnych między warstwy włókna grafityzowanego, co prowadzi do powstania związków grafitu. W efekcie dochodzi do podwyższenia trwałości tak modyfikowanych włókien w atmosferze obojętnej i zakresie podwyższonych temperatur oraz do zwiększenia ich przewodności elektrycznej [Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014].

4.4. Obróbka elektrochemiczna włókien węglowych

Często stosowana jest także obróbka elektrochemiczna, czyli utlenianie anodowe włókien węglowych. Jej celem jest podwyższenie stopnia adhezji włókien do spoiw organicznych tworzących matryce materiałów kompozytowych. W procesie tym ważnymi czynnikami wpływającymi na pożądane właściwości produktu i zależnymi od modyfikowanego materiału są: skład stosowanego elektrolitu (czyli wodnego roztworu kwasów, zasad bądź soli), gęstość powierzchniowa prądu oraz czas trwania utleniania. Przykładowo obróbka elektrochemiczna w roztworze kwasu azotowego w przypadku zbyt wysokich potencjałów anody ($U > 20\text{ V}$) może przyczynić się do rozpulchnienia i uszkodzenia powierzchni włókien, co w konsekwencji zmniejsza wytrzymałość uzyskanych kompozytów węglowych. Z kolei w efekcie wydłużenia czasu trwania tej obróbki ($> 20\text{ min}$) dochodzi do powstania tlenków grafitu, które wpływają na pogorszenie właściwości mechanicznych włókien. Natomiast w przypadku zastosowania wodnego roztworu $(NH_4)_2CO_3$ jako elektrolitu (przy gęstości prądu $30\div 50\text{ A/m}^2$), obróbka elektrochemiczna przyczynia się do wzrostu zawartości azotowych i tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni, podwyższenia stopnia

adhezji włókien do osnowy, a tym samym zwiększenia wytrzymałości kompozytu na ścinanie międzywarstwowe. Przykładowo, w pracy [Tikhomirov, Sorokina, Avdeev, 2011] ukazano wyniki badań dot. elektrochemicznej modyfikacji włókien HS opartych na technologii PAN za pomocą roztworów HNO_3 o stężeniu 60% i 98% przy gęstości prądu równej 32 mA/cm^2 . W jej wyniku doszło do wzrostu grup funkcyjnych zawierających tlen (co pokazuje widmo IR na **rys. 5d**), a zmniejszenia tych z węglem oraz zmian w warstwie powierzchniowej włókien (**rys. 6a, 6b, 6c**). Jednak najlepsze wyniki daje wg nich elektrochemiczne utlenianie w roztworze o stężeniu 60%, co poprawia adhezję między włóknem a osnową kompozytu właśnie w wyniku formowania się grup funkcyjnych zawierających tlen na powierzchni włókien [Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014; Tikhomirov i in., 2011].



Rysunek 6. Zdjęcia SEM włókna węglowego – niemodyfikowanego (a) oraz utlenianego w roztworze 98% HNO_3 (b), utlenionego elektrochemicznie w 60% HNO_3 (c) oraz widmo IR dla włókna modyfikowanego elektrochemicznie w 60% roztworze HNO_3 (d)

Źródło: opracowanie na podst. [Tikhomirov i in., 2011].

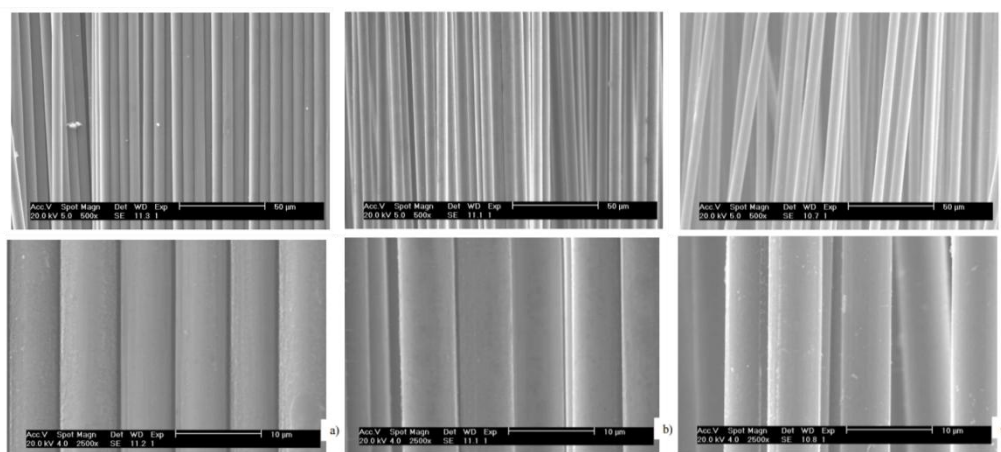
4.4. Obróbka plazmowa włókien węglowych

Nowe możliwości daje także obróbka plazmowa pozwalająca na szybkie grzanie i chłodzenie, co sprzyja procesom sublimacji na powierzchni włókien węglowych. Zwykle prowadzona jest w niskotemperaturowej plazmie (zawierającej np. powietrze, Ar, NH_3 czy N_2), w wyniku której powstałe wolne pierwiastki przyczyniają się (w zależności od procesu i konstrukcji reaktora) do czyszczenia powierzchni włókien, ich ablacji (mikrotrawienia), sieciowania czy aktywacji powierzchni, co ma miejsce na niewielkich głębokościach ($\sim 10 \text{ nm}$), nie powodując tym samym zmian właściwości włókien w całej ich objętości. Przykładowo, w pracy [Almutairi i in., 2018] zestawiono badania innych naukowców dotyczące wykorzystania plazmy tlenowej, które pokazały, że wraz ze wzrostem czasu obróbki powierzchnia właściwa (BET) włókien zwiększyła się, uzyskując swoje maximum po 3 min, co spowodowało wzrost chropowatości, a tym samym przyczyniło się wraz z pojawieniem się tlenowych grup funkcyjnych do poprawy zwilżalności i mechanicznego połączenia zbrojenia z osnową. W efekcie tej obróbki dochodzi do usunięcia różnych

defektów na powierzchni włókien, zwiększenia ich adhezji do osnowy polimerowej w kompozytach czy wytworzenia cienkich warstw węglików na powierzchni, co zwiększa odporność włókien na utlenianie termiczne [Almutairi i in., 2018; Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014].

4.4. Nanoszenie cienkich warstw. Wiskeryzacja

Inną metodą ochrony włókien przed utlenianiem jest nanoszenie cienkich pokryć warstwowych na ich powierzchnię głównie z węglików (SiC , TiC , ZrC_2), ale także z węgla pirolitycznego (pochodzącego z rozkładu termicznego par węglowodorów), tlenki, azotki i borki różnych pierwiastków (np. TiO_2 , SiO_2 , Si_2N_4) oraz metali (dla zwiększenia zwilżalności włókien przez ciekłą matrycę), szkła, ceramiki (fosforany glinu) czy polimerów. Zwykle nakłada się nieporowate, o jednorodnej strukturze warstwy o grubości $0,1\div 10\text{ }\mu\text{m}$, gdyż grubsze pogarszają właściwości mechaniczne włókien. Najczęściej warstwy węglików otrzymuje się w wyniku obróbki termicznej włókien (w temp. $600\div 1500\text{ }^\circ\text{C}$) i osadzania jonowego odpowiednich związków chemicznych. Przykładowo, na potrzeby pracy [Zarański, Łosik, Bojar, 2002] autorzy dokonali obróbki termicznej w $1000\text{ }^\circ\text{C}$ włókien węglowych HM celem usunięcia impregnatu oraz ich modyfikacji poprzez wytworzenie na ich powierzchni cienkiej, gładkiej warstewki SiC , pełniącej rolę bariery dyfuzyjnej w trakcie formowania kompozytów o osnowie aluminiowej. Ukazano, że w przypadku włókien handlowych grubość naniesionej preparacji jest nierównomierna, przez co niecałkowicie kryje ona powierzchnię włókien elementarnych w rovingu (**rys. 7a**). Z kolei na powierzchni włókien wygrzewanych w $1000\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze czystego argonu widoczne są nierówności – rowki, jakie są charakterystyczne dla surowych CF (**rys. 7b**). W przypadku włókien modyfikowanych metodą nanoszenia warstwy SiC , widać, że ich powierzchnia jest gładka, a tylko lokalnie występują nieliczne nierówności i drobne zanieczyszczenia (będące produktami rozkładu impregnatu – żywicy Si - **rys. 7c**).



Rysunek 6. Zdjęcia SEM włókna węglowego – niemodyfikowanego (a) oraz utlenianego w roztworze 98% HNO_3 (b), utlenionego elektrochemicznie w 60% HNO_3 (c) oraz widmo IR dla włókna modyfikowanego elektrochemicznie w 60% roztworze HNO_3 (d)

Źródło: opracowanie na podst. [Tikhomirov i in., 2011].

W wyniku tego procesu doszło do wzrostu modułu Younga oraz żarodporności włókien, co ogólnie zwiększa ich możliwości aplikacyjne. W wyniku tego procesu dochodzi do wypełnienia zagłębień i szczelin na powierzchni włókien węglowych oraz do wzrostu ich odporności na utlenianie i wytrzymałości [Neffe i Stankiewicz, 2000; Sharma i in., 2014; Zaráński i in., 2002].

Z kolei wiskeryzacja polega na modyfikacji powierzchni włókien poprzez osadzanie węgla i wzrost wiskerów z fazy gazowej, do którego dochodzi w obecności katalizatorów (Fe, Ni, Co) w trakcie rozkładu węglowodorów w temp. wyższej niż 600 °C. W efekcie takie włókna charakteryzują się wysokimi wartościami wytrzymałości na zrywanie (~7 GPa), modułu Younga (>400 GPa), gęstości (ok. 2 g/cm³) i przewodnictwa cieplnego, zaś kompozyty nimi wzmocnione wykazują niewielkie tarcie i zużycie, co może się przyczynić do ich szerszego wykorzystania np. w lotnictwie, przemyśle samochodowym czy kosmicznym [Almutairi i in., 2018; Neffe i Stankiewicz, 2000].

5. Podsumowanie

Obróbka powierzchni włókien węglowych, zarówno chemiczna, jak i fizyczna zmienia morfologię i chropowatość warstwy wierzchniej włókien węglowych. Te zmiany z kolei powodują zwiększenie ich powierzchni właściwej i podwyższenie stopnia ich adhezji do osnowy polimerowej materiałów kompozytowych. Dochodzi także do poprawy właściwości mechanicznych włókien, jak i całych kompozytów wzmocnianych tego rodzaju włóknami. Jednakże w niektórych przypadkach może dojść do efektów o charakterze ujemnym, czego przykładem jest zmniejszenie wytrzymałości włókien na skutek wytrawiania, co przyczynia się do pogorszenia wytrzymałości otrzymanych kompozytów. Poza tym obróbka powierzchniowa włókien węglowych wiąże się także ze zmianą makrogeometrii włókien – dochodzi do zmniejszenia ich średnicy wraz ze wzrostem czasu utleniania. Podsumowując, na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że różne metody modyfikacji powierzchni włókien węglowych w inny sposób wpływają na ich powierzchnię i właściwości. Stąd też optymalizacja tych metod obróbki, jak i ich zakresu jest wymagana, by wybrać odpowiedni rodzaj modyfikacji zależnie od zastosowania wytwarzanego materiału kompozytowego oraz by uzyskać poprawę jego wymaganych właściwości użytkowych.

Bibliografia:

1. Almutairi M. et al. (2018). The Effect of Different Surface Treatment of Carbon Fibers and Their Impact on Composites. *The Egyptian Journal of Hospital Medicine*, 70(8), p. 1275-1281.
2. Bielawski R. (2016). Badanie i modelowanie połączeń nitowych w lotniczych strukturach kompozytowych. Rozprawa doktorska. Warszawa: Politechnika Warszawska.
3. Chukov D.I. et al. (2014). Surface modification of carbon fibres and its effect on the fiber- matrix interaction of UHMWPE based composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, p. 459-463.
4. Chukov D.I. et al. (2015). Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites. *Composites. Part B*, 76, p. 79-88.

5. Dobrzański L.A. (2002). Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Warszawa, Gliwice: Wydawnictwa Naukowo- Techniczne WNT.
6. Dobrzański L.A., Dobrzańska- Danikiewicz A.D. (2011). Ogólna charakterystyka tendencji rozwojowych inżynierii materiałowej i metod kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich. W: Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich. Gliwice: International OCSCO World Press, s. 15–46.
7. Fejdyś M., Łandwijt M. (2010). Włókna techniczne wzmacniające materiały kompozytowe. Techniczne Wyroby Włókiennicze, 1/2, s. 12-22.
8. Kaczmar W. (2013). Wytwarzanie właściwości i zastosowanie elementów z materiałów kompozytowych. Wrocław: Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
9. Królikowski W. (2017). Włókna węglowe. W: Polimerowe kompozyty konstrukcyjne. Warszawa: Wydawnictwa Naukowe PWN, s. 72-82.
10. Langston T.A, Granata R.D. (2015). Influence of nitric acid treatment time on the mechanical and surface properties of high-strength carbon fibers. Journal of Composite materials, 6, p. 1-18.
11. Mayer P., Kaczmar J. (2008). Właściwości i zastosowania włókien szklanych i węglowych. Tworzywa sztuczne i chemia, 6, s. 52-56.
12. Neffe S., Stankiewicz R. (2000). Modyfikowane włókna węglowe. Przemysł Chemiczny, 79(8), s. 255-260.
13. Newcomb B. (2016). Processing, structure and properties of carbon fibres. Composites: Part A, 91, p. 262-282.
14. Porębska R. (2008). Wybrane zagadnienia oceny własności mechanicznych kompozytów termoplastycznych. Rozprawa doktorska. Kraków: Wydział Mechaniczny Politechniki Krakowskiej.
15. Ruszaj A. (2014). Charakterystyka współczesnych procesów wytwarzania elementów maszyn i narzędzi. Świat Obrabiarek i Narzędzi, 9-10(9), s. 23-29.
16. Sharma et al. (2014). Carbon fiber surfaces and composite interphases. Composites Science and Technology, 102, p. 35-50.
17. Tikhomirov A., Sorokina N., Avdeev V. (2011). Surface Modification of Carbon Fibers with Nitric Acid Solutions. Inorganic Materials, 47(6), p. 609-613.
18. Tiwari S., Bijwe J. (2014). Surface Treatment of Carbon Fibers – A Review. Procedia Technology, 14, p. 505-512.
19. Zarański Z., Łosik I., Bojar Z. (2002). Badania właściwości włókien węglowych po modyfikacji ich powierzchni. Kompozyty, 2(5), s. 318-322.

Wykaz stron internetowych:

20. Carbon Fibers <http://carbon-fiber.com/> (dostęp: 10.08.2020r.).

22. INŻYNIERIA TKANKOWA JAKO OBSZAR WDROŻENIOWY BIOPOLIMERÓW NA PRZYKŁADZIE CHITOZANU

mgr inż. Katarzyna Piekłarz

Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Katedra Inżynierii Środowiska

ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź

Email: katarzyna.piekłarz@edu.p.lodz.pl

Promotor: dr hab. Zofia Modrzejewska

1. Wprowadzenie

W ostatnim okresie istotnego znaczenia nabierają prace podejmowane w obszarze nauk biomedycznych, wśród których kluczową pozycję zajmuje inżynieria tkankowa. Bodźcem do wzmoczonego wysiłku badaczy, zarówno z krajowych, jak i zagranicznych ośrodków naukowych oraz przemysłowych, jest fakt, iż z roku na rok wzrasta liczba pacjentów borykających się z problemem uszkodzonych tkanek, spowodowanym zmianami zwyrodnieniowymi, przebytymi urazami czy schorzeniami wrodzonymi.

Konwencjonalne sposoby leczenia, pozostające wciąż „złotym standardem” terapii uszkodzonych tkanek, sprowadzają się głównie do zastosowania rozwiązań farmakologicznych oraz technik transplantacji. Niestety metody te niejednokrotnie wiążą się z ograniczeniami, jak ma to miejsce na przykład w farmakoterapii, wykazującej skuteczność jedynie we wczesnym stadium uszkodzeń.

W związku z tym innowacyjną formą leczenia, będącą nadzieją współczesnej medycyny, jest zastosowanie rozwiązań z zakresu inżynierii tkankowej, która eliminuje problemy z jakimi boryka się wdrożenie klasycznych terapii. Dodatkowo nie wymaga ona implantacji sztucznych protez oraz materiałów o niskim stopniu biogodności [1-2].

Aktualnie szczególnie istotne dla inżynierii tkankowej jest zastosowanie polimerów naturalnych, głównie chitozanu. Wybór powyższego biomateriału wynika z jego właściwości, zarówno biologicznych, fizycznych, jak i chemicznych, które mogą być kontrolowane i projektowane w warunkach fizjologicznych.

2. Inżynieria tkankowa – gałąź medycyny regeneracyjnej

Inżynieria tkankowa (ang. *Tissue Engineering*) stanowi stosunkowo młodą, lecz niezwykle innowacyjną i intensywnie rozwijającą się interdyscyplinarną dziedzinę nauki, bazującą na podstawowych zasadach inżynierii materiałowej oraz wykorzystującą zagadnienia z zakresu biologii, biotechnologii, chemii i biochemii [3-4].

Pierwsze wzmianki poświęcone inżynierii tkankowej datuje się na koniec lat 80. XX wieku. W 1988 roku podczas spotkania amerykańskiej Narodowej Fundacji Nauki wprowadzono definicję powyższej dyscypliny i określono ją jako „...zastosowanie podstaw oraz metod inżynierii i nauk przyrodniczych w celu zrozumienia relacji zachodzących pomiędzy strukturą a funkcją, występujących w prawidłowych, jak i patologicznych tkankach

ssaków oraz rozwoju biologicznych substytutów umożliwiających przywrócenie, utrzymanie bądź poprawę funkcji tkanek” [5].

Z kolei w roku 1993 dwaj naukowcy: chemik J. Langer oraz chirurg J.P. Vacanti dokonali podsumowania dotychczasowych dokonań z zakresu inżynierii tkankowej i określili ją jako „interdyscyplinarną dziedzinę, wykorzystującą podstawy inżynierii oraz nauk biologicznych w celu pozyskania biologicznych substytutów, które przywracają, utrzymują bądź poprawiają funkcjonowanie uszkodzonego narządu” [6].

2.1. Idea inżynierii tkankowej

W ogólnym ujęciu nadrzędnym celem inżynierii tkankowej jest opracowanie biomateriałów mogących zastąpić bądź zregenerować uszkodzoną tkankę i w rezultacie przywrócić jej podstawową funkcję [7].

Badania prowadzone w ramach inżynierii tkankowej obejmują szeroki wachlarz różnorodnych obszarów dotyczących leczenia uszkodzonych tkanek oraz narządów ludzkiego organizmu. Najbardziej popularnymi są rozważania poświęcone zastosowaniu substytutów kości oraz tkanki chrzęstnej czy też regeneracji nerwów w oparciu o rurki polimerowe. Nie bez znaczenia są również prace dotyczące regeneracji komórek słuchowych, rogówki oraz opracowania sztucznej skóry [2].

Proces regeneracji przebiega w kilku następujących po sobie etapach przedstawionych na Rys. 1.



Rysunek 1. Etapy inżynierii tkankowej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie 7-9.

Jak wynika z powyższego diagramu pierwszym etapem wchodzącym w skład procesu regeneracji jest biopsja z organizmu pacjenta fragmentu tkanki, który poddawany jest obróbce w celu wyizolowania z macierzy zewnątrzkomórkowej potrzebnych komórek. Następnie komórki namnażane są w warunkach *in vitro* i wysiewane na scaffoldzie (trójwymiarowe rusztowanie), a dalsza hodowla prowadzona jest w bioreaktorze przy zapewnieniu właściwych warunków środowiskowych, czynników wzrostu oraz pożywki hodowlanej. Końcowym etapem jest wprowadzenie rusztowania z namnożonymi komórkami w miejsce uszkodzonej tkanki (*in vivo*).

Szczególnie istotne jest, aby równocześnie z powstającą nową tkanką, materiał stosowany na scaffold ulegał powolnej degradacji i wchłonięciu (bioresorpcji) przez organizm, co wyeliminuje konieczność reoperacji w celu usunięcia rusztowania. Takie podejście zmniejsza bowiem ryzyko powikłań związanych z możliwością odrzucenia przeszczepu [7-9].

2.2. Komórki – zasadniczy element inżynierii tkankowej

Zastosowanie metod inżynierii tkankowej wymaga umiejętnego sterowania jej głównymi składowymi: komórkami, odpowiednim rodzajem rusztowania dla odtwarzającej się tkanki oraz czynnikami stymulującymi ten proces [6].

Ze względu na źródło pochodzenia komórki klasyfikuje się na cztery kategorie:

- komórki autologiczne – pozyskiwane od danego pacjenta (w obrębie jednego ustroju),
- komórki allogeniczne – pochodzące od dawcy z tego samego gatunku, co biorca,
- komórki ksenogeniczne – pobierane od innych organizmów żywych (obcego gatunku),
- komórki syngeniczne – pochodzące od osobników o identycznym materiale genetycznym [7].

Wśród strategii terapeutycznych inżynierii tkankowej najbardziej efektywne jest zastosowanie komórek autologicznych, co wynika z braku obserwowanej odpowiedzi immunologicznej organizmu, który nie traktuje przeszczepionych komórek jako obcych.

Aktualnie uwaga badaczy koncentruje się na zastosowaniu komórek macierzystych, w tym embrionalnych komórek macierzystych, mezenchymalnych komórek macierzystych ze szpiku kostnego oraz mezenchymalnych komórek macierzystych pochodzących z krwi pępowinowej [10].

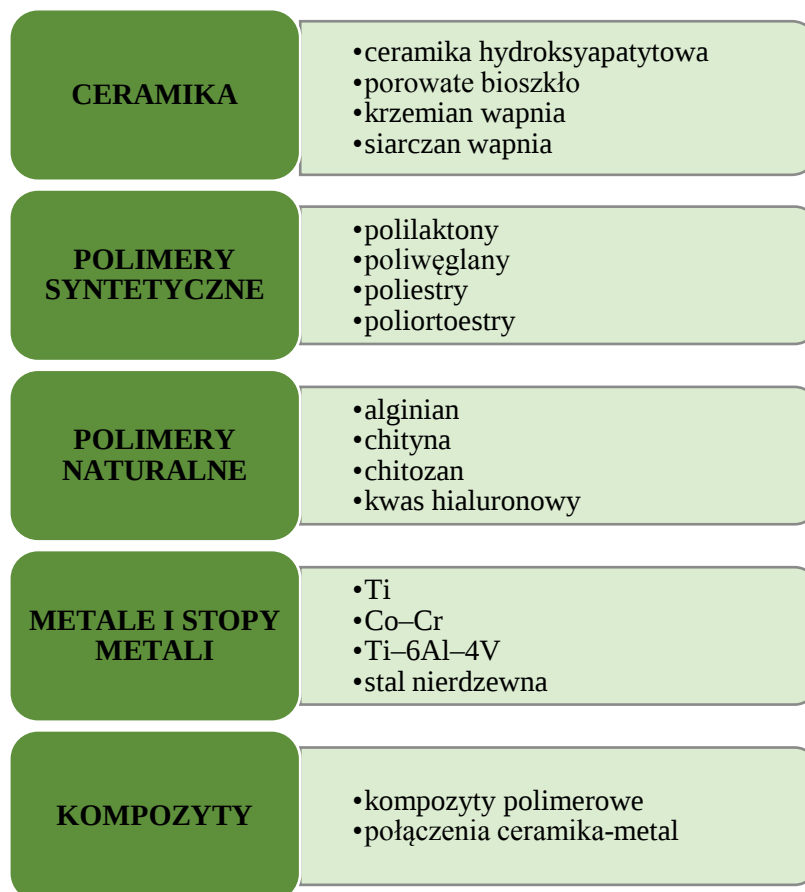
2.3. Materiały stosowane na rusztowania komórkowe

Materiały implantacyjne wykorzystywane w inżynierii tkankowej opracowywane są w postaci wysokoporowatych rusztowań o trójwymiarowej strukturze przestrzennej (ang. *scaffolds*), które oprócz odzwierciedlania właściwości oraz funkcji naturalnej matrycy komórkowej powinny także charakteryzować się odpowiednimi właściwościami wytrzymałościowymi, takimi jak moduł sprężystości, wytrzymałość na ściskanie czy rozciąganie.

Materiały te muszą zatem spełniać szereg istotnych kryteriów. Przede wszystkim nie mogą wykazywać efektu cyto- i genotoksyczności zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*, muszą charakteryzować się biokompatybilnością z tkankami organizmu, biodegradowalnością, bioresorbowalnością oraz właściwym stopniem porowatości i optymalną morfologią

do przenoszenia komórek, metabolitów, składników pokarmowych i cząsteczek sygnałowych wewnątrz rusztowania, jak i między scaffoldem a środowiskiem lokalnym [7, 9, 11].

Aktualnie w chirurgii rekonstrukcyjnej w zależności od rodzaju uszkodzonych tkanek wykorzystuje się różnorodne materiały implantacyjne, zaprezentowane na Rys. 2.



Rysunek 2. Klasyfikacja materiałów przeznaczonych na rusztowania komórkowe

Źródło: Opracowanie własne na podstawie 11-12.

Niestety należy zdać sobie sprawę z faktu, iż żaden z dostępnych wariantów materiałów przeznaczonych na rusztowanie komórkowe nie spełnia wszystkich kryteriów idealnego scaffoldu, a wybór właściwego rozwiązania implantacyjnego jest niejednokrotnie kompromisem pomiędzy korzystnymi właściwościami biologicznymi materiału, a parametrami wytrzymałościowymi.

Niemniej jednak, w ciągu ostatnich kilku lat dużego znaczenia nabierają rusztowania komórkowe otrzymywane z polimerów naturalnych, wśród których kluczową pozycję zajmują chityna oraz chitozan.

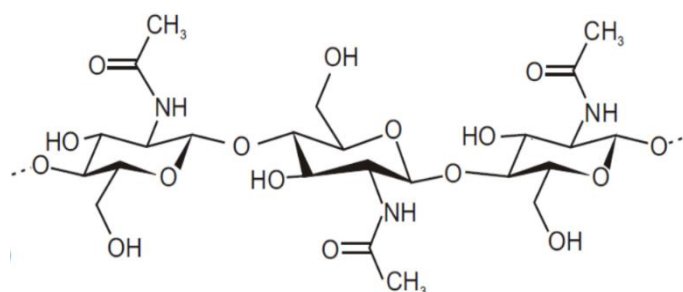
3. Chityna i chitozan – charakterystyka biopolimerów

Chityna (z gr. *chiton* – okrycie) stanowi jeden z najliczniej występujących w przyrodzie, zaraz po celulozie, materiałów organicznych. Jest głównym składnikiem budulcowym szkieletów skorupiaków morskich, jak na przykład krabów, raków czy krewetek. Można ją także znaleźć w ścianach komórkowych niektórych pleśni oraz grzybów,

gdzie jest jednym z najbardziej reprezentatywnych polimerów włóknistych. Chityna tworzy zorganizowaną sieć włókien odznaczających się krystaliczną strukturą, która nadaje jej odpowiednią sztywność i wytrzymałość [13-15].

Pierwsze wzmianki na temat chityny datuje się na 1811 r., kiedy to H. Braconnot wyizolował ją ze ścian komórkowych grzybów z rodziny *Agaricus volvaceus*, *A. cantarellus*, *A. acris*, *A. piperatus*, *H. hybridum*, *Hydnum repandum* oraz *Boletus viscidus*, natomiast w 1930 r. szwajcarski uczonec A. Hofmann w swojej rozprawie doktorskiej po raz pierwszy dokonał opisu budowy cząsteczki chityny [16-17].

Z chemicznego punktu widzenia chityna jest długołańcuchowym, strukturalnym polisacharydem charakteryzującym się pierścieniową budową ogniów łańcucha. Zbudowana jest z merów N-acetyloglukozaminowych, a dokładnie 2-(acetyloamino)-2-deoksy-D-glukozy, połączonych wiązaniami β -glikozydowymi w pozycji 1,4, co przedstawiono na Rys. 3.



Rysunek 3. Wzór strukturalny chityny

Źródło: Opracowanie własne.

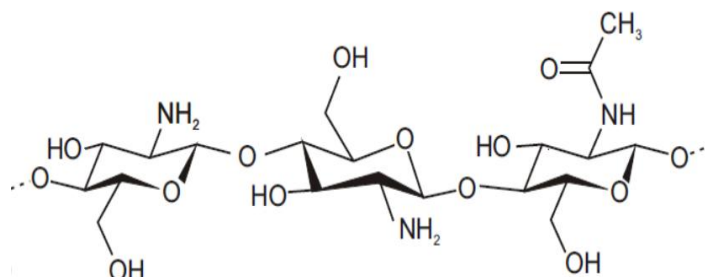
Pochodzenie chityny wpływa na konfigurację polimerowego łańcucha, dlatego też rozróżnia się trzy jej rodzaje: najbardziej rozpowszechniona α -chityna (pochodząca z pancerzyków krabów i krewetek), β -chityna (stanowiąca składnik szkieletów kałamarnic) i γ -chityna (występująca w nabłonku żołądków głowonogów) [16-17].

Polisacharyd ten charakteryzuje się dużym ciężarem cząsteczkowym oraz wysokim stopniem krystaliczności. Jednak ze względu na ścisłe upakowanie łańcuchów oraz liczne, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, jest polimerem praktycznie nierozpuszczalnym w typowych rozpuszczalnikach. Istnieje bowiem niewiele substancji zdolnych do jej rozpuszczenia, takich jak heksafluoroizopropanol, heksafluoroaceton, N,N-dimetyloacetamid (DMAc) zawierający 5-8% LiCl, 1,2-chloroalkohole czy 98-100% kwas mrówkowy [18-19].

Z tego też względu, istnieje ograniczona możliwość wykorzystania szczególnych właściwości chityny. Wymusza to więc konieczność przeprowadzania fizycznych i chemicznych modyfikacji, zmierzających do otrzymania jej pochodnych, wśród których najistotniejsze miejsce zajmuje chitozan.

Chitozan jest wielocukrem powstającym w wyniku alkalicznej deacetylacji chityny, prowadzonej zazwyczaj przy zastosowaniu uwodnionych alkaliów, głównie NaOH. Obróbka w 40% wodorotlenku sodu w temperaturze 120°C przez okres 1-3 h daje produkt o stopniu deacetylacji około 70%.

W ujęciu chemicznym (Rys. 4.), polimer ten posiada trzy rodzaje reaktywnych grup funkcyjnych: grupa aminowa oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy wodorowe, odpowiednio w pozycji C-2, C-3 i C-6 [13, 19].



Rysunek 4. Wzór strukturalny chitozanu

Źródło: Opracowanie własne.

Obecność wolnych grup aminowych w strukturze chitozanu sprawia, iż jest on lepiej rozpuszczalny niż chityna, co przyczynia się do możliwości jego szerszego zastosowania. Dodatkowo ze względu na unikatowe właściwości biologiczne, fizjologiczne oraz farmakologiczne, takie jak nietoksyczność, biogodność, biokompatybilność czy biodegradowalność, stanowi atrakcyjny materiał aplikacyjny w medycynie, przemyśle farmaceutycznym oraz naukach biomedycznych, na przykład inżynierii tkankowej. Godna uwagi jest także bioaktywność chitozanu, czyli działanie na organizmy żywe poprzez inhibicję lub aktywację ich procesów życiowych, obejmująca m.in.: przyspieszenie procesu gojenia się ran, zwiększenie odporności, aktywność hemostatyczną, wywołanie odpowiedzi biologicznej oraz działanie przeciwwgrzybicze [19-21].

4. Zastosowanie chitozanu w inżynierii tkankowej

Jak już wcześniej wspomniano, obszar badań podejmowanych w ramach inżynierii tkankowej obejmuje różnorodne zagadnienia, począwszy od opracowania substytutów skóry, aż do rozwiązań umożliwiających regenerację uszkodzonych nerwów czy tkanki chrzęstnej. W powyższy nurt doskonale wpisuje się zastosowanie chitozanu.

Jednym z głównych obszarów aplikacyjnych biopolimeru jest wykorzystanie go jako materiału umożliwiającego otrzymanie funkcjonalnych ekwiwalentów ludzkiej skóry, stosowanych w celu zamknięcia rany i przejęcia czasowo bądź na stałe funkcji tkanki [22]. Wykazano, iż chitozan przyspiesza infiltrację komórek polimorfojądrowych (PMN) we wczesnej fazie gojenia się ran, a następnie stymuluje produkcję kolagenu przez fibroblasty, dodatkowo sprzyja wzrostowi liczby naczyń włosowatych oraz bardziej obfitego występowania ziarniny [23-24].

Drugim, lecz niezwykle istotnym obszarem wdrożeniowym chitozanu w inżynierii tkankowej jest zastosowanie go do naprawy i rekonstrukcji uszkodzonych nerwów. Obserwowane obecnie postępy, jakie dokonały się w metodach chirurgicznych dają możliwość wykorzystania techniki pomostowania, stanowiącej alternatywę dla tradycyjnych rozwiązań, nawet w sytuacji, gdy bezpośrednie zespolenie kikutów nerwowych jest niemożliwe. Nadal jednak „złotym standardem” jest rekonstrukcja z zastosowaniem

autologicznego przeszczepu nerwu, która niejednokrotnie wiąże się ze skutkami ubocznymi, takimi jak częściowa utrata możliwości motorycznych i czucia w miejscu pobrania przeszczepu, ryzyko powstania bolesnego nerwiaka czy ograniczona dostępność wszczepów. Z tego też względu znaczenia nabierają niekonwencjonalne metody uzupełniania ubytków nerwowych bazujące na zastosowaniu osłonek polimerowych [25]. Naukowcy dowiedli, iż wykorzystanie rurek chitozanowych przyspiesza naprawę uszkodzeń w obrębie obwodowego układu nerwowego. Dodatkowo biopolimer ten wspomaga adhezję, migrację i proliferację komórek Schwanna [26-27].

Nie bez znaczenia jest również możliwość zastosowania chitozanu jako składnika budulcowego substytutów naczyń krwionośnych. Spowodowane jest to strukturalnym podobieństwem polimeru do glikozoaminoglikanów, będących składnikami macierzy zewnątrzkomórkowej, charakteryzującymi się działaniem antykoagulacyjnym. Udowodniono, iż rusztowania chitozanowo-heparynowe wykazują wysoki stopień biokompatybilności, właściwości antytrombogeniczne oraz inhibują namnażanie się komórek i tworzenie wysoko unaczynionej warstwy ziarniny [28-29].

Ponadto chitozan stanowi interesujący materiał do regeneracji uszkodzeń tkanki kostnej. Wynika to z konieczności poszukiwania nowych rozwiązań eliminujących defekty tradycyjnych metod leczenia ubytków przy pomocy autograftów, allograftów oraz sztucznych materiałów implantacyjnych [2]. Badacze dowiedli, iż zastosowanie biopolimerów, w tym chitozanu, umożliwia opracowanie wysokoporowatych rusztowań o właściwościach osteoindukcyjnych i osteokondukcyjnych, posiadających strukturę przestrzenną sprzyjającą adhezji, proliferacji i ekspresji osteoblastów [30-31].

Ostatnim, ale niezwykle istotnym obszarem aplikacyjnym chitozanu jest zastosowanie go do regeneracji tkanki chrzęstnej, co wynika z podobieństwa biopolimeru do glikozoaminoglikanów oraz kwasu hialuronowego, obecnych w tej tkance. Naukowcy dowiedli, iż roztwór chitozanu podawany iniekcyjnie do stawu kolanowego szczura powoduje znaczący wzrost gęstości chondrocytów [32].

5. Podsumowanie

Inżynieria tkankowa stanowi nowatorskie podejście do konwencjonalnych metod leczenia uszkodzonych tkanek. Stosowane dotychczas rozwiązania bazujące na zastosowaniu technik transplantacyjnych bądź protez, w wyniku licznych efektów ubocznych, niejednokrotnie charakteryzowały się niskim stopniem efektywności. Powyższe trudności eliminuje wykorzystanie wysokoporowatych biopolimerowych, na przykład chitozanowych, scaffoldów, będących kluczowym elementem inżynierii tkankowej.

Z pewnością nie zostały jeszcze poznane wszystkie aspekty dotyczące zastosowania chitozanu w medycynie regeneracyjnej. Jednak aktualny stan wiedzy w powyższym zakresie pozwala sądzić, iż polimer ten stwarza ogromne nadzieje na wprowadzenie go do powszechnej praktyki klinicznej i stosowanie jako kluczowego biomateriału stanowiącego budulec rusztowań komórkowych.

Bibliografia:

1. Kruk A., Gadomska-Gajadhur A., Sebai A., Ruśkowski P. (2017) Rusztowania komórkowe w inżynierii tkankowej. *Wyroby Medyczne*, T. 4, s. 31-35.

2. Błażewicz M. (2001) Materiały dla inżynierii tkankowej. Inżynieria Biomateriałów, T. 4, nr 15-16, s. 32-35.
3. Castells-Sala C., Alemany-Ribes M., Fernández-Muiños T., Recha-Sancho L., López-Chicón P., Aloy-Reverté C., Caballero-Camino J., Márquez-Gil A., Semino C.E. (2013) Current Applications of Tissue Engineering in Biomedicine. *Journal of Biochips & Tissue Chips*, S2:004.
4. Sharma P., Kumar P., Sharma R., Bhatt V.D., Dhot P.S. (2019) Tissue Engineering; Current Status & Futuristic Scope. *Journal of Medicine and Life*, Vol. 12, Issue 3, pp.225-229.
5. Kamolz L.P., Koch H., Kasper C. (2013) Tissue engineering and its potential use in surgery. *European Surgery*, Issue 45, pp. 120-121.
6. Langer R., Vacanti J.P. (1993) Tissue engineering. *Science*, Vol. 260, Issue 5110, pp. 920-926.
7. Grolik M. (2011) Inżynieria tkankowa – nowe narzędzie w rekonstrukcji tkanek. Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów Uniwersytetu Jagiellońskiego. Nauki Ścisłe, nr 3, s.33-41.
8. Guyot Y. (2015) A multiphysics multiscale computational framework for the simulation of perfusion bioreactor processes in bone tissue engineering. Doctoral dissertation. Supervisor: Prof. Liesbet Geris. Université de Liège (Belgium), Faculty of Applied Sciences Chemin des Chevreuils.
9. Grolik M.M., Fiejdasz S. (2008) Materiały dla inżynierii tkankowej. *Aktualne Problemy Biomechaniki*, nr 2, s. 49-54.
10. Howard D., Buttery L.D., Shakesheff K.M., Roberts S.J. (2008) Tissue engineering: strategies, stem cells and scaffolds. *Journal of Anatomy*, Vol. 213, Issue 1, pp. 66-72.
11. Pluta K., Malina D., Sobczak-Kupiec A. (2015) Scaffolds for tissue engineering. *Czasopismo Techniczne. Chemia*, R. 112, z. 1-Ch, s. 89-97.
12. Nikolova M.P., Chavali M.S. (2019) Recent advances in biomaterials for 3D scaffolds: A review. *Bioactive Materials*, Vol. 4, pp. 271-292.
13. Younes I., Rinaudo M. (2015) Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, Vol. 13, Issue 3, pp. 1133–1174.
14. Islam S., Rahman Bhuiyan M.A., Islam M.N. (2017) Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. *Journal of Polymers and the Environment*, Issue 25, pp. 854–866.
15. Wyrębska Ł., Szuster L., Stawska H. (2014) Synteza i aplikacja nowych pochodnych wybranych polisacharydów Część I: Przegląd literatury. *Technologia i Jakość Wytrobów*, nr 59, s. 3-16.
16. Skołucka-Szary K., Rieske P., Piaskowski S. (2016) Praktyczne aspekty zastosowania chityny i jej pochodnych w leczeniu ran. *Chemicz*, T. 70, nr 2, s. 89-98.
17. Tyliuszczak B., Bialik-Wąs K., Drabczyk A., Kudłacik S., Sobczak-Kupiec A. (2016) Chitozany zwierzęce. Charakterystyka, porównanie, wykorzystanie. *Przemysł Chemiczny*, T. 95, nr 10, s. 2059-2062.
18. Neugebauer W., Bykowski P. (1985) Kryl jako źródło chityny. *Studia i materiały seria S*, nr 2. Wydawnictwo Morskiego Instytutu Rybackiego, Gdynia.

19. Majeti N.V., Kumar R. (2000) A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 46, Issue 1, pp. 1-27.
20. Kurita K. (2006) Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Marine Biotechnology*, Issue 8, pp. 203-226.
21. Rinaudo M. (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, Vol. 31, Issue 7, pp. 603-632.
22. Shores J.T., Gabriel A., Gupta S. (2007) Skin substitutes and alternatives: a review. *Advances in Skin & Wound Care*, Vol. 20, Issue 9, pp. 493-508.
23. Ueno H., Yamada H., Tanaka I., Kaba N., Matsuura M., Okumura M., Kadosawa T., Fujinaga T. (1999) Accelerating effects of chitosan for healing at early phase of experimental open wound in dogs. *Biomaterials*, Vol. 20, Issue 15, pp. 1407-1414.
24. Mizuno K., Yamamura K., Yano K., Osada T., Saeki S., Takimoto N., Sakurai T., Nimura Y. (2003) Effect of chitosan film containing basic fibroblast growth factor on wound healing in genetically diabetic mice. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 64A, Issue 1, pp. 177-181.
25. Wach R.A., Matusiak M., Adamus A., Olejnik A.K., Rosiak J.M., Ulański P. (2014) Osłonki polimerowe do regeneracji nerwów – wewnętrzne rusztowanie z karboksymetylochitozanu wytworzone poprzez sieciowanie za pomocą promieniowania jonizującego z jednoczesną sterylizacją. W: *Materiałach XX Jubileuszowej Konferencji Polskiego Towarzystwa Chitynowego „Nowe aspekty w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych”*. Łódź, 24-26 września 2014 r.
26. Haipeng G., Yinghui Z., Jianchun L., Yandao G., Nanming Z., Xiufang Z. (2000) Studies on nerve cell affinity of chitosan-derived materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 52, Issue 2, pp. 285-295.
27. Yuan Y., Zhang P., Yang Y., Wang X., Gu X. (2004) The interaction of Schwann cells with chitosan membranes and fibers in vitro. *Biomaterials*, Vol. 25, Issue 18, pp. 4273-4278.
28. Kratz G., Arnander C., Swedenborg J., Back M., Falk C., Gouda I., Larm O. (1997) Heparin-chitosan complexes stimulate wound healing in human skin. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery*, Vol. 31, Issue 2, pp. 119-123.
29. Kagisaki K., Masai T., Kadoba K., Sawa Y., Nomura F., Fukushima N., Ichikawa H., Ohata T., Suzuki K., Taketani S., Matsuda H. (2008) Biocompatibility of heparin-coated circuits in pediatric cardiopulmonary bypass. *Artificial Organs*, Vol. 21, Issue 7, pp. 836-840.
30. Zhao F., Yin Y., Lu W.W., Leong J.C., Zhang W., Zhang J., Zhang M., Yao K. (2002) Preparation and histological evaluation of biomimetic three-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffolds. *Biomaterials*, Vol. 23, Issue 15, pp. 3227-3234.
31. Sukpaita T., Chirachanchai S., Suwattanachai P., Everts V., Pimkhaokham A., Ampornaramveth R.S. (2019) In Vivo Bone Regeneration Induced by a Scaffold of Chitosan/Dicarboxylic Acid Seeded with Human Periodontal Ligament Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 20, Issue 19, pp. 1-11.

32. Lu J.X., Prudhommeaux F., Meunier A., Sedel L., Guillemin G. (1999) Effects of chitosan on rat knee cartilages. *Biomaterials*, Vol.20, Issue 20, pp. 1937-1944.

23. KRZYWA POGONI – WYBRANE PRZYPADKI

Filip Prątnicki

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

1. Wstęp

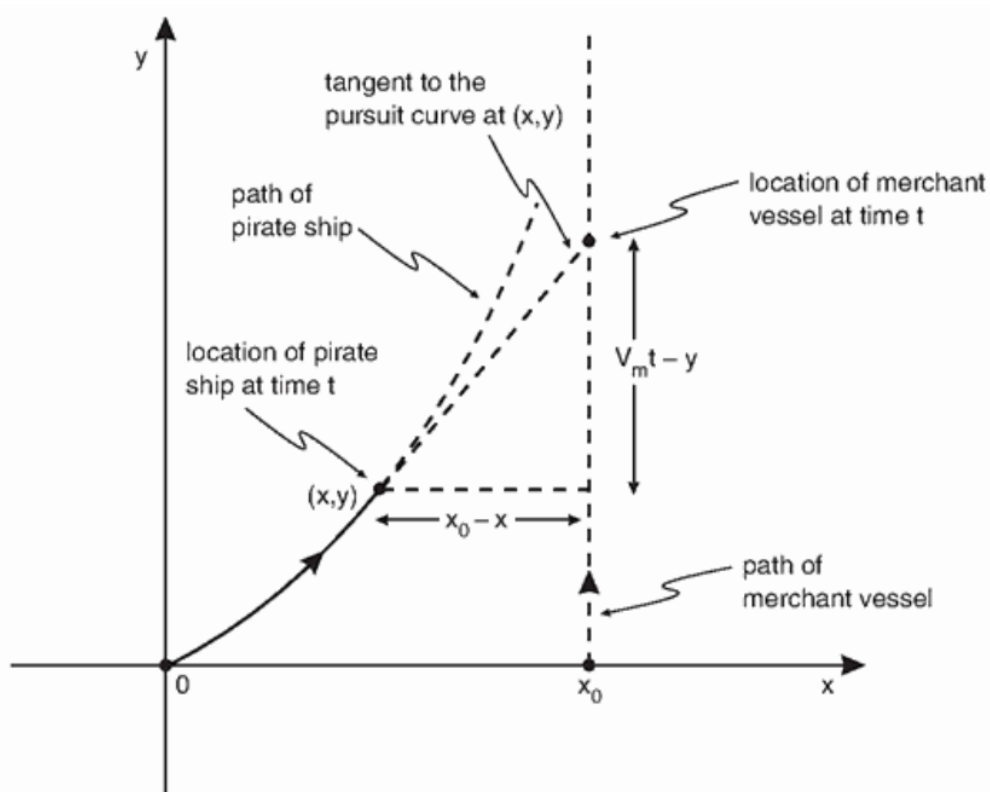
Krzywa pogoni to krzywa, jaką zakreśla ścigający, kierując się stale w stronę uciekającego. Założenia są przy tym proste – krzywa, jaką zakreśla uciekający, może być dowolna, zaś dla krzywej, którą podąża goniący, jest określony tylko jeden warunek — wektor prędkości musi być stale skierowany w stronę aktualnego położenia uciekającego. Najbardziej popularnym przykładem jest krzywa pogoni, jaką zakreśla lis goniący królika.

Można rozważać liczne przykłady krzywych pogoni, których postać zależy od torów ucieczki ściganego. W tej pracy rozważone zostaną krzywe ucieczki jako ogólne zagadnienie teoretyczne oraz konkretne przykłady — krzywe w postaci linii prostej oraz okręgu. W oparciu o rozwiązanie odpowiednich równań różniczkowych wyznaczone zostaną wzory opisujące krzywe pogoni, czyli wzory pozwalające na wyznaczenie kształtu krzywej, po jakiej porusza się lis ścigający królika.

Zagadnienie krzywej pogoni jest o tyle interesujące, że związane z nim równania mogą mieć znaczenie militarne (tor lotu samolotu bojowego atakującego ruchomy obiekt — stale weń celującego — jest krzywą pogoni). Równania te mogą być też istotne przy obserwacji kosmosu (np. w wyliczeniach weryfikujących, czy dane ciało uderzy w Ziemię) [Nahin, 2007].

Historyczne tło rozważań nad problemem krzywych pogoni jest całkiem interesujące. Opis rozwoju badania tego zagadnienia, będący swoistym rodzajem przeglądu historii krzywych pogoni, został przedstawiony przez Arthura Bernharta w „*Scripta Mathematica*” w latach 50-tych XX wieku, gdzie zawarta została seria jego artykułów związana z tym tematem [Bernhart, 1954, 1957, 1959, 1959]. Podzielił on zagadnienie krzywych pogoni na cztery kategorie. Pierwsza traktowała o przypadkach, gdy uciekający kierował się po linii prostej. Druga dotyczyła kolistych krzywych ucieczki. Trzecia z kolei dotyczyła krzywych z kilkoma goniącymi, gdzie krzywe pogoni tworzą wieloboki. Ostatnia kategoria zawierała przypadki specjalne, gdzie pojawiały się zmienne prędkości oraz różne dodatkowe zaburzenia, takie jak chociażby centra grawitacyjne.

Początku rozważań nad krzywą pogoni Bernhart upatruje jeszcze w starożytności, za przykład podając rozważania nad paradoksem żółwia i Achillesa. Następnie wspomina on prace Leonarda da Vinci, związane z krzywą pogoni. Da Vinci zajmował się torem ucieczki w postaci linii prostej.



Rysunek 14. Geometryczny opis pogoni statku pirackiego za statkiem kupieckim, rozważanej przez Pierre'a Bouguer'a

Źródło: <https://prezi.com/-th7uh2bg3qa/pursuit-curves/>.

Generalny przypadek krzywych pogoni w dwóch wymiarach rozważył francuz Pierre Bouguer w 1732 roku [Nahin, 2007]. Jako przykład rozważanej przez niego krzywej można podać problem pogoni statku pirackiego za statkiem kupieckim. Geometryczny opis problemu pogoni Bouguer'a przedstawiony został na rysunku 1.

Jednak sam termin krzywa pogoni wprowadzony został dopiero później przez angielskiego matematyka George'a Boole'a. Termin ten użyty został przez niego w 1859 roku w jego dziele pod tytułem „*Treatise on differential equations*” [Boole, 1859]. Po Francji zainteresowanie zagadnieniem krzywej pogoni pojawiło się we Włoszech, gdzie nazwane zostało *curva di caccia*, zaś później w Niemczech, jako *Hundecurven* [Nahin, 2007]. Wśród znanych matematyków zajmujących się zagadnieniem krzywej pogoni w XX wieku należy wymienić między innymi George'a Cantora, który jest jednym z twórców teorii zbiorów.

W pracy tej poza matematycznymi podstawami związanymi z zagadnieniem krzywej pogoni oraz rozwiązaniami dla wybranych przypadków, to jest najprostszej krzywej ucieczki w postaci linii prostej oraz okręgu, przedstawione również zostaną krzywe pogoni w przypadkach bardziej skomplikowanych, jednak ograniczać się one będą jedynie do rozwiązań numerycznych przedstawionych na wykresach.

2. Opis zagadnienia

Nim przejdziemy do omawiania konkretnych przypadków krzywych pogoni, należy zdefiniować ten problem w ogólnej postaci. Rozważać będziemy punkt, który nazwiemy

królikiem, który uciekać będzie określonym torem. Położenie królika dane będzie pewną funkcją (wektorem)

$$\vec{K}(t) = (x_k(t), y_k(t)), \quad 1)$$

zaś pozycja goniącego go lisa dana będzie wektorem

$$\vec{L}(t) = (x_l(t), y_l(t)). \quad 2)$$

Lis będzie się stale kierował w kierunku królika. Stosunek prędkości lisa v_l do prędkości królika v_k oznaczmy sobie jako:

$$k = \frac{v_l}{v_k}. \quad 3)$$

Zatem jednostkowy wektor styczny do krzywej lisa możemy wyrazić wzorem:

$$\frac{\vec{L}'(t)}{\|\vec{L}'(t)\|} = \frac{\vec{K}(t) - \vec{L}(t)}{\|\vec{K}(t) - \vec{L}(t)\|}, \quad 4)$$

z kolei korzystając z definicji k

$$k = \frac{\|\vec{L}'(t)\|}{\|\vec{K}'(t)\|}. \quad 5)$$

możemy równanie (4) zapisać jako

$$\vec{L}'(t) = k \|\vec{K}'(t)\| \frac{\vec{K}(t) - \vec{L}(t)}{\|\vec{K}(t) - \vec{L}(t)\|}. \quad 6)$$

W ten sposób otrzymaliśmy wektorowe równanie różniczkowe opisujące krzywą pogoni. Rozpisując to równanie możemy otrzymać układ równań różniczkowych na każdą ze składowych wektora położenia lisa. Ponieważ rozważać będziemy tylko krzywe pogoni w dwóch wymiarach, to otrzymamy układ składający się z dwóch równań w następującej postaci:

$$\begin{cases} \dot{x}_l = v_l \frac{x_k(t) - x_l(t)}{\sqrt{(x_k(t) - x_l(t))^2 + (y_k(t) - y_l(t))^2}}, \\ \dot{y}_l = v_l \frac{y_k(t) - y_l(t)}{\sqrt{(x_k(t) - x_l(t))^2 + (y_k(t) - y_l(t))^2}}. \end{cases} \quad 7)$$

W celu otrzymania rozwiązań będących równaniem krzywej pogoni pozostaje nam jedynie zapisać matematyczną postać konkretnych torów opisujących krzywe ucieczki królika oraz zdefiniować warunki początkowe $x_l(t=0), y_l(t=0), x_k(t=0), y_k(t=0)$. W celu rozwiązania tych równań, można na przykład drugie równanie z układu równań (7) podzielić przez pierwsze, dzięki czemu otrzymamy równanie w postaci:

$$\frac{dy_l}{dx_l} = \frac{\dot{y}_l}{\dot{x}_l} = \frac{y_k(t) - y_l(t)}{x_k(t) - x_l(t)}, \quad 8)$$

które następnie rozwiązać należy odpowiednio w zależności od postaci wektora $\vec{K}(t)$ [Simmons, 1972].

3. Przypadek najprostszy – ucieczka po prostej

Pierwszym rozważanym przypadkiem będzie krzywa pogoni lisa za królikiem uciekającym po linii prostej wzdłuż osi y . Wówczas wektor położenia królika, opisujący jego tor ucieczki, możemy zapisać jako

$$\vec{K}(t) = (0, v_k t). \quad 9)$$

Wstawiając to wyrażenie do równania (7) otrzymujemy układ równań

$$\begin{cases} \dot{x}_l = -v_l \frac{x_l}{\sqrt{(x_l)^2 + (v_k t - y_l)^2}}, \\ \dot{y}_l = v_l \frac{v_k t - y_l}{\sqrt{(x_l)^2 + (v_k t - y_l)^2}}. \end{cases} \quad 10)$$

Dzieląc przez siebie równania z układu równań (10) i korzystając z reguły łańcuchowej [Simmons, 1996] możemy otrzymać następujące równanie:

$$\frac{dy_l}{dx_l} = \frac{\dot{y}_l}{\dot{x}_l} = \frac{y_l - v_k t}{x_l}. \quad 11)$$

Jako warunki początkowe przyjmujemy:

$$\begin{cases} x_k(0) = 0, \\ y_k(0) = 0, \\ x_l(0) = c, \\ y_l(0) = 0, \end{cases} \quad 12)$$

gdzie c jest pewną dodatnią stałą.

Aby rozwiązać równanie (11) i otrzymać wyrażenie na krzywą, jaką zakreślać będzie lis w pogoni za królikiem, należy to równanie obustronnie zróźniczkować po x . Wówczas otrzymujemy:

$$\frac{dy_l^2}{dx_l^2} = \frac{\left(\frac{dy_l}{dx_l} - v_k \frac{dt}{dx_l}\right)x - y + v_k t}{x^2} = -\frac{v_k}{x} \frac{dt}{dx_l}. \quad 13)$$

Następnie korzystamy z reguły łańcuchowej, aby otrzymać:

$$\frac{dt}{dx_l} = \frac{dt}{ds} \frac{ds}{dx_l} = -\frac{1}{kv_k} \sqrt{1 + \frac{dy_l^2}{dx_l^2}}, \quad 14)$$

gdzie

$$ds = \sqrt{dx_l^2 + dy_l^2} = dx_l \sqrt{1 + \frac{dy_l^2}{dx_l^2}}. \quad 15)$$

Znak minus w równaniu (14) związany jest z tym, że s maleje, gdy x rośnie, zatem $\frac{ds}{dx_l}$ jest ujemne. Przyrównując wyrażenia na $\frac{dt}{dx_l}$ otrzymane w równaniach (13) oraz (14), otrzymujemy nieliniowe równanie różniczkowe drugiego rzędu w postaci:

$$x \frac{dy_l^2}{dx_l^2} = \frac{1}{k} \sqrt{1 + \frac{dy_l^2}{dx_l^2}}. \quad 16)$$

Rząd tego równania możemy obniżyć, wykorzystując podstawienie

$$v = \frac{dy_l}{dx_l}. \quad (17)$$

Wówczas równanie (16) będzie miało postać:

$$kx \frac{dv}{dx_l} = \sqrt{1 + v^2}. \quad (18)$$

To równanie możemy rozwiązać analitycznie, korzystając z rozdzielania zmiennych i warunków początkowych (12), w następujący sposób:

$$\int_c^{x_l} \frac{1}{kx} dx_l = \int_0^v \frac{dv}{\sqrt{1 + v^2}} \quad (19)$$

$$\frac{1}{k} (\ln|x_l| - \ln|c|) = \ln \left| v + \sqrt{1 + v^2} \right| \Big|_0^v \quad (20)$$

$$e^{\frac{1}{k} \ln|x_l|} = e^{\ln|v + \sqrt{1 + v^2}|} \quad (21)$$

$$\left(\frac{x_l}{c}\right)^{\frac{1}{k}} - v = \sqrt{1 + v^2} \quad (22)$$

$$\left(\frac{x_l}{c}\right)^{\frac{2}{k}} - 2v \left(\frac{x_l}{c}\right)^{\frac{1}{k}} + v^2 = v^2 + 1 \quad (23)$$

$$v = \frac{dy_l}{dx_l} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{x_l}{c}\right)^{\frac{1}{k}} - \left(\frac{c}{x_l}\right)^{\frac{1}{k}} \right]. \quad (24)$$

Ostatnie równanie możemy ponownie scałkować, aby otrzymać ostateczną postać krzywej pogoni lisa za królikiem uciekającym wzdłuż prostej.

$$\begin{aligned}
y_l &= \int_0^{y_l} dy_l = \frac{1}{2} \left(\int_c^{x_l} \left(\frac{x_l}{c} \right)^{\frac{1}{k}} dx_l - \int_c^{x_l} \left(\frac{c}{x_l} \right)^{\frac{1}{k}} dx_l \right) = \left| \begin{array}{l} u = \frac{x_l}{c} \\ du = \frac{1}{c} dx_l \end{array} \right| \\
&= \frac{1}{2} \left(c \int u^{\frac{1}{k}} du - c^{\frac{1}{k}} \int_c^{x_l} x_l^{-\frac{1}{k}} dx_l \right) = \\
&= \frac{1}{2} \left[\frac{c}{\frac{1}{k} + 1} u^{\frac{1}{k} + 1} - \left(c^{\frac{1}{k}} \frac{1}{-\frac{1}{k} + 1} x_l^{-\frac{1}{k} + 1} \right) \right] \Big|_c^{x_l} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{c}{\frac{1}{k} + 1} \left(\frac{x_l}{c} \right)^{\frac{1}{k} + 1} \right] \Big|_c^{x_l} - \left(c^{\frac{1}{k}} \frac{1}{-\frac{1}{k} + 1} x_l^{-\frac{1}{k} + 1} \right) \Big|_c^{x_l} \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \frac{c}{\frac{1}{k} + 1} \left(\frac{x_l}{c} \right)^{\frac{1}{k} + 1} - \frac{c}{\frac{1}{k} + 1} - \left[\frac{c^{\frac{1}{k}}}{-\frac{1}{k} + 1} \left(x_l^{-\frac{1}{k} + 1} - c^{-\frac{1}{k} + 1} \right) \right] \right\} \quad 25) \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{c^{-\frac{1}{k}} x_l^{\frac{1}{k} + 1}}{\frac{1}{k} + 1} - \frac{c}{\frac{1}{k} + 1} - \frac{c^{\frac{1}{k}} x_l^{1 - \frac{1}{k}}}{1 - \frac{1}{k}} + \frac{c}{1 - \frac{1}{k}} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left[\frac{c x_l^{\frac{1}{k} + 1}}{c^{\frac{1}{k}} \left(\frac{1}{k} + 1 \right)} - \frac{c^{\frac{1}{k}} x_l^{1 - \frac{1}{k}}}{1 - \frac{1}{k}} \right] - \frac{1}{2} \left(\frac{c}{\frac{1}{k} + 1} - \frac{c}{1 - \frac{1}{k}} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left[\frac{x_l^{\frac{1}{k} + 1}}{c^{\frac{1}{k}} \left(\frac{1}{k} + 1 \right)} - \frac{c^{\frac{1}{k}} x_l^{1 - \frac{1}{k}}}{1 - \frac{1}{k}} \right] - \frac{1}{2} \left(\frac{ck}{1 + k} - \frac{ck}{k - 1} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left[\frac{x_l^{\frac{1}{k} + 1}}{c^{\frac{1}{k}} \left(\frac{1}{k} + 1 \right)} - \frac{c^{\frac{1}{k}} x_l^{1 - \frac{1}{k}}}{1 - \frac{1}{k}} \right] + \frac{ck}{k^2 - 1}.
\end{aligned}$$

Otrzymane wyrażenie odpowiada sytuacji, gdy $k \neq 1$. Możemy również wyznaczyć równanie na krzywą pogoni gdy $k=1$. Wówczas:

$$\begin{aligned}
y_l &= \frac{1}{2} \left(\int_c^{x_l} \left(\frac{x_l}{c} \right) dx_l - \int_c^{x_l} \frac{c}{x_l} dx_l \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2c} x_l^2 \Big|_c^{x_l} - c \ln |x_l| \Big|_c^{x_l} \right) \\
&= \frac{1}{4c} (x_l^2 - c^2) - \frac{c}{2} \ln \left| \frac{x_l}{c} \right|. \quad 26)
\end{aligned}$$

Zatem ostatecznie wyrażenie na tor, który zakreśla lis, czyli naszą krzywą pogoni, możemy zapisać w zależności od k w następujący sposób:

$$y_l = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\frac{x_l^{\frac{1}{k} + 1}}{c^{\frac{1}{k}} \left(\frac{1}{k} + 1 \right)} - \frac{c^{\frac{1}{k}} x_l^{1 - \frac{1}{k}}}{1 - \frac{1}{k}} \right] + \frac{ck}{k^2 - 1} & \text{dla } k \neq 1 \\ \frac{1}{2} \left[\frac{x_l^2 - c^2}{2c} - c \ln \frac{x_l}{c} \right] & \text{dla } k = 1 \end{cases} \quad 27)$$

Otrzymane w ten sposób wyrażenie na krzywą pogoni lisa możemy analizować w zależności od wartości k , czyli stosunku prędkości lisa do prędkości królika. Mamy zatem do rozpatrzenia trzy przypadki, przy czym przypadek gdy $k < 1$ nic ciekawego nie wnosi, ponieważ królik stale oddala się od goniącego go lisa.

Rozpatrując $k > 1$, czyli przypadek gdy lis biegnie szybciej od królika, możemy wyznaczyć czas, po jakim drapieżnik dopadnie swoją ofiarę oraz dystans jaki będzie musiał on przebyć. Lis dogoni królika w momencie, gdy x_l wyniesie 0, co daje następujące wyrażenie na y-ową współrzędną położenia lisa:

$$y_l = \frac{ck}{k^2 - 1}. \quad (28)$$

Czas, który potrzebny jest lisowi, aby dopadł on królika wyniesie wówczas

$$t = \frac{y_l}{v_k}, \quad (29)$$

zaś całkowita droga przebyta przez lisa s_l

$$s_l = kv_k t = \frac{ck^2}{k^2 - 1}. \quad (30)$$

Widzimy, że wszystkie trzy powyższe wzory zależą od prędkości, z jakimi poruszają się lis i królik oraz od położen początkowych, czyli zdefiniowanych na samym początku warunków początkowych równań różniczkowych.

Jeszcze ciekawsze wnioski można wyciągnąć z analizy tego zagadnienia w przypadku gdy $k=1$, czyli w przypadku gdy lis i królik poruszają się z równymi co do wartości prędkościami. W takim wypadku, korzystając ze wzorów (14) oraz (24), otrzymujemy wyrażenie

$$\frac{dt}{dx_l} = -\frac{1}{v_k} \sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{x_l}{c} - \frac{c}{x_l} \right)^2} \quad (31)$$

i możemy je scałkować, aby otrzymać wzór na t

$$\begin{aligned} \int_0^t dt = t &= -\frac{1}{v_k} \int_c^{x_l} \sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{x_l}{c} - \frac{c}{x_l} \right)^2} dx_l = -\frac{1}{v_k} \int_c^{x_l} \sqrt{1 + \frac{x_l^2}{4c^2} - \frac{1}{2} + \frac{c^2}{4x_l^2}} dx_l \\ &= -\frac{1}{v_k} \int_c^{x_l} \sqrt{\frac{2c^2x_l^2 + x_l^4 + c^4}{4c^2x_l^2}} dx_l = -\frac{1}{2cv_k} \int_c^{x_l} \frac{x_l^2 + c^2}{x_l} dx \\ &= \left| \frac{u = x_l^2}{du = 2x_l dx_l} \right| = -\frac{1}{4cv_k} \int \frac{u + c^2}{u} du = -\frac{1}{4cv_k} (u + c^2 \ln|u|) = \quad (32) \\ &= -\frac{1}{4cv_k} \left(x_l^2 - c^2 + c^2 \ln \left| \frac{x_l^2}{c} \right| \right) = -\frac{c}{2v_k} \left(\frac{1}{2} \frac{x_l^2}{c^2} - \frac{1}{2} + \ln \left| \frac{x_l}{c} \right| \right) \\ &= \frac{c}{2v_k} \left(\frac{1}{2} - \frac{x_l^2}{2c^2} - \ln \left| \frac{x_l}{c} \right| \right). \end{aligned}$$

Wiemy, że droga przebyta przez królika wyraża się wzorem

$$y_k = v_k t. \quad (33)$$

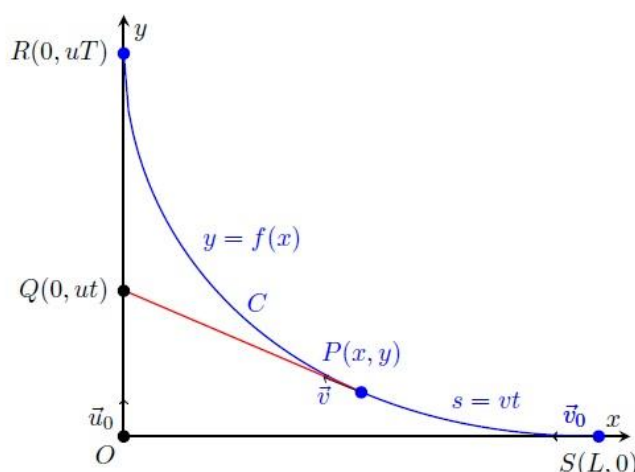
Wykorzystując równania (33), (32) oraz wzór (27) dla $k=1$ możemy otrzymać wyrażenie na różnicę pomiędzy współrzędnymi y-owymi królika i lisa, która przyjmuje następującą postać:

$$\begin{aligned}
 y_k - y_l &= v_k t - \frac{1}{2} \left[\frac{x_l^2 - c^2}{2c} - c \ln \frac{x_l}{c} \right] \\
 &= \frac{c}{2} \left[\frac{1}{2} - \frac{x_l^2}{2c^2} - \ln \frac{x_l}{c} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{x_l^2 - c^2}{2c} - c \ln \frac{x_l}{c} \right] = \frac{c}{2} \left[1 - \left(\frac{x}{c} \right)^2 \right].
 \end{aligned} \quad 34)$$

Teraz możemy przeanalizować jak zmieni się dystans dzielący królika i lisa przy bardzo długiej (nieskończenie długiej) pogoni, poprzez wykonanie odpowiedniego przejścia granicznego $t \rightarrow \infty$ wyrażenia na różnicę wektorów położenia królika i lisa

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|\vec{K}(t) - \vec{L}(t)\| = \lim_{x \rightarrow 0} (y_k - y_l) = \frac{c}{2}. \quad 35)$$

Oznacza to, że przy nieskończenie długiej pogoni za królikiem lis, poruszający się z tą samą prędkością co uciekinier, skróci dystans pomiędzy sobą a ofiarą jedynie i dokładnie o połowę. Zatem lis, aby dogonić królika, musi poruszać się z większą od niego prędkością.



Rysunek 15. Pogoń lisa za królikiem uciekającym wzdłuż osi y, przy czym stosunek ich prędkości $k > 1$

Źródło: <https://math.stackexchange.com/questions/244333/cat-dog-problem-using-integration>

Wykres obrazujący krzywą pogoni lisa za królikiem został przedstawiony na rysunku 2. Widzimy na nim sytuację gdy lis zaczyna gonić za królikiem, który ucieka wzdłuż osi y z prędkością u_0 . Drapieżnik rozpoczyna pogoń w punkcie $(L, 0)$ z prędkością v_0 . Zaznaczona jest na tym wykresie sytuacja po czasie t , po którym królik znajduje się w punkcie Q, zaś lis w punkcie P oraz sytuacja po czasie T, po którym lis dopada królika w punkcie R. Równanie krzywej pogoni $y=f(x)$ odpowiada otrzymanemu przez nas rozwiązaniu dla przypadku, gdy $k > 1$.

4. Przypadek krzywoliniowy – ucieczka po okręgu.

Innym przypadkiem krzywej pogoni, który zostanie szerzej omówiony w tej pracy, jest sytuacja, gdy krzywą ucieczki jest okrąg. Wówczas wektorowe równanie różniczkowe (6) możemy rozpaść na dwa równania różniczkowe w postaci:

$$\begin{cases} \frac{dx_l}{dt} = kv_k \frac{x_k(t) - x_l(t)}{\sqrt{(x_k(t) - x_l(t))^2 + (y_k(t) - y_l(t))^2}}, \\ \frac{dy_l}{dt} = kv_k \frac{y_k(t) - y_l(t)}{\sqrt{(x_k(t) - x_l(t))^2 + (y_k(t) - y_l(t))^2}}. \end{cases} \quad (36)$$

Korzystając z tego, że prędkość królika możemy zapisać jako:

$$v_k = \sqrt{\left(\frac{dx_k}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_k}{dt}\right)^2}, \quad (37)$$

układ równań (36) możemy zapisać w postaci

$$\begin{cases} \frac{dx_l}{dt} = k \sqrt{\left(\frac{dx_k}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_k}{dt}\right)^2} \frac{x_k - x_l}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2}}, \\ \frac{dy_l}{dt} = k \sqrt{\left(\frac{dx_k}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_k}{dt}\right)^2} \frac{y_k - y_l}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2}}. \end{cases} \quad (38)$$

Zatem otrzymaliśmy dwa równania różniczkowe, z których możemy wyznaczyć położenie lisa (x_l, y_l) w danej chwili czasu. Rozważać będziemy przypadek krzywej ucieczki, w której ucieczka realizuje się po okręgu o promieniu równym 1, a pogoń rozpoczyna się ze środka okręgu. Wówczas lis w chwili $t=0$ znajduje się w punkcie $(0,0)$, zaś królik rozpoczyna ucieczkę po jednostkowym okręgu od punktu $(0,1)$, co definiuje nam warunki początkowe. W przypadku ruchu po jednostkowym okręgu współrzędne i prędkości ucieczki można określić jako:

$$\begin{aligned} x_k(t) &= \cos(t), \\ y_k(t) &= \sin(t), \\ \frac{dx_k}{dt} &= -\sin(t), \\ \frac{dy_k}{dt} &= \cos(t). \end{aligned} \quad (39)$$

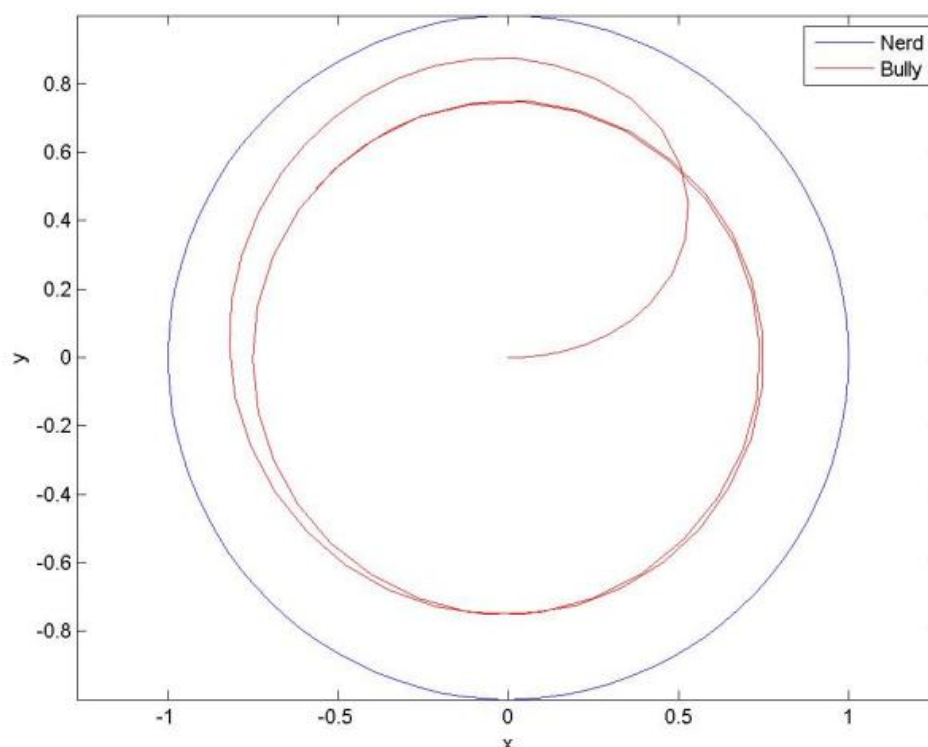
Podstawiając powyższe wzory (39) do równań na poszczególne składowe (38) otrzymujemy układ następujących równań różniczkowych:

$$\begin{cases} \frac{dx_l}{dt} = k \sqrt{(-\sin(t))^2 + (\cos(t))^2} \frac{\cos(t) - x_l}{\sqrt{(\cos(t) - x_l)^2 + (\sin(t) - y_l)^2}}, \\ \frac{dy_l}{dt} = k \sqrt{(-\sin(t))^2 + (\cos(t))^2} \frac{\sin(t) - y_l}{\sqrt{(\cos(t) - x_l)^2 + (\sin(t) - y_l)^2}}, \end{cases} \quad (40)$$

co upraszcza się do postaci

$$\begin{cases} \frac{dx_l}{dt} = k \frac{\cos(t) - x_l}{\sqrt{(\cos(t) - x_l)^2 + (\sin(t) - y_l)^2}}, \\ \frac{dy_l}{dt} = k \frac{\sin(t) - y_l}{\sqrt{(\cos(t) - x_l)^2 + (\sin(t) - y_l)^2}}. \end{cases} \quad (41)$$

Graficzne rozwiązanie powyższego układu równań dla $k=0,75$, otrzymane za pomocą MATLABa [Steiner, Franchi, 2011; MATLAB 2010], zostało przedstawione na rysunku 3.



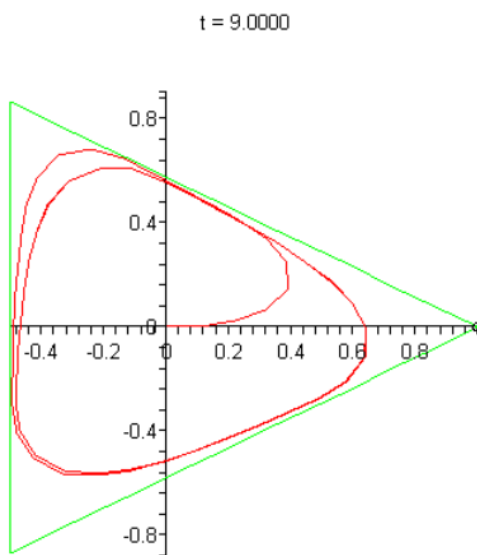
Rysunek 16. Krzywa pogoni za uciekającym po okręgu celem przy $k=0,75$

Źródło: [Steiner, Franchi, 2011].

Z analizy otrzymanej krzywej pogoni wynika, że gdy k wynosi 1, to dystans pomiędzy królikiem a lisem maleje do zera, czyli lis stopniowo wchodzi na okrąg, który zatacza uciekający królik. Jeżeli zaś k jest większe od 1, to lis dogoni królika w pewnym skończonym czasie. W przypadku, gdy $k < 1$, co miało miejsce na przedstawionym na rysunku wyniku, lis zaczyna zataczać koło o określonym, ale mniejszym od królika promieniu.

5. Inne warianty krzywej pogoni dla różnych krzywych ucieczki

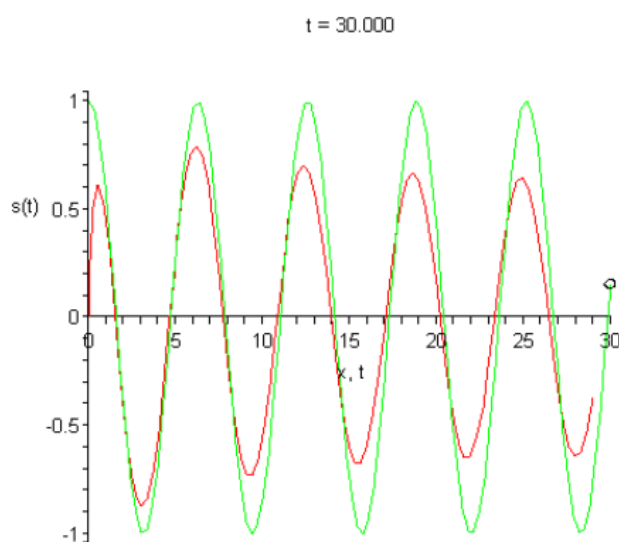
Ponieważ królik może uciekać po dowolnej krzywej, to istnieje nieskończona liczba możliwych kształtów krzywej pogoni, które ogranicza jedynie nasza wyobraźnia. W tym rozdziale uwaga poświęcona zostanie nietypowym kształtom krzywych pogoni, bez zagłębiania się w matematyczną postać równań oraz w metody ich rozwiązywania.



Rysunek 17. Krzywa pogoni lisa za królikiem poruszającym się po trójkącie, przy $k=0,5$

Źródło: [Lloyd, 2006].

Przedstawione tutaj wykresy (rysunki 4, 5 oraz 6) są wynikiem numerycznych obliczeń wykonanych przy użyciu programu Maple [Lloyd, 2006; Maple 2005]. Na rysunku 4 została przedstawiona krzywa pogoni lisa za królikiem, który porusza się po trójkącie, przy czym drapieżnik porusza się z połową prędkości swojej ofiary, czyli $k=0,5$. Pomimo tego, że królik zmienia kierunki w ostry i nagły sposób w wierzchołkach trójkąta, to krzywa pogoni, którą zakreśla lis ma gładki, trójkątny kształt.

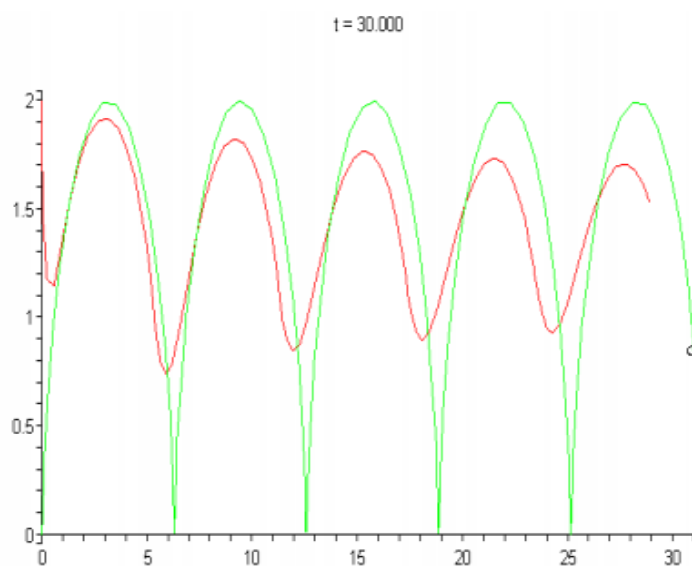


Rysunek 18. Krzywa pogoni lisa za królikiem poruszającym się po sinusoidzie, przy $k=0,9$

Źródło: [Lloyd, 2006]

Kolejnym przypadkiem nietypowej krzywej ucieczki może być sytuacja, w której królik ucieka po sinusoidzie. Na rysunku 5 przedstawiono taki przypadek przy $k=0,9$. Jeżeli

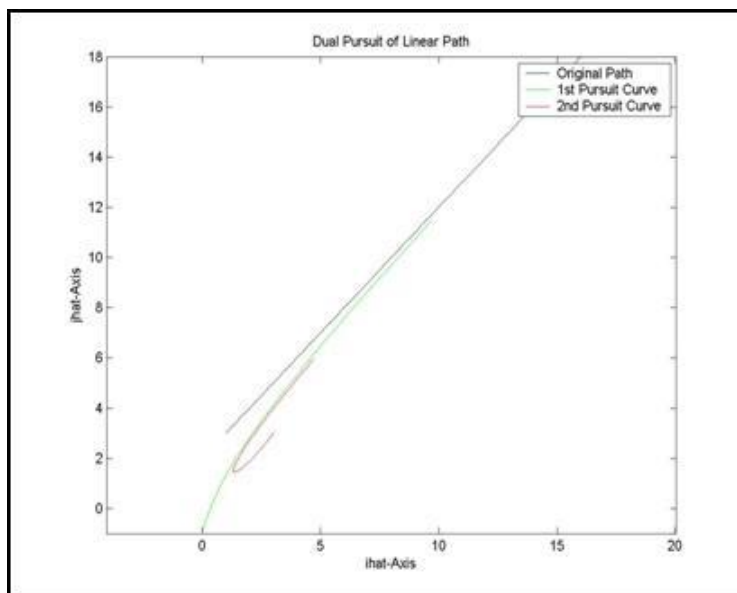
stosunek prędkości lisa do królika jest mniejszy niż 1, to krzywa pogoni, którą zakreśla lis ma kształt powoli tłumionej sinusoidy. Lis zostaje coraz bardziej z tyłu, za królikiem, a jego trasa coraz bardziej zbliża się do osi x. Tłumienie jest tym silniejsze, im mniejsze jest k .



Rysunek 19. Krzywa pogoni lisa za królikiem poruszającym się po cykloidzie

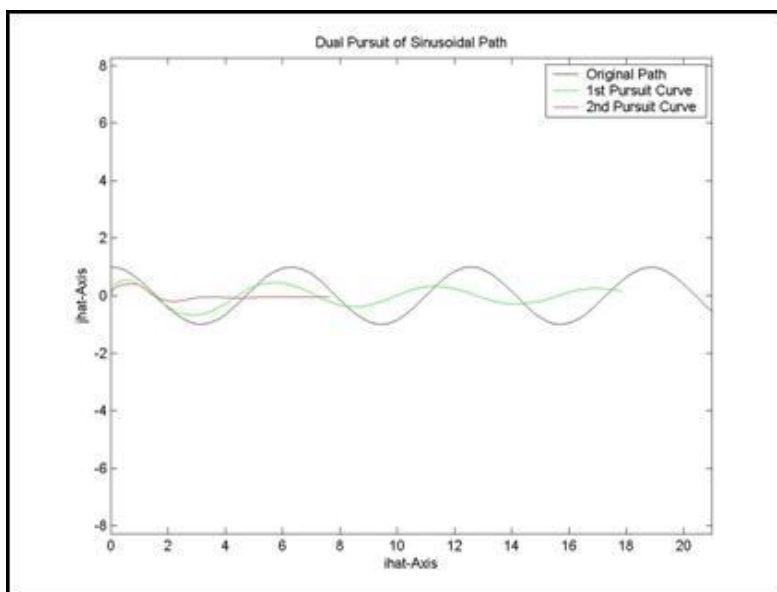
Źródło: [Lloyd, 2006].

Podobnym przypadkiem jest krzywa pogoni za królikiem, który porusza się po cykloidzie, która przedstawiona została na rysunku 6.



Rysunek 20. Podwójna pogoń za obiektem poruszającym się po linii

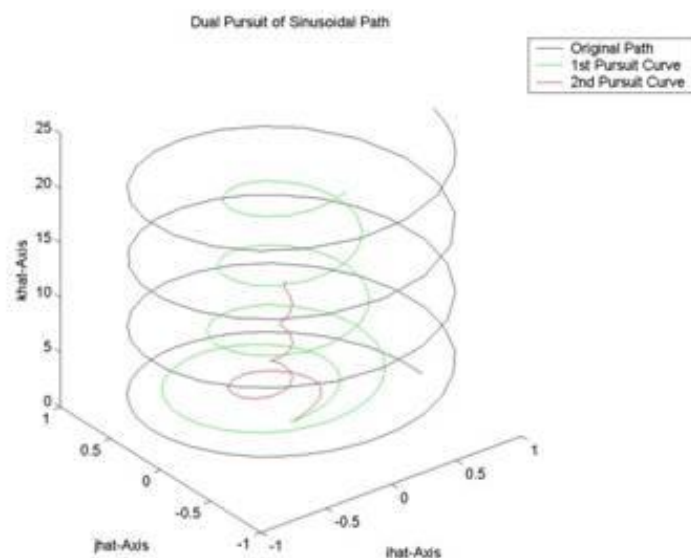
Źródło: [Therrien, 2004].



Rysunek 21. Podwójna pogoń za obiektem poruszającym się po sinusoidzie

Źródło: [Therrien, 2004].

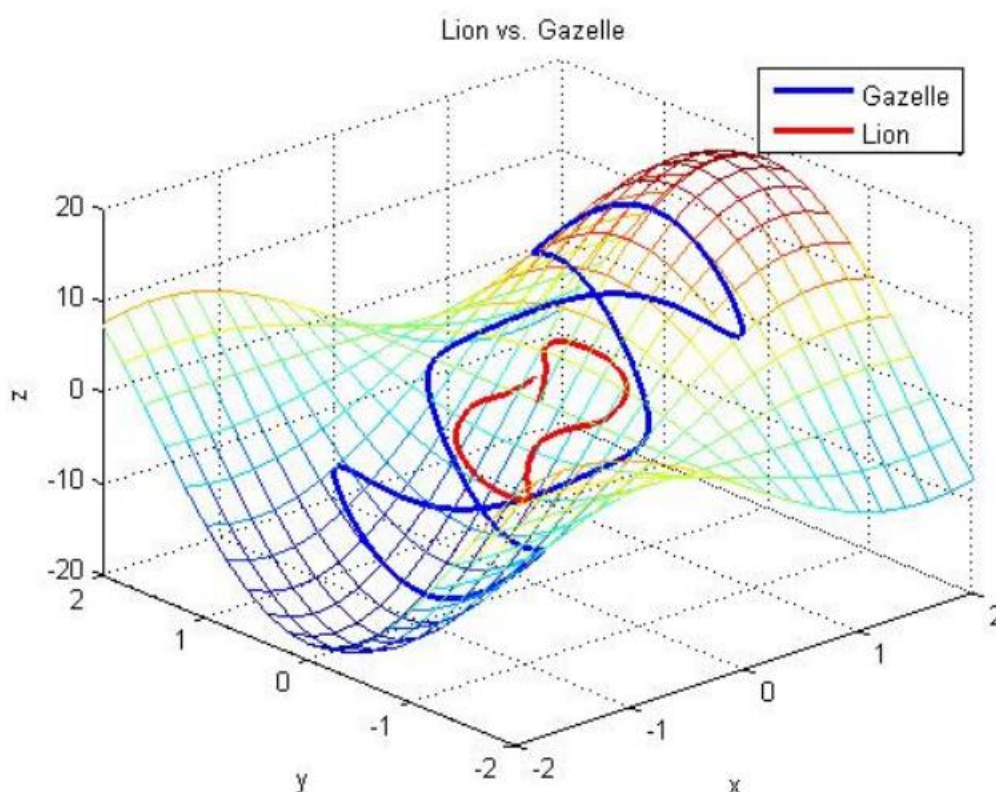
Do tej pory analizowane były krzywe pogoni jedynie w płaskiej dwuwymiarowej przestrzeni, po której lis gonił królika. Można rozpatrywać bardziej skomplikowane przypadki w 3D, lub też sytuacje, gdzie w pogoni biorą udział więcej niż dwa obiekty. Pierwszy przypadek przedstawiony na rysunku 7 jest graficzną reprezentacją sytuacji, w której cel ucieka po linii prostej, pierwszy ścigający goni cel, zaś drugi goni pierwszego ścigającego (każdy ścigający porusza się wolniej od obiektu, który ściga). Podobną sytuację przedstawiono na rysunku 8, z tym, że uciekający punkt porusza się po sinusoidzie. Ten ostatni przypadek można uogólnić do trzech wymiarów i wówczas krzywa ucieczki to spirala. Sytuacja ta w 3D, wraz z krzywymi pogoni dwóch ścigających, przedstawiona została na rysunku 9.



Rysunek 22. Podwójna pogoń za obiektem poruszającym się po spirali w 3D

Źródło: [Therrien, 2004].

Powyższe przykłady to wyniki obliczeń numerycznych wykonanych w programie MATLAB (rysunki 7, 8 oraz 9) [Therrien, 2004]. Innym przykładem, również otrzymanym przy użyciu MATLABa, może być pogoń lwa za gazelą przedstawiona na rysunku 10. Jest ona analogiczna do wcześniej omawianych pogoni w 2D, z tym, że odbywa się po płaszczyźnie w trzech wymiarach. W przedstawionym przypadku lew porusza się z prędkością wynoszącą 0,3 prędkości gazeli, a pogoń odbywa się na płaszczyźnie o równaniu $Z = 20 \sin x \cos y$. Przykłady i warianty krzywych pogoni można mnożyć i urozmaicać, chociażby poprzez uwzględnianie zmiennych prędkości uciekających i ścigających, a co za tym idzie zmiennych stosunków prędkości k .



Rysunek 23. Pogoń lwa za gazelą w trójwymiarowej płaszczyźnie

Źródło: [Steiner, Franchi, 2011].

6. Podsumowanie

Problem krzywej pogoni, mimo prostoty założeń, cechuje bogactwo rozwiązań - o stopniu trudności zależnym od skomplikowania kształtu toru ucieczki oraz przyjęcia dodatkowych założeń dla ruchu. Jest to przy tym zagadnienie bardzo ciekawe. Oczywiście najbardziej ciekawe są przypadki najtrudniejsze, ze skomplikowanymi krzywymi - zarówno ucieczki, jak i pogoni. Jednak interesujące są także nawet najprostsze warianty tego problemu.

Przedstawiony w rozdziale 3, najprostszy przypadek krzywej pogoni - dla ucieczki po linii prostej - pokazuje, że krzywa pogoni najbardziej zależy od wartości współczynnika k , tj. stosunku prędkości lisa i królika. Dla $k < 1$, a więc dla przypadku, gdy prędkość lisa jest mniejsza od prędkości królika, pogoń jest oczywiście nieskuteczna. Przy $k = 1$ lis także nie ma szczęścia, jednak wiemy, że po nieskończenie długim czasie zbliża się do królika na odległość

równą połowie pierwotnego dystansu. Tylko dla $k > 1$, a więc dla przypadku, gdy lis porusza się szybciej od królika (co również oczywiste), dogania on królika po czasie $t = \frac{y_l}{v_k}$.

Bardziej interesujący jest omówiony w rozdziale 4 wariant krzywej pogoni przy ucieczce po okręgu i punkcie startowym pościgu w środku okręgu. Tu królik ma mniejsze szanse na ocalenie. Tylko dla $k < 1$ lis nie może go dogonić, po pewnym czasie osiągając tor, będący okręgiem o promieniu mniejszym niż okrąg, po którym porusza się królik, i już na tym torze pozostając. Natomiast dla $k = 1$ oraz dla $k > 1$ lis dogania królika, przy czym w tym drugim przypadku szybciej.

Pokazane w rozdziale 5 przykłady bardziej skomplikowanych krzywych pogoni są potwierdzeniem dużej różnorodności rozwiązań tego problemu, zależnych od wybranego kształtu krzywej ucieczki, przyjętych warunków początkowych oraz dodatkowych założeń dla ruchu - nie tylko w dwóch, ale także w trzech wymiarach.

Podziękowania

Autor pragnie szczególnie podziękować Jackowi Hance za pomoc, uwagi i owocne dyskusje, które znacząco wpłynęły na proces tworzenia tego artykułu.

Bibliografia:

1. Bernhart, A. (1954). Curves of Pursuit. Scripta Mathematica 20, 125-141.
2. Bernhart, A. (1957). Curves of Pursuit-II. Scripta Mathematica 23, 49-65.
3. Bernhart, A. (1959). Polygons of Pursuit. Scripta Mathematica 24, 23-50.
4. Bernhart, A. (1959). Curves of General Pursuit. Scripta Mathematica 24, 189-206.
5. Boole, G. A. (1859). Treatise on differential equations. Macmillan and Co., Cambridge.
6. Lloyd, M. (2006). Pursuit Curves. Academic Forum 24. (Strona internetowa: <http://sections.maa.org/okar/papers/2006/lloyd.pdf>, dostęp 13.08.2020)
7. Maple (2005). version 10. Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario.
8. MATLAB. (2010). version 7.10.0 (R2010a). The MathWorks Inc, Natick, Massachusetts.
9. Nahin, P. J. (2007). Chases and Escapes: The Mathematics of Pursuit and Evasion. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
10. Simmons, G. F. (1972). Differential Equations, With Applications and Historical Notes. McGraw-Hill, New York.
11. Simmons, G. F. (1996). Calculus with Analytic Geometry. McGraw-Hill Education, New York.
12. Steiner, K.; Franchi, J. (2011). Pursuit Curves. (Strona internetowa: http://home2.fvcc.edu/~dhicketh/DiffEqns/Spring11projects/Jonah_Franchi_Katy_Steiner/Diff%20EQ%20Project.pdf, dostęp 13.08.2020).
13. Therrien, D. (2004). Pursuit Curves. (Strona internetowa: <http://home2.fvcc.edu/~dhicketh/DiffEqns/spring2004projects/dantherrien/Final%20Draft.htm>, dostęp 13.08.2020).

24. ZJAWISKO TUNELOWANIA PRZEZ BARIERY POTENCJAŁU NA WYBRANYCH PRZYKŁADACH

Filip Prątnicki

Uniwersytet Szczeciński

Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Instytut Fizyki

ul. Wielkopolska 15, 70 -451 Szczecin

Email: filip.pratnicki@gmail.com

1. Wstęp

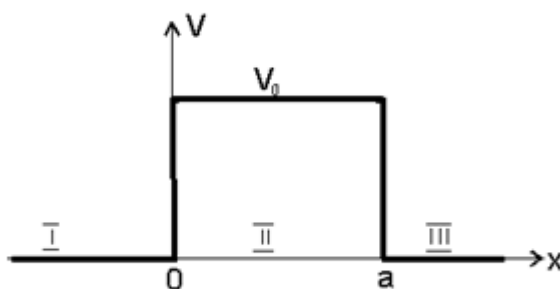
Celem tej pracy jest opis matematyczny i fizyczny bariery potencjału, wyprowadzenie odpowiednich wzorów, wyjaśnienie na czym polega zjawisko tunelowania [Razavy, 2003] oraz podanie przykładów, gdzie te zjawiska fizyczne znalazły praktyczne zastosowanie. W pierwszej części tego artykułu wspomniane wzory i opisy zjawisk kwantowo-mechanicznych zostaną otrzymane w wyniku rozwiązania niezależnego od czasu równania Schrödingera [Schrödinger, 1926]

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad 1)$$

które jest zagadnieniem własnym operatora Hamiltona $\hat{H}$, przy czym E to energia, zaś ψ to funkcja falowa. Wykonana zostanie również interpretacja fizycznego znaczenia otrzymanych wielkości.

Druga część tej pracy zostanie poświęcona różnym, wybranym przykładom praktycznego wykorzystania zjawiska tunelowania. Jego poznanie nie tylko pozwoliło wyjaśnić takie zjawiska jak rozpad promieniotwórczy alfa [Stuewer, 1986], przechodzenie elektronów pomiędzy dwoma przewodnikami albo półprzewodnikami [Sperling, 2018], spontaniczne mutacje DNA [Trixler, 2013], czy różnego rodzaju zjawiska zachodzące podczas reakcji chemicznych [Carrera, 2007], ale również przyczyniło się do rozwoju technologicznego mając swój wkład między innymi przy powstawaniu zegarów atomowych [McCarthy, Seidelmann, 2009], diody tunelowej [Taylor, Zafiratos, Dubson, 2004], czy skaningowego mikroskopu tunelowego [Binnig, Rohrer, 1986].

2. Zjawisko tunelowania przez bariery potencjału



Rysunek 24. Prostokątna bariera potencjału

Źródło: <http://www.ftj.agh.edu.pl/~wolny/Wc6f8a2859ebb0.htm>

Potencjał w postaci bariery przedstawiony został na rysunku 1. Potencjał ten opisuje się matematycznie równaniami:

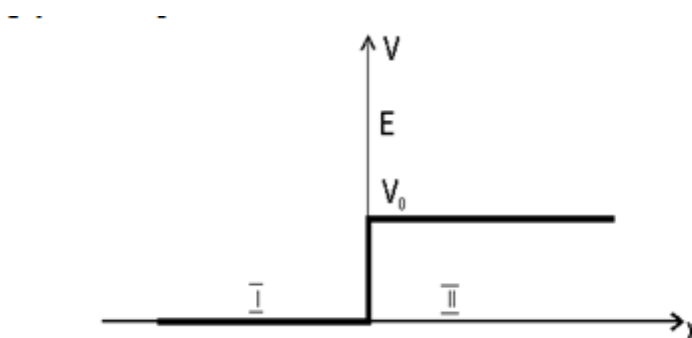
$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x < 0 \text{ lub } x > a \end{cases} \quad 2)$$

Możemy tu wyróżnić trzy obszary: obszar I dla $x < 0$ (na lewo od bariery), obszar II dla $0 < x < a$ (wewnątrz bariery) oraz obszar III dla $x > a$ (na prawo od bariery). Zakładamy, że cząsteczka nadlatuje z lewej strony. Może ona mieć energię mniejszą od wysokości bariery potencjału

Rysunek 25 Prostokątna bariera potencjału.

Źródło: <http://www.ftj.agh.edu.pl/~wolny/Wc6f8a2859ebb0.htm>

$E < V_0$ lub większą $E > V_0$. W pierwszej kolejności rozważmy przypadek, gdy cząstka posiadając energię $E > V_0$ przechodzi z obszaru I do II. Wówczas mamy do czynienia z potencjałem schodkowym przedstawionym na rysunku 2. Niezależne od czasu równanie



Rysunek 26. Potencjał schodkowy przy $E > V_0$

Źródło: <http://www.ftj.agh.edu.pl/~wolny/Wc6f8a2859ebb0.htm>

Schrödingera dla tego potencjału ma różną postać dla obszarów I i II. Dla $x < 0$ ma ono postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E \Psi(x), \quad 3)$$

zaś dla $x > 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = (E - V_0) \Psi(x). \quad 4)$$

Zajmijmy się rozwiązaniem dla obszaru I. Najpierw przenieśmy wszystko na lewą stronę równania i zmodyfikujmy równanie tak, by współczynnik przy najwyższym stopniu pochodnej wynosił 1. Po tych przekształceniach równanie (3) przyjmie postać:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi(x) = 0. \quad 5)$$

Następnie pod k_1^2 podstawmy $\frac{2m}{\hbar^2} E$. W efekcie powstanie równanie różniczkowe

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} - k_1^2 \Psi(x) = 0, \quad 6)$$

które rozwiązujemy poprzez proste podstawienia

$$\Psi(x) = e^{\alpha x} \quad \Psi'(x) = \alpha e^{\alpha x} \quad \Psi''(x) = \alpha^2 e^{\alpha x}. \quad 7)$$

Pod równanie (6) podstawiamy odpowiednie wyrażenia z (7) i w efekcie otrzymujemy

$$\alpha^2 e^{\alpha x} + k_1^2 e^{\alpha x} = 0. \quad 8)$$

Rozwiązaniem tego równania jest

$$\alpha = \pm i k_1, \quad 9)$$

gdzie i to jednostka urojona. W efekcie ostatecznie otrzymujemy funkcję falową opisującą zachowanie cząstki w obszarze I

$$\Psi(x) = A e^{i k_1 x} + B e^{-i k_1 x}. \quad 10)$$

W mechanice klasycznej cząsteczka lecąca z lewej strony, w kierunku punktu $x=0$, przejdzie przez ten punkt z prawdopodobieństwem wynoszącym 1. Natomiast w mechanice kwantowej sytuacja ulega zmianie. Falowe właściwości cząsteczki powodują, że cząsteczka z niezerowym prawdopodobieństwem zostanie odbita w punkcie skoku potencjału (następuje tu skokowa zmiana długości fali de Broglie'a).

Powróćmy do równań Schrödingera niezależnych od czasu opisujących potencjał schodkowy przy $E > V_0$ i zajmijmy się rozwiązaniem dla obszaru II. Należy wykonać te same operacje, które zostały wykonane powyżej dla obszaru I. W efekcie otrzymujemy rozwiązanie ogólne dla obszaru II w postaci:

$$\Psi(x) = C e^{i k_2 x} + D e^{-i k_2 x}, \quad 11)$$

gdzie

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad 12)$$

We wzorze (11) drugi człon $D e^{-i k_2 x}$ opisuje falę w obszarze $x > 0$ biegnącą w kierunku malejących x , zaś fala padająca, po przejściu przez punkt $x=0$, biegnie w kierunku wzrastających x . Zatem fala opisana drugim członem równania (11) mogłaby powstać jedynie, gdyby odbiła się od czegoś znajdującego się w obszarze $x > 0$. Ponieważ w tym obszarze nie ma żadnych skoków potencjału, które mogłyby owe odbicie spowodować, zatem wyrażenie te odrzucamy (przyjmujemy $D=0$).

Funkcje, które rozpatrujemy spełniają już warunki jednoznaczności oraz skończoności, ale musimy wprowadzić warunki, by zapewnić ich ciągłość. Operacja ta nazywana jest zszywaniem rozwiązań. Dla ułatwienia oznaczmy przez Ψ_I rozwiązanie dla obszaru I - równanie (10), a przez Ψ_{II} rozwiązanie dla obszaru II - równanie (11) ze stałą $D=0$. Stałe A , B oraz C musimy dobrać w taki sposób, by:

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \quad 13)$$

Oraz

$$\left. \frac{\partial \Psi_I}{\partial x} \right|_0 = \left. \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial x} \right|_0. \quad 14)$$

Warunek (13) spełniony jest, gdy

$$A + B = C, \quad (15)$$

zaś z warunku (14) otrzymujemy równanie

$$k_1(A - B) = k_2 C. \quad (16)$$

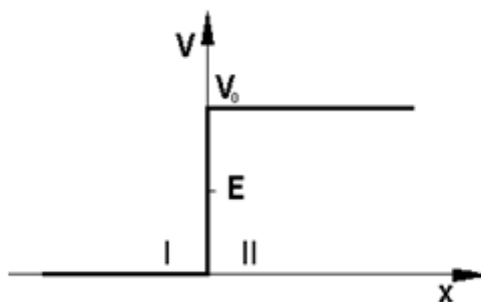
Ostatecznie z równań (15) i (16) otrzymujemy:

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A \quad \text{oraz} \quad C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A. \quad (17)$$

Ostatecznie funkcja własna $\Psi(x)$ dla energii $E > V_0$ ma postać

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} Ae^{-ik_1x}, & x \leq 0 \\ \frac{2k_1}{k_1 + k_2} Ae^{ik_2x}, & x \geq 0. \end{cases} \quad (18)$$

Rozważmy ponownie przypadek potencjału schodkowego, tym razem dla energii $E < V_0$. Sytuację tą obrazuje rysunek 3. Dla obszaru I rozwiązanie jest dokładnie takie samo,



Rysunek 27. Potencjał schodkowy przy $E < V_0$

Źródło: <http://www.ftj.agh.edu.pl/~wolny/Wc6f8a2859ebb0.htm>

jak w przypadku $E > V_0$. W obszarze II wykonujemy te same operacje, ale zamiast wzoru (9) otrzymujemy

$$\alpha = \pm k_2 = \pm \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (19)$$

w związku z czym funkcja własna w obszarze $x > 0$ ma postać

$$\Psi(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}. \quad (20)$$

Stałe A, B, C oraz D należy dobierać tak, by pełna funkcja własna była m. in. skończona. Gdy $x \rightarrow \infty$, to funkcja własna opisująca zachowanie cząstki w tym obszarze opisana jest wzorem (20), w związku z czym $\Psi(x) \rightarrow \infty$. Jest to spowodowane obecnością wyrazu Ce^{k_2x} . Ponieważ chcemy, by funkcja znikła w nieskończoności, przyjmujemy $C=0$. Tym samym rozwiązanie traci na ogólności, ale spełnia równanie (4). Warunek jednoznaczności jest spełniony przez funkcje, zaś z warunków ciągłości, w wyniku zszywania, otrzymujemy następujące wyrażenia na stałe A i B:

$$A = \frac{D}{2} \left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right) \quad \text{oraz} \quad B = \frac{D}{2} \left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right). \quad (21)$$

Zatem funkcja własna $\Psi(x)$ dla energii $E < V_0$ ma postać

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + \frac{ik_2}{k_1}\right) e^{ik_1 x} + \frac{D}{2} \left(1 - \frac{ik_2}{k_1}\right) e^{-ik_1 x}, & x \leq 0 \\ D e^{-k_2 x}, & x \geq 0. \end{cases} \quad (22)$$

Analogiczne rozważania możemy przeprowadzić dla przejścia pomiędzy obszarami II i III na rysunku 1. Ogólne rozwiązania równań opisujących obszary na lewo i na prawo od bariery potencjału o skończonej szerokości a i wysokości V_0 (rozwiązania dla obszarów I oraz III) mają postać:

$$\psi(x) = A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x}, \quad x < 0 \quad (23)$$

$$\psi(x) = C e^{ik_1 x} + D e^{-ik_1 x}, \quad x > a. \quad (24)$$

gdzie

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (25)$$

W omawianym przypadku fala pada na barierę z lewej strony, więc w obszarze III może istnieć tylko fala, która przez tę barierę przeszła, gdyż fala nie ma się w tym obszarze od czego odbić. Zatem przyjmujemy $D=0$.

W obszarze II (wewnątrz bariery) istnieją dwa rozwiązania, tzn. dla $E < V_0$ oraz $E > V_0$. Dla $E > V_0$ rozwiązanie ogólne w obszarze $0 < x < a$ ma postać:

$$\psi(x) = F e^{ik_2 x} + G e^{-ik_2 x}, \quad (26)$$

Gdzie

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (27)$$

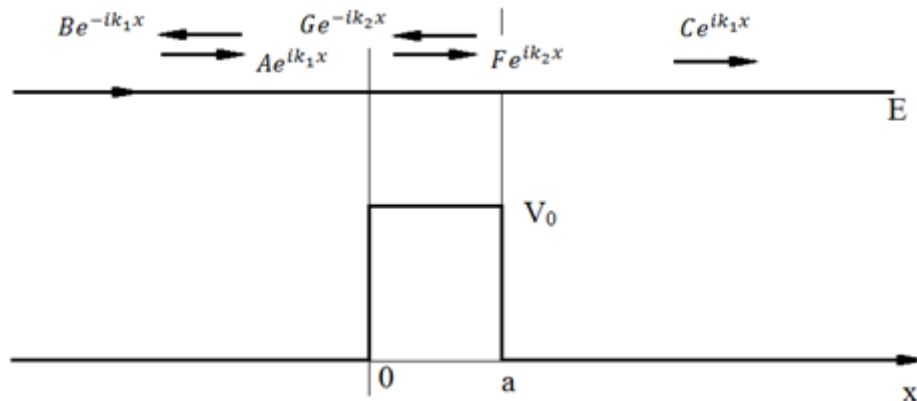
W odróżnieniu od wcześniejszych rozważań w tym przypadku nie możemy przyjąć $G=0$, ponieważ w obszarze $x > 0$ jest nieciągłość potencjału w punkcie $x=a$, która może spowodować odbicie funkcji w kierunku malejących x . W wyniku zszywania $\psi(x)$ oraz $\frac{\partial \psi(x)}{\partial x}$ w punktach $x=0$ oraz $x=a$ otrzymamy układ czterech równań na stałe A , B , C , F i G . Za ich pomocą możemy policzyć współczynnik przejścia $T_{E > V_0}$, który jest ilorazem strumienia prawdopodobieństwa dla fali, która przeszła przez barierę do obszaru $x > a$ i strumieniem prawdopodobieństwa dla fali, która pada na tą barierę. Współczynnik przejścia wynosi:

$$T_{E > V_0} = \frac{v_1 C^* C}{v_1 A^* A} = \left[1 + \frac{\sin^2 k_2 a}{4 \frac{E}{V_0} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)} \right]^{-1}, \quad (28)$$

gdzie

$$k_2 a = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)}. \quad (29)$$

Równania fal obrazujące ruch w danym kierunku, w obszarach I, II oraz III dla $E > V_0$ zostały przedstawione na rysunku 4. Obrazuje to sytuację gdy energia cząstki jest większa niż wysokość bariery.



Rysunek 28. Rozpraszanie na prostokątnej barierze dla $E > V_0$

Źródło: opracowanie własne

Należy tu zwrócić szczególną uwagę na efekt odbicia cząstki usiłującej przejść nad barierą, co w mechanice klasycznej nie ma miejsca. Powróćmy do rozwiązania ogólnego w obszarze II i rozważmy sytuację, gdy $E < V_0$. W tej sytuacji rozwiązanie w obszarze $0 < x < a$ ma postać:

$$\Psi(x) = He^{-k_3x} + Ie^{k_3x}, \quad (30)$$

gdzie

$$k_3 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (31)$$

We wzorze (30) nie możemy przyjąć współczynnika przy rosnącej funkcji wykładniczej $I=0$, co zrobiliśmy w analogicznym przypadku potencjału schodkowego, ponieważ wewnątrz bariery wartość x jest ograniczona do wartości a , a co za tym idzie $\Psi(x)$ w tym obszarze dla $E < V_0$ nie może stać się nieskończenie duża (nie możemy przyjąć $I=0$ na podstawie kryterium skończoności). Zszywając funkcje otrzymujemy równania na stałe A , B , C , H oraz I dla $E < V_0$. Korzystając z wyznaczonych wielkości możemy obliczyć współczynnik przejścia $T_{E < V_0}$

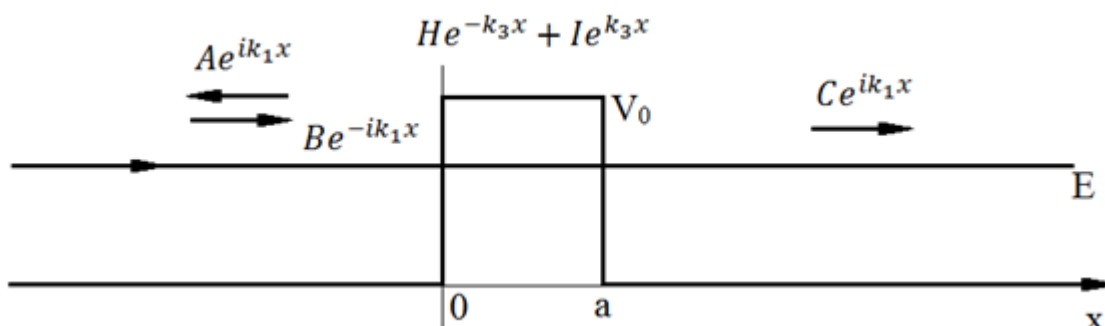
$$T_{E < V_0} = \frac{v_1 C^* C}{v_1 A^* A} = \left[1 + \frac{\sinh^2 k_3 a}{4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} \right]^{-1}, \quad (32)$$

gdzie

$$k_3 a = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)}. \quad (33)$$

Ze wzoru (32) wynika, że dla $E < V_0$ mamy $T < 1$. Wynik ten prowadzi do wniosku, że cząsteczka o masie m i całkowitej energii E , mniejszej od wysokości bariery V_0 , padając na tę barierę o skończonej szerokości a , ma pewne niezerowe prawdopodobieństwo T , przeniknięcia przez tę barierę i znalezienia się po jej drugiej stronie. To niezwykle, z punktu

widzenia mechaniki klasycznej, zjawisko nazywa się tunelowaniem, a o cząsteczce mówi się, że tuneluje przez barierę. Na rysunku 5 pokazane zostały składowe funkcje, opisujące ruch cząsteczki we wszystkich trzech obszarach.

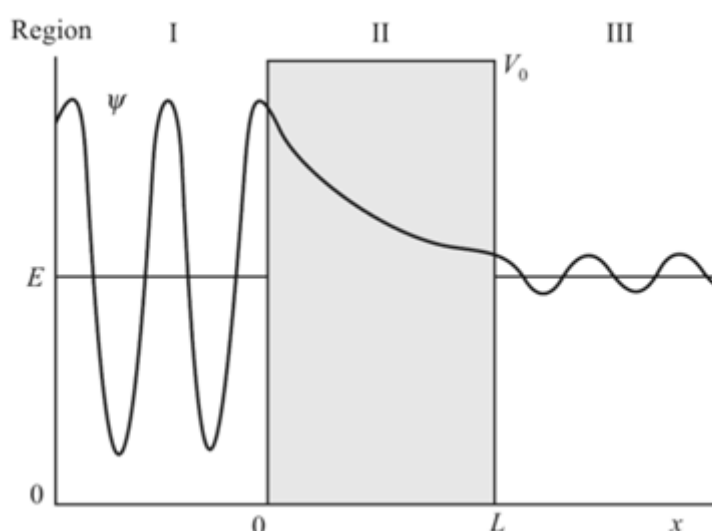


Rysunek 29. Rozpraszanie na prostokątnej barierze dla $E < V_0$.

Źródło: opracowanie własne.

Kiedy następuje rozpraszanie na prostokątnej barierze potencjału dla $E < V_0$, wtedy rzeczywista część funkcji $\Psi(x)$ znika w sposób wykładniczy w obszarze bariery, a funkcja, która przez nią przeszła ma mniejszą amplitudę. Wykres obrazujący w sposób przybliżony tę sytuację został przedstawiony na rysunku 6.

Historycznie kwantowe zjawisko tunelowania rozwinęło się w wyniku badań radioaktywności, która została odkryta przez Henri'ego Becquerel'a w 1896 roku [Wróblewski, 2012]. Friedrich Hund był pierwszym, który zwrócił uwagę na tunelowanie w 1927, kiedy obliczał stan podstawowy potencjału podwójnej studni (ang. double well). Jego pierwsze zastosowanie było matematycznym wyjaśnieniem rozpadu alfa, dokonany przez Gamow w 1928 roku [Stuewer, 1986]. Później Born uogólnił zjawisko tunelowania na inne układy kwantowe, nie tylko te związane z potencjałem jądrowym.



Rysunek 30. Graficzne przedstawienie w sposób przybliżony funkcji padającej i przechodzącej przez barierę.

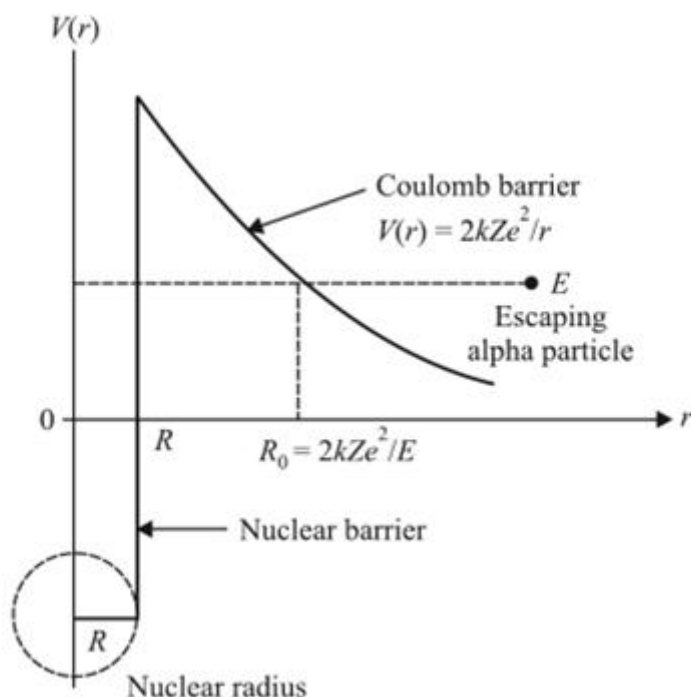
Źródło: [Majumdar, 2011].

Kiedy cząsteczka tuneluje przez barierę potencjału, której wysokość jest większa od jej energii całkowitej, cząsteczka ta zachowuje się jak fala. Natomiast w obszarze poza barierą można ją zlokalizować, nie powodując tym samym zbyt dużej niepewności w znajomości jej energii. Zatem przenikanie cząsteczki przez obszar klasycznie zabroniony w postaci bariery potencjału (o skończonej szerokości i energii potencjalnej w tym obszarze większej od energii całkowitej cząsteczki) może być obserwowane w tym sensie, że można zaobserwować ową cząsteczkę przed i po przejściu przez barierę.

3. Zastosowania i wpływ zjawiska tunelowania.

Zjawisko tunelowania tłumaczy wiele zachodzących w przyrodzie zjawisk takich jak rozpad promieniotwórczy alfa lub przechodzenie elektronów pomiędzy dwoma przewodnikami albo półprzewodnikami. Związane jest również ze spontanicznymi mutacjami DNA. Oprócz tego często występuje w wielu reakcjach chemicznych. Wśród wielu przykładów wykorzystywania zjawiska tunelowania należy również wymienić: inwersję cząsteczki amoniaku, która dostarcza wzorca częstości dla pierwszych zegarów atomowych; diodę tunelową, która jest często wykorzystywana jako urządzenie przełącznikowe w szybkich obwodach elektronicznych; skaningowy mikroskop tunelowy.

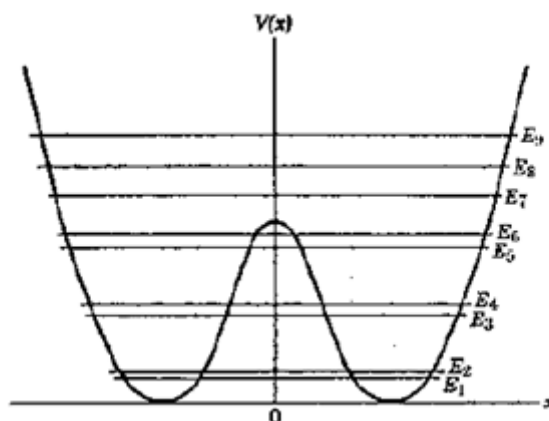
Rozpad radioaktywny jest procesem, w wyniku którego następuje emisja cząsteczek oraz energii z niestabilnego jądra atomu, a w efekcie formuje się stabilny produkt. Dzieje się tak w wyniku tunelowania cząstki poza jądro. Tunelowanie elektronu do wnętrza jądra nazywa się pojmaniem elektronu (ang. *elektron capture*). Rozpad radioaktywny był pierwszym zastosowaniem zjawiska tunelowania i doprowadził do pierwszych, przybliżonych obliczeń. Przykładem rozpadu radioaktywnego jest emisja cząstek α . Podczas gdy cząstka α znajduje się wewnątrz rodzimego jądra, spoczywa ona wewnątrz głębokiej studni jądrowego potencjału. Studnia ta ma promień 10^{-14} m, czyli rozmiar jądra. Gdy cząstka α osiągnie energię E i jest gotowa by uciec z jądra, musi się zmierzyć z barierą kulombowską, która działa poza jądrem. Bariera ta powstaje jako skutek oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy tym jądrem a jądrem córką o liczbie atomowej Z . W bezpośrednim sąsiedztwie jądra bariera kulombowska może osiągać 30 MeV, podczas gdy energia kinetyczna E cząstek α opuszczających jądro mieści się w przedziale od 4 do 9 MeV. Bariera potencjału spada poniżej wartości E w odległości od jądra $r=R_0$. Opisująca sytuacja została przedstawiona na rysunku 7.

**Rysunek 31. Rozpad α**

Źródło: [Majumdar, 2011].

Pomimo tego iż klasycznie cząstka α nie może opuścić jądra, to istnieje pewne bardzo małe prawdopodobieństwo, że cząstka ta przetuneluje przez barierę i w ten sposób ucieknie z jądra. To prawdopodobieństwo jest zwiększane na skutek powtarzających się zderzeń cząstki α ze ścianą jądra. Częstotliwość tych zderzeń wynosi około $10^{21}/s$. Pomimo tego prawdopodobieństwo opuszczenia jądra przez cząstkę α jest bardzo małe. Ponieważ to zjawisko tunelowania jest bardzo wrażliwe na zmiany wartości energii E , czas połowicznego rozpadu różnych radioaktywnych jąder może być bardzo zróżnicowany (każdy pierwiastek charakteryzuje inna wartość energii E).

Tunelowanie ma miejsce również w procesie periodycznej inwersji cząsteczki amoniaku. Cząsteczka NH_3 składa się z trzech atomów H, które tworzą płaszczyznę. Każdy z atomów H jest w tej samej odległości od atomu N. Istnieją dwa równoważne, równowagowe położenia atomu N, każde z innej strony płaszczyzny tworzonej przez atomy wodoru. Na rysunku 8 pokazana jest funkcja potencjalnej energii atomu N w zależności od odległości od tego atomu od płaszczyzny wyznaczonej przez atomy H. Widać dwa wcześniej wspomniane minima oraz maksimum lokalne stanowiące barierę oddzielającą te położenia.



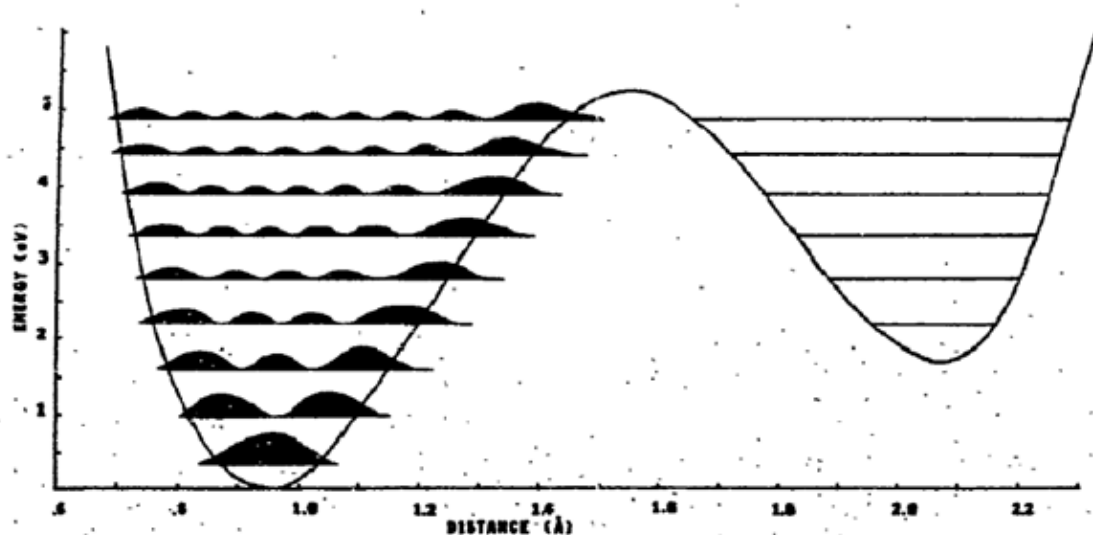
Rysunek 32. Energia potencjalna atomu N w funkcji odległości od płaszczyzny tworzonej przez atomy H.

Źródło: [Eisberg, Resnick, 1983].

Jest ono wynikiem działania odpychających sił kulombowskich pomiędzy atomem N i atomami H. Pomimo, iż klasycznie atom N znajdujący się po jednej stronie nie jest w stanie przekroczyć bariery, w rzeczywistości oscyluje on tam i z powrotem przez płaszczyznę atomów H. Częstotliwość tych oscylacji wynosi $2,3786 \cdot 10^{10}$ Hz dla cząsteczki w stanie podstawowym i użyta została jako wzorzec w pierwszych zegarach atomowych [Eisberg, Resnick, 1983].

Kolejnymi przykładami występowania efektu tunelowania są zjawiska zachodzące w reakcjach chemicznych. W chemii organicznej istnieje wiele przypadków tunelowania [Carrera, 2007]. Są to między innymi tunelowanie elektronu, wodoru, atomu węgla, czy też tunelowanie całej molekuly oraz atomów ciężkich. Można je znaleźć poprzez liczne transformacje chemiczne. Również do równania Arrheniusa wprowadza się poprawkę wynikającą z tunelowania.

Spontaniczne mutacje DNA mają miejsce, gdy dochodzi do normalnej replikacji DNA, ale po tym jak nastąpi tzw. tunelowanie protonu [Wolfe, 2013]. Wiązanie wodorowe jest wiązaniem wiążącym normalne, zasadowe pary DNA. Wzdłuż tego wiązania istnieje potencjał podwójnej studni (ang. double well potential), rozdzielony przez barierę energii potencjalnej. Został on przedstawiony na rysunku 9, który obrazuje rozkład prawdopodobieństwa dla protonu ($|\psi(t)|^2$) w przypadku tautometrycznej kombinacji zasad G*-T.



Rysunek 33. Rozkład prawdopodobieństwa dla protonu ($|\psi(t)|^2$) w przypadku tautometrycznej kombinacji zasad G*-T

Źródło: [Wolfe, 2013].

Uważa się, że potencjał ten jest asymetryczny z jedną studnią głębszą od drugiej, co za tym idzie proton, który bierze udział w wiązaniu wodorowym, normalnie spoczywa w głębszej. By pojawiła się mutacja, proton musi tunelować do płytszej studni. Przemieszczenie się protonu z jego normalnej pozycji nazywane jest przejściem tautometrycznym. Gdy replikacja DNA nastąpi w momencie, kiedy proton znajduje się w płytszej studni, podstawowa zasada łączenia DNA w pary może być zaburzona, przez co może pojawić się mutacja. Takie mutacje nazywane są spontanicznymi mutacjami ponieważ nie ma żadnego zewnętrznego ani środowiskowego czynnika zaangażowanego w ich tworzenie. Sądzi się, że te mutacje mogą być odpowiedzialne za starzenie oraz raka.

Prosta bariera może być stworzona poprzez rozdzielenie dwóch przewodników bardzo cienką warstwą izolatora. To są tak zwane złącza tunelowe, których zrozumienie wymaga kwantowego tunelowania. Złącza Josephson'a korzystają z efektu tunelowania oraz nadprzewodnictwa niektórych półprzewodników, by stworzyć efekt Josephson'a, zwany tunelowaniem Josephson'a [Josephson, 1962 oraz 1974]. Ma to zastosowanie w precyzyjnych pomiarach napięcia oraz pól magnetycznych, jak również w wielu złączowych ogniwach słonecznych. Przenikanie cząstek mikroskopowych przez barierę ma miejsce również w prostszych układach elektrycznych. Skręcone ze sobą dwa druty miedziane, na których znajduje się bardzo cienka warstwa tlenku glinu, który pełni tu rolę izolatora. Ponieważ warstwa izolatora jest bardzo cienka, to elektrony płynące po drucie mogą swobodnie tunelować przez nią na drodze przenikania przez barierę. W ten sposób powstaje prosty układ dwóch drutów połączonych ze sobą. Kolejnym elementem elektronicznym, wykorzystującym zjawisko tunelowania w specyfice swego działania, jest dioda tunelowa. Diody te są wykorzystywane w szybkich układach elektronicznych, z powodu ich bardzo dobrej charakterystyki częstotliwościowej. Dioda tunelowa wykorzystuje kontrolowane przenikanie przez barierę po to, by włączać lub wyłączać prąd w bardzo krótkim czasie. Czas ten jest rzędu 10^{-11} sekundy lub nawet mniejszy [Taylor, Zafiratos, Dubson, 2004].

Kolejnym przykładem wykorzystania zjawiska tunelowania we współczesnej aparaturze jest zasada działania skaningowego mikroskopu tunelowego [Binnig, Rohrer, 1986]. Ideę tunelowania stosuje się tutaj w celu obejrzenia profilu materiału w skali atomowej. Gdy ostre, metalowe ostrze (końcówkę) mikroskopu zbliży się bardzo blisko do powierzchni badanego przewodnika, będzie można wykryć przepływ prądu elektrycznego. Jest to efekt tunelowania elektronów przez przerwę pomiędzy badaną powierzchnią a ostrzem, którą wypełnia powietrze. W tym przypadku ta powietrzna szczelina tworzy barierę i ma zaledwie kilka nanometrów grubości. Poprzez przesuwanie końcówki wzdłuż powierzchni, wartość mierzonego prądu waha się analogicznie do kształtu powierzchni. Innymi słowy zmiana prądu odwzorowuje profil powierzchni i możemy oglądać powierzchnię poprzez pomiar prądu tunelowania. To stanowi podstawę działania skaningowego mikroskopu tunelowego. Ostrze STM składa się z zaledwie paru atomów, z kolei prąd tunelowania ma z reguły wartość paru amperów. Poprzez użycie prętów piezoelektrycznych, które zmieniają swoje rozmiary pod wpływem zmian napięcia, wysokość końcówki mikroskopu może być dostosowywana tak, by utrzymać stałą wartość prądu tunelowania. Te zmiany napięcia w czasie mogą być rejestrowane i używane w celu odtworzenia powierzchni badanego przewodnika.

4. Podsumowanie

Podsumowując, rozwiązania dla barier potencjału otrzymujemy z równania Schrödingera niezależnego od czasu. W wyniku prostych przekształceń, dostajemy równania na fale, opisujące ruch cząstki w różnych obszarach. Granice tych obszarów wyznaczają skoki potencjału. Istnieją tylko 2 możliwości: albo energia cząsteczki jest większa od wartości potencjału $E > V_0$, albo nie, czyli $E < V_0$. Dla pierwszego przypadku rozwiązanie zawsze ma postać $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, zaś dla drugiego $\Psi(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}$. Następnie odrzucamy rozwiązania, które nie są fizyczne (cząstka odbijać się może tylko gdy następuje zmiana potencjału) oraz takie funkcje, które nie spełniają warunków skończoności. Posiadając wyniki zszywamy rozwiązania żądając równości funkcji na granicach obszarów (w miejscach styku dwóch funkcji, czyli tam gdzie następuje skok potencjału) oraz równości pochodnych tych funkcji w tychże punktach.

Z rozwiązania zagadnienia bariery potencjału wynika jeden, szczególnie niezwykle wniosek. Mianowicie w przypadku, gdy $E < V_0$ istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przejścia cząstki przez barierę potencjału o skończonej szerokości. Jest to zaskakujące, ponieważ w mechanice klasycznej nie ma takiej możliwości. Okazuje się jednak, że przechodząc do mechaniki kwantowej w opisie bardzo małych układów, tak właśnie się dzieje. Efekt ten nazywany jest zjawiskiem tunelowania i jak się okazało jego zrozumienie jest niezbędne, by móc wyjaśnić wiele zjawisk w otaczającym nas świecie. Jego poznanie przyczyniło się również do rozwoju technologicznego.

Wśród licznych sukcesów naukowych oraz technicznych odniesionych na kanwie odkrycia i opisanie zjawiska tunelowania można wyliczyć między innymi skonstruowanie diody tunelowej, skaningowego mikroskopu tunelowego, czy też powstania wzorca dla pierwszych zegarów atomowych. Oprócz tego zrozumienie mechanizmów z dziedziny mechaniki kwantowej stojących za zjawiskiem tunelowania umożliwiło wyjaśnienie

licznych zjawisk z różnych dziedzin nauki, wśród których, poza fizyką, znalazły się chociażby chemia, inżynieria czy genetyka.

Bibliografia:

1. Binnig, G.; Rohrer, H. (1986). Scanning tunneling microscopy. *IBM Journal of Research and Development*, 30, 355.
2. Carrera, D. Quantum Tunneling in Chemical Reactions. MacMillan Group Meeting, 28 listopad 2007 (Strona internetowa: http://chemlabs.princeton.edu/macmillan/wp-content/uploads/sites/6/DEC_tunneling.pdf, dostęp 12.08.2020).
3. Eisberg, R. Resnick, R. (1983). Fizyka kwantowa atomów, cząsteczek, ciał stałych, jąder i cząstek elementarnych. PWN, Warszawa.
4. Josephson, B. D. (1962). Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters* 1, 251–253.
5. Josephson, B. D. (1974). The discovery of tunnelling supercurrents. *Reviews of Modern Physics* 46, 251–254.
6. Majumdar, R. (2011). Quantum Mechanics in Physics and Chemistry with Applications to Biology. PHI Learning, New Delhi.
7. McCarthy, D. D.; Seidelmann, K. P. (2009). TIME from Earth Rotation to Atomic Physics. Wiley-VCH, Weinheim.
8. Razavy, M. (2003). Quantum Theory of Tunneling. World Scientific, Singapore.
9. Schrödinger E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28, 1049-1070.
10. Sperling, E. (2018). Quantum Effects At 7/5nm And Beyond. *Semiconductor Engineering*.
11. Stuewer, R. H. (1986). Gamow's Theory of Alpha-Decay. W: Ullmann-Margalit, E. (edytor) *The Kaleidoscope of Science*. Boston Studies in the Philosophy of Science, wolumin 94. Springer, Dordrecht.
12. Taylor, J. R.; Zafiratos, C. D.; Dubson, M. A. (2004). *Modern Physics for Scientists and Engineers*. Pearson Prentice Hall.
13. Trixler, F (2013). Quantum tunnelling to the origin and evolution of life. *Current Organic Chemistry*, 17, 1758-1770.
14. Wolfe, M. L. (2013). Quantum Tunneling in DNA. *Chemistry* (Strona internetowa: https://pdfs.semanticscholar.org/4d36/41009241666ea53a47517c35c2651a13cf54.pdf?_ga=2.89301592.2121456085.1597249673-191339889.1558815949, dostęp 12.08.2020)
15. Wróblewski, A. K. (2012) Geniusz Marii Skłodowskiej-Curie. *Mówią Wieki. Magazyn Historyczny*, 3, str. 8-12. Bellona, Warszawa.

25. WYTWARZANIE ŚWIATŁA LASEROWEGO I CHARAKTERYSTYKA WIĄZKI LASEROWEJ

Filip Prątnicki

Uniwersytet Szczeciński

Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

Instytut Fizyki

ul. Wielkopolska 15, 70 -451 Szczecin

Email: filip.pratnicki@gmail.com

1. Wstęp

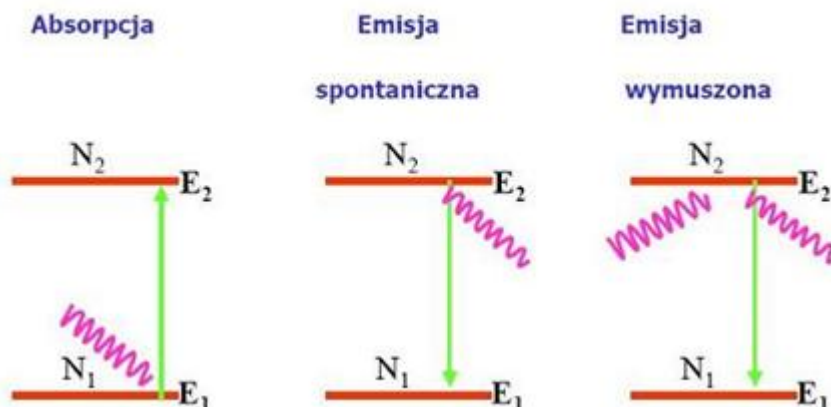
Od 1960 roku, w którym Theodore H. Maiman skonstruował pierwszy laser (akronim ang. *light amplification by stimulated emission of radiation*) w Hughes Research Laboratories, coraz częściej mamy styczność z technologią laserową, nawet w życiu codziennym przeciętnego człowieka. [Gordon, 1959; Taylor, 2000] W związku z tym warto się zastanowić w jaki sposób promieniowanie laserowe powstaje oraz co odróżnia wiązkę laserową od zwykłego światła. Innymi słowy warto dowiedzieć się czym charakteryzuje się wiązka laserowa. W tej pracy opisane zostaną te dwa zagadnienia.

W pierwszej kolejności omówione zostaną mechanizmy związane w tworzeniem się wiązki laserowej. W rozdziale poświęconym temu zagadnieniu opisane zostaną zjawiska emisji wymuszonej oraz rezonansu optycznego, będące podstawą powstawania wiązki laserowej. Omówiona zostaną również warunki, które muszą zostać spełnione, aby mogła zajść akcja laserowa.

W drugiej części tej pracy omówiona zostanie charakterystyka samej wiązki laserowej. W tej części poruszone zostaną zagadnienia związane między innymi z monochromatycznością wiązki wytwarzanej przez laser, jej równoległością, średnicą, gęstością energii, rozkładem natężenia promieniowania w wiązce oraz z modami generowanymi przez laser.

2. Powstawanie wiązki laserowej

Aby zrozumieć w jaki sposób działa laser, należy przyjrzeć się dwóm podstawowym zjawiskom: emisji wymuszonej oraz rezonansowi optycznemu. W pierwszej kolejności zajmiemy się emisją wymuszoną, której model teoretyczny opisał Albert Einstein [Einstein, 1916 oraz 1917]. Jest ona jednym z trzech procesów oddziaływania pomiędzy światłem a materią, w wyniku których zmianom ulega stan kwantowy atomu, bądź cząsteczki. Dwa pozostałe procesy to absorpcja i emisja spontaniczna. Wszystkie trzy procesy przedstawione zostały na rysunku 1.

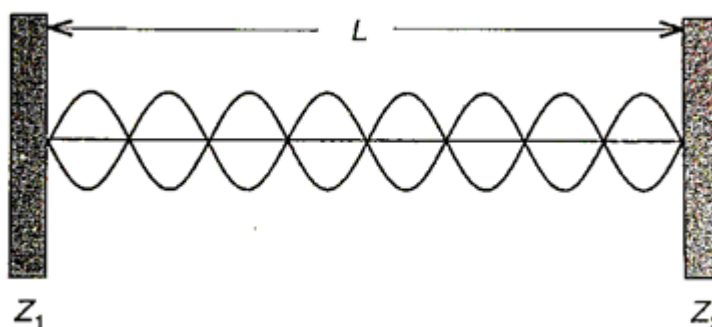


Rysunek 34. Absorpcja, emisja spontaniczna oraz emisja wymuszona

Źródło: http://www.portalnaukowy.edu.pl/laser_teoria_1.htm.

Emisja wymuszona zachodzi, gdy atom wzbudzony zderza się z fotonem o takiej częstotliwości, że jego energia wynosi tyle samo co różnica energii pomiędzy stanem wzbudzonym a podstawowym. Ponieważ wyżej nie ma stanu, który byłby w rezonansie z padającym fotonem, elektron spada na niższy poziom emitując tym samym foton. Właściwością emisji wymuszonej jest to, że emitowany foton jest spójny z padającym, więc następuje wzmocnienie światła padającego. Emisja wymuszona może zostać wyjaśniona również w oparciu o modele klasyczne, bez odwoływania się do mechaniki kwantowej i fotonów [Fain, Milonni, 1987].

Kolejnym fundamentalnym zjawiskiem dla pracy lasera jest zjawisko rezonansu optycznego [Abramczyk, 2000]. Schemat ilustrujący zjawisko rezonansu optycznego przedstawiony został na rysunku 2.



Rysunek 35. Rezonans optyczny

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Jeżeli wiązkę promieniowania o długości fali λ wprowadzimy pomiędzy zwierciadła Z_1 oraz Z_2 , które są oddalone od siebie na odległość L , to w efekcie odbijania światła pomiędzy zwierciadłami może powstać fala stojąca. By tak się stało musi jednak zostać spełniony pewien warunek. Załóżmy, że powstała fala i biegnie ona wzdłuż osi rezonatora w kierunku Z_2 . Fala ta jest spolaryzowana liniowo, zatem jej pole elektryczne wykonuje drgania w jednym kierunku. Możemy taką falę przedstawić wzorem:

$$E = E_0 \cos(kz - \omega t), \quad (1)$$

gdzie k to liczba falowa, zaś ω to kołowa częstość drgań. Fala ta propaguje się w prawo, czyli przenosi drgania harmoniczne pola elektrycznego, dochodzi do lustra, odbija się i propaguje w lewo. Przy odbiciu następuje zmiana fazy o π .

$$E' = -E_0 \cos(kz + \omega t). \quad (2)$$

Te fale będą interferować i w wyniku powstanie pole wypadkowe w postaci:

$$E_w = E + E' = -E_0 [\cos(kz - \omega t) - \cos(kz + \omega t)] = 2E_0 \sin(\omega t) \sin(kz). \quad (3)$$

Fala wypadkowa nie ma charakteru fali biegnącej – położenie węzłów i strzałek jest stałe. By taka fala powstała musi być spełniony warunek rezonansu. Innymi słowy w punktach $z=0$ oraz $z=L$ E_w musi być równe 0. Z tego otrzymujemy warunek na liczby falowe:

$$k = \frac{n\pi}{L}, \quad (4)$$

który po odpowiednich przekształceniach możemy zapisać w terminach długości fali:

$$L = n \frac{\lambda}{2}. \quad (5)$$

Oznacza on, że fala stojąca może powstać, jeżeli pomiędzy zwierciadłami mieści się całkowita wielokrotność połówek długości fali. Można ten warunek zapisać również w terminach częstości drgań:

$$\omega = vk = \frac{n\pi v}{L}, \quad (6)$$

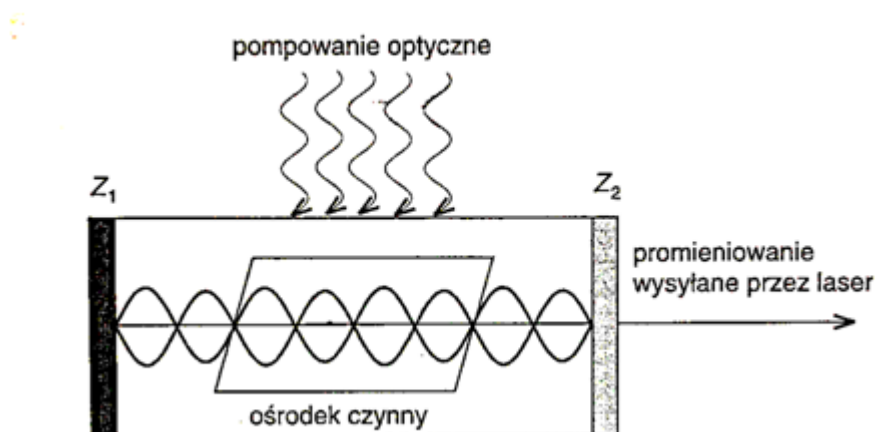
$$v = \frac{nv}{2L}, \quad (7)$$

gdzie v to prędkość propagacji fali. Mody spełniające powyższe warunki to mody normalne. Odległość między sąsiednimi modami w skali częstości wynosi:

$$\Delta v = \frac{c}{2L} \quad (8)$$

i jest równa odwrotności czasu potrzebnego na dwukrotne pokonanie przez światło długości L .

Jeżeli chcemy skonstruować laser, to należy pomiędzy zwierciadłami umieścić ośrodek czynny, zwany również czasami ośrodkiem wzmacniającym, w postaci gazu, cieczy, bądź ciała stałego [Siegman, 1986]. W tej substancji zachodzą będą procesy emisji wymuszonej, emisji spontanicznej oraz absorpcji. Procesy te zachodzą będą pod wpływem energii dostarczanej z zewnątrz i powodującej przejście cząsteczek z poziomu o niższej energii na poziom o wyższej energii. Proces dostarczania energii nazywa się pompowaniem optycznym. Zachodzi on na skutek działania układu pompującego, czyli układu, który wytwarza inwersję obsadzeń pomiędzy stanami zaangażowanymi w przejście laserowe. Jedno ze zwierciadeł Z_1 jest prawie całkowicie nieprzepuszczalne dla promieniowania. Odbija więcej niż 99% padającego na nie światła. Leżące po drugiej stronie rezonatora zwierciadło Z_2 ma większą przepuszczalność, na poziomie około 90%. Pozwala ono na wydostawanie się części generowanego w ośrodku czynnym promieniowania z wnęki laserowej w postaci wiązki laserowej. Całość złożona z ośrodka czynnego oraz zwierciadeł nazywa się rezonatorem optycznym. Został on schematycznie przedstawiony na rysunku 3.

**Rysunek 36. Rezonator optyczny**

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Zastanówmy się w tym miejscu, w jaki sposób działa rezonator optyczny. Podstawowym warunkiem, który musimy spełnić, jest dostarczenie energii do ośrodka aktywnego po to, by uzyskać cząsteczki na poziomie wzbudzonym. Osiągamy to poprzez pompowanie optyczne. Załóżmy, że dostarczona w ten sposób energia nie narusza za bardzo równowagi układu, czyli obsadzenie poziomów energetycznych jest podobne, jak w przypadku rozkładu Boltzmanna [Landau, Lifshitz, 1980]. Część cząsteczek, będąca w stanie wzbudzonym na skutek pompowania optycznego ośrodka czynnego, podlega procesowi emisji spontanicznej. Promieniowanie emisji spontanicznej powoduje z kolei emisję wymuszoną, która mogłaby doprowadzić do wzmocnienia promieniowania i w efekcie wywołania akcji laserowej. Niestety powstałe promieniowanie jest ponownie absorbowane przez ośrodek czynny. Dzieje się tak dlatego, że liczba cząsteczek znajdujących się w stanie o wyższej energii jest mniejsza od liczby cząsteczek znajdujących się w stanie o energii niższej. To z kolei oznacza, że liczba przejść emisji wymuszonej w jednostce czasu jest mniejsza od liczby przejść absorpcji w jednostce czasu. Warto tutaj dodać, że absorpcja nie jest jedyną przyczyną strat energii w układzie rezonatora optycznego. Możemy tu jeszcze wymienić między innymi straty energetyczne na skutek dyfrakcji, odbić, czy rozpraszania. Ponadto energię traci się również na skutek grzania ośrodka czynnego oraz mechanicznej niestabilności rezonatora. By rezonator optyczny stał się laserem i zaczął emitować promieniowanie, straty muszą zostać przewyższone przez wzmocnienie, generowane przez emisję wymuszoną. Jeżeli zaniedbalibyśmy inne straty niż absorpcja, uznając że są bardzo małe, emisja musiałaby być większa od absorpcji. Rozpatrując sytuację w warunkach równowagi termicznej otrzymanie takiej zależności jest niemożliwe. Wynika to ze wzoru na zależność n_m od n_n :

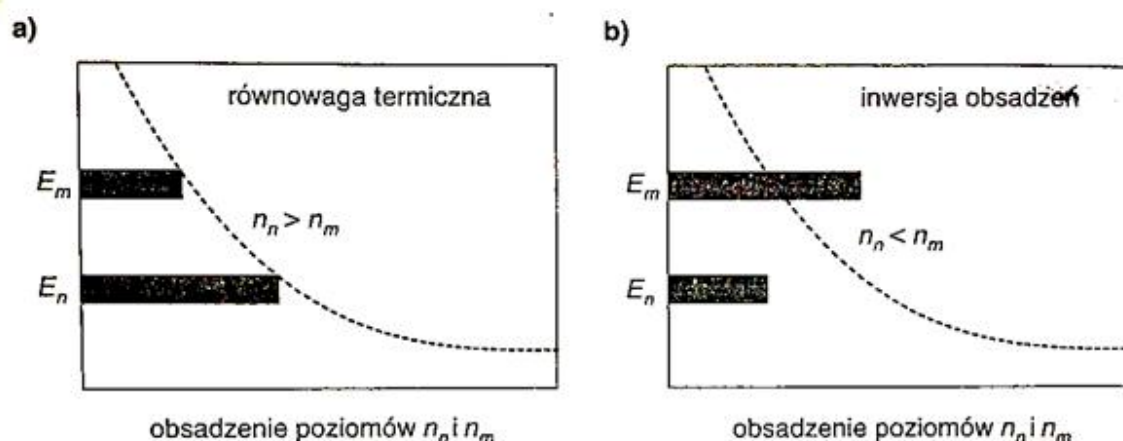
$$n_m = n_n \exp\left(-\frac{E_m - E_n}{kT}\right), \quad (9)$$

gdzie n_n to ilość cząsteczek znajdujących się w stanie o energii E_n , zaś n_m to analogicznie ilość cząsteczek znajdujących się w stanie o energii E_m , przy czym $E_n < E_m$. Nawet przy przejściu granicznym T dążącym do nieskończoności osiągniemy jedynie sytuację, w której:

$$n_n = n_m. \quad (10)$$

Oznacza to, że emisja wymuszona jest równa absorpcji wymuszonej i akcja laserowa nie zachodzi.

Na rysunku 4 przedstawiony został schemat pokazujący w podpunkcie a) sytuację, gdy układ jest w równowadze termicznej opisaną rozkładem Boltzmanna, zaś w podpunkcie b) inwersję obsadzeń. Z dotychczasowych rozważań wynika, że rezonator emituje wiązkę laserową dopiero, gdy nastąpi inwersja obsadzeń poziomów energetycznych $n_n < n_m$. Tylko w takiej sytuacji emisja wymuszona może być większa od absorpcji wymuszonej. By to osiągnąć pompowanie optyczne musi dostarczyć dostatecznie dużej ilości energii w jednostce czasu. Na tyle dużej, że spowoduje ona zaburzenie w ośrodku czynnym, którego następstwem będzie odchylenie od równowagowego obsadzenia poziomów energetycznych.

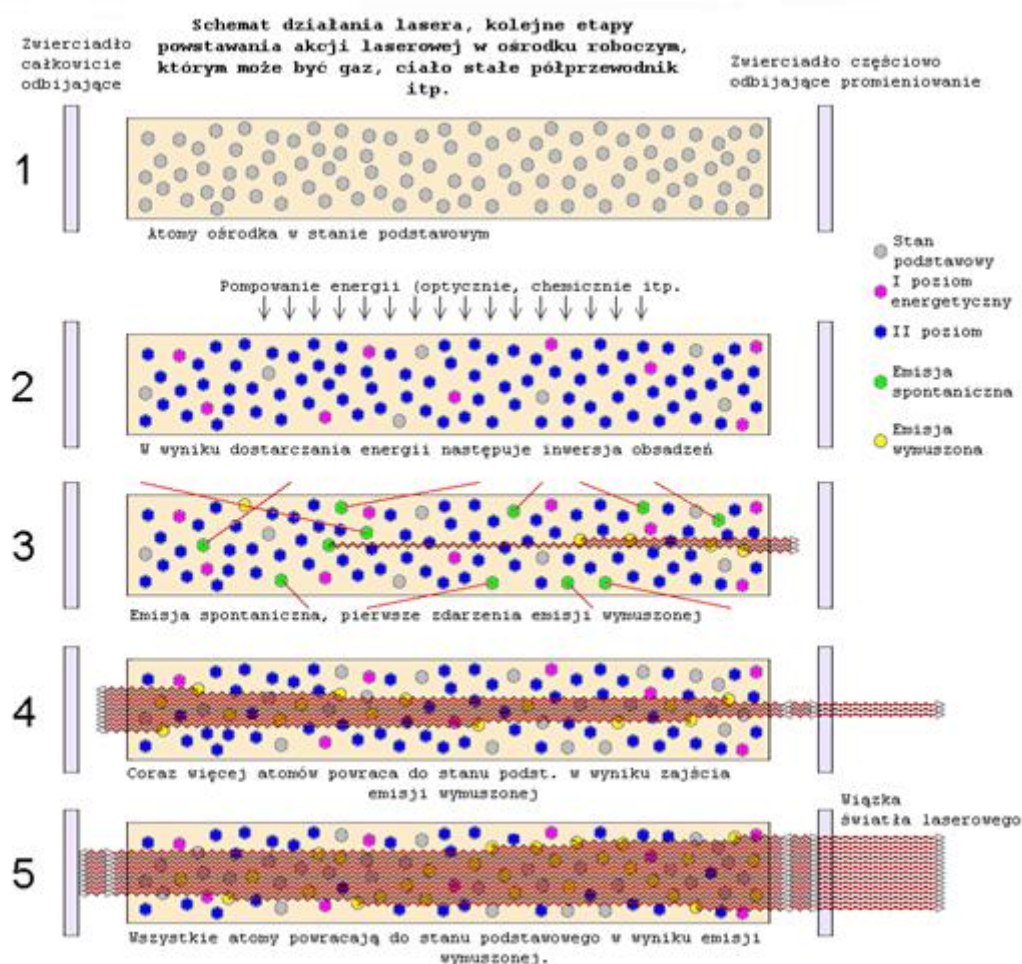


Rysunek 37 a) równowaga termiczna opisana rozkładem Boltzmanna, b) inwersja obsadzeń

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Podsumowując można stwierdzić, że aby mogła zachodzić w dużych ilościach emisja wymuszona, należy stworzyć w ośrodku czynnym odpowiednie warunki. To znaczy spowodować, by więcej elektronów znalazło się w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym. Proces ten nazywany jest inwersją obsadzeń. Pompując energię do układu wzbudzamy atomy, te jednak od razu podległyby procesowi emisji spontanicznej. Dlatego ośrodek czynny musi być materiałem, w którym na pewnym poziomie wzbudzonym czas przebywania elektronu był stosunkowo długi. Taki poziom nazywany jest poziomem metastabilnym. Jeżeli atomy, z których składa się ośrodek czynny posiadają poziom metastabilny, na którym elektron może przebywać przez dłuższy czas, to cały proces może wyglądać następująco: atom przechodzi do wysokiego stanu wzbudzonego, a następnie przeskakuje na niższy poziom energetyczny – poziom metastabilny, nie emitując przy tym fotonu. Takie przejście nazywamy bezpromienistym. Wówczas, w procesie emisji wymuszonej, rezonansowy foton wyzwala emisję wielu fotonów naraz o tej samej fazie i częstotliwości. Wyemitowane fale promieniowania zaczynają przemieszczać się pomiędzy zwierciadłami, wywołując tym samym akcję laserową w ośrodku czynnym. Część promieniowania, która rozchodzi się wzdłuż osi rezonatora, ulega wzmocnieniu, zaś pozostała część, która rozchodzi się w innych kierunkach, zostaje wygaszona. Każde kolejne odbicie wiązki od zwierciadła i przejście przez ośrodek czynny powoduje, że wiązka zostanie

wzmocniona, po czym ponownie odbija się od zwierciadła. Cały proces akcji laserowej przedstawiony został na rysunku 5. Ze względu na właściwości promieniowania wymuszonego, wiązka wygenerowana przez laser wykazuje wysoki stopień spójności czasowej i przestrzennej, monochromatyczności oraz kierunkowości. Kierunkowość oznacza, że wiązka mieści się w małym kącie bryłowym.



Rysunek 38. Proces powstawania akcji laserowej

Źródło: http://www.portalnaukowy.edu.pl/laser_teorja_1.htm.

3. Charakterystyka wiązki laserowej.

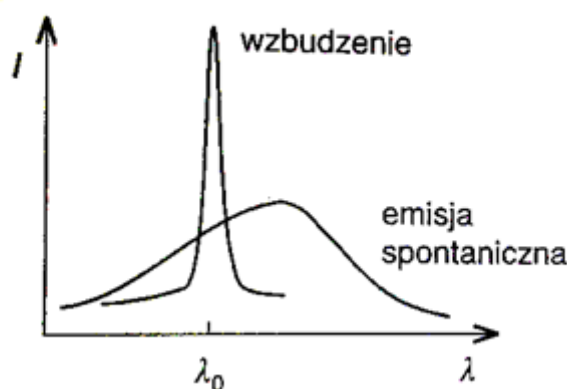
Tym samym przeszliśmy do drugiej części tej pracy, związanej z charakterystyką wiązki laserowej. Można powiedzieć, że laser jest generatorem lub wzmacniaczem fali świetlnej. Lasery mogą wytwarzać zarówno światło widzialne, jak i generować promieniowanie ultrafioletowe lub podczerwone. Różne rodzaje laserów mają różne rozmiary – od laserów półprzewodnikowych, które mogą być mniejsze niż 1mm, do laserów, które wykorzystywane są w eksperymentach z zakresu syntezy jądrowej, które to mogą osiągać rozmiary rzędu 100 metrów. Jednak wszystkie wiązki wytwarzane przez te lasery mają podobne podstawowe właściwości [Ziętek, 2008].

Jedną z podstawowych cech wiązki promieniowania, wytwarzanej przez laser, jest jej bardzo wysoka monochromatyczność. Mówimy, że lasery wytwarzają światło

monochromatyczne, choć w rzeczywistości mają pewną bardzo małą szerokość widmową. Idealnie monochromatyczna fala musiałaby mieć stałą częstotliwość oraz stałą amplitudę. Dlatego idealnie monochromatycznej fali nie da się otrzymać. W idealizowanym modelu zakładamy, że poziom metastabilny ma pewną dokładnie określoną energię. W rzeczywistości jednak charakteryzuje się on średnim czasem życia τ , co powoduje, że energia nie jest dokładnie określona, ale ma ów metastabilny poziom pewien rozrzut energii δE . Dowodzi tego zasada nieoznaczoności w postaci:

$$\tau \cdot \delta E \sim h. \quad (11)$$

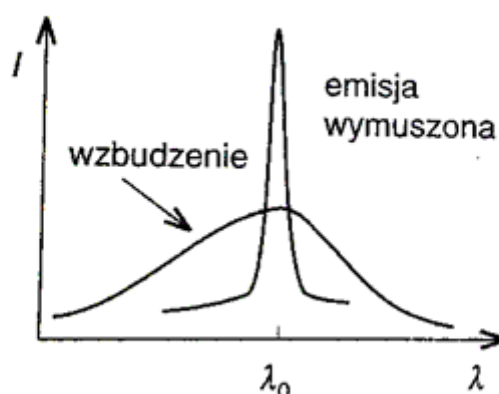
Istnieje zatem pewna naturalna szerokość linii emisyjnych. Emitowane są fotony o częstościach nieznacznie różnych od siebie. Wpływ na poszerzenie linii mają również zderzenia oraz efekt Dopplera. Szerokość widma większości laserów mieści się w przedziale od 1 MHz do 1 GHz. Nawet szerokość rzędu 1 GHz, w przypadku lasera wytwarzającego promieniowanie z zakresu widzialnego, stanowi zaledwie dwumilionową część częstości lasera. Stopień monochromatyczności wiązki laserowej jest zagadnieniem kompleksowym, na który wpływ ma wiele różnych czynników. Pierwszym z nich jest liczba modów podłużnych, powstających w rezonatorze.



Rysunek 39. Emisja spontaniczna

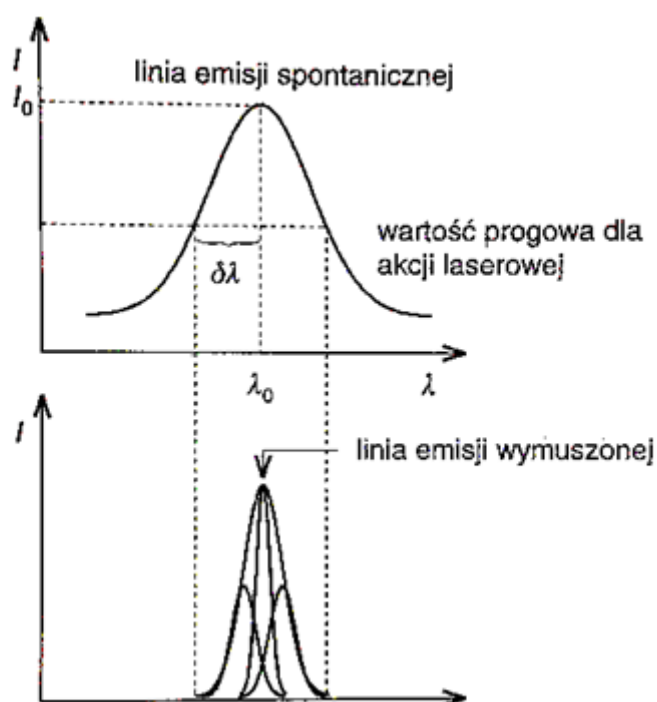
Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Gdy na ośrodek czynny, który znajduje się poza rezonatorem, pada promieniowanie monochromatyczne, to odpowiedzią tego materiału jest fluorescencja. Emitowane przez ośrodek czynny światło jest niemonochromatyczne i rozchodzi się we wszystkich kierunkach. Tą sytuację obrazuje wykres przedstawiony na rysunku 6.

**Rysunek 40. Emisja wymuszona**

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Jeżeli teraz ośrodek czynny zamkniemy w rezonatorze i wzbudzimy go za pomocą promieniowania, wtedy wygenerowane światło jest silnie monochromatyczne. Obrazuje to wykres na rysunku 7. Wynika to z faktu, że wzmocnieniu w rezonatorze ulegają tylko te długości fali λ , które spełniają warunek fali stojącej – wzór (5). Warunek ten spełniony jest dla różnych długości fali. Fala stojąca powstająca wzdłuż osi rezonatora, charakteryzowana przez λ oraz liczbę całkowitą n nosi nazwę modu podłużnego n . Całkowita liczba modów podłużnych zależy od szerokości linii emisji spontanicznej oraz od zakresu widmowego.

**Rysunek 41. Schemat ilustrujący liczbę modów podłużnych**

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Założmy, że akcja laserowa zachodzi na przejściu kwantowym, któremu odpowiada linia emisji spontanicznej o szerokości połówkowej $\delta\lambda$. Wartość progowa, dla której rozpoczyna się akcja laserowa, odpowiada połowie natężenia linii fluorescencyjnej z maksimum λ_0 .

Sytuacja ta przedstawiona została na rysunku 8. Wówczas mody podłużne określone przez największe i najmniejsze n spełniają warunek:

$$n_{max}(\lambda_0 - \delta\lambda) = 2L, \quad (12)$$

$$n_{min}(\lambda_0 + \delta\lambda) = 2L. \quad (13)$$

Stąd przybliżona całkowita liczba modów Δn mieszcząca się w szerokości linii emisji spontanicznej wynosi:

$$\Delta n \cong \frac{4L\delta\lambda}{\lambda_0^2}. \quad (14)$$

Jest to liczba modów generowanych w procesie akcji laserowej. Z równania (14) wynika, że całkowita liczba modów podłużnych zależy od szerokości linii emisji spontanicznej $\delta\lambda$ oraz długości rezonatora L . Im dłuższy rezonator i szersza linia, tym więcej modów podłużnych powstanie w rezonatorze. Oznacza to w praktyce, że światło generowane przez laser staje się coraz mniej monochromatyczne. By uzyskać wiązkę jak najbardziej monochromatyczną musimy mieć jak najmniejszą liczbę modów. Korzystne jest jednak posiadanie większej ilości modów, gdy chcemy mieć promieniowanie w postaci krótkich impulsów o maksymalnym natężeniu. Im krótszy impuls tym trzeba mieć więcej modów.

Do tej pory rozpatrywana była szerokość linii emisji spontanicznej. Teraz zastanówmy się, jakie czynniki powodują rozszerzenie się linii emisji wymuszonej. Z rysunku 8 widać, że całkowita szerokość linii emisji wymuszonej zależna jest od liczby modów podłużnych, dla których zachodzi akcja laserowa. Pojedyncza linia modu ma jednak pewną szerokość, która jest większa niż ta, która wynika z zasady nieoznaczoności. Szerokość ta wiąże się ze stratami energii m. in.: na skutek poszerzania się wiązki, powodowanego dyfrakcją; nagrzewania się rezonatora, w skutek czego może się on rozszerzać, co powoduje zmianę warunku rezonansowego (zmiany te są małe – zmiany L rzędu 10^{-7} m); straty na skutek niejednorodności ośrodka czynnego; straty na zwierciadłach. Te wszystkie straty energii opisuje nam parametr o nazwie dobroć rezonatora Q [Adamczyk, 2000]. Poszerzanie się pojedynczej linii emisji wymuszonej, poza dobrocią rezonatora, zależy jeszcze od dwóch czynników: stopnia inwersji obsadzeń oraz mocy lasera pompującego P . Jednak najważniejszym czynnikiem wpływającym na poszerzanie pojedynczej linii emisji wymuszonej pozostaje dobroć rezonatora. Dobroć układu jest pojęciem często używanym w elektronice oraz w fizyce do opisu układów drgających. Dobroć jest miarą strat energii w układzie. Im mniejsze straty w układzie, tym większa dobroć. Definiuje się ją za pomocą wzoru:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energia zgromadzona w układzie}}{\text{Energia tracona w układzie w ciągu jednego okresu drgań}}. \quad (15)$$

Dobroć ilustruje się na podstawie tłumionego oscylatora harmonicznego. Ostatecznie można otrzymać poszerzenie linii w wielkościach częstości kołowych, zależne od dobroci rezonatora Q w postaci:

$$\Delta\omega = 4\pi \frac{\omega_0}{Q}. \quad (16)$$

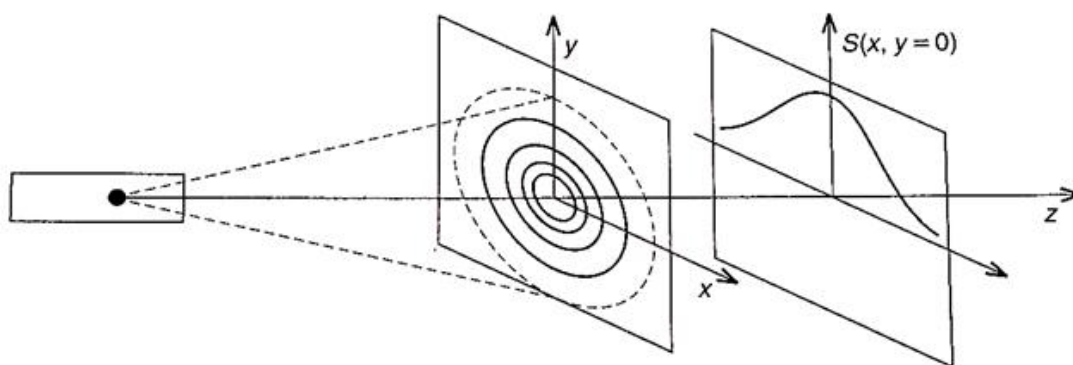
Wynika z tego, że im gorszy rezonator (czyli mniejsza dobroć) tym fala jest mniej monochromatyczna (tym większe jest poszerzenie linii).

Kolejną ważną cechą światła emitowanego przez laser jest bardzo duża równoległość wiązki. Łatwo zauważyć, że światło generowane przez laser tworzy wiązkę biegnącą

niemalże prostoliniowo. Jednakże światło lasera nie jest doskonale równoległym strumieniem światła. Na dużych odległościach wiązka lasera stopniowo się rozszerza. Jest to powodowane dyfrakcją, co można wyjaśnić na gruncie elektromagnetycznej teorii światła lub optyki falowej. Równoległość wiązki ocenia się poprzez jej rozbieżność kątową. Rozbieżność wiązki lasera określa kąt rozbieżności θ , który możemy przedstawić wzorem:

$$\theta = \frac{1,22\lambda}{d}, \quad (17)$$

gdzie d jest szerokością wiązki na wyjściu z lasera (średnicą otworu). Tak duża równoległość wiązki laserowej wynika stąd, że w całym przekroju promieniowania laserowego faza fali świetlnej jest niemalże ustalona. Wysoka jednorodność fazowa nazywana jest spójnością, dlatego można powiedzieć, że jedną z głównych cech charakterystycznych promieniowania laserowego jest jego wysoka spójność. Wiązka laserowa charakteryzuje się nie tylko spójnością przestrzenną, ale również spójnością czasową.



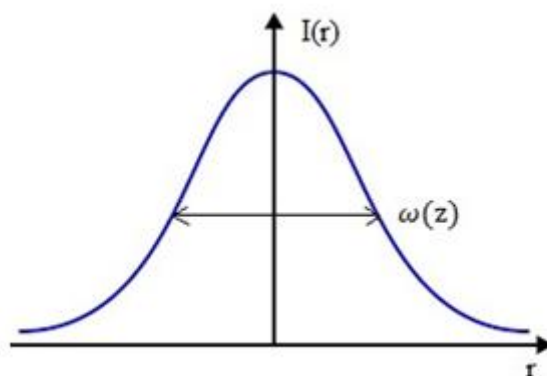
Rysunek 42. Rozkład natężenia wiązki laserowej w kierunku poprzecznym

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej.

Rozważmy teraz nieco bardziej szczegółowo rozkład natężenia w przekroju poprzecznym wiązki laserowej. Do tej pory interesowaliśmy się zagadnieniami związanymi z propagacją promieniowania wzdłuż osi z . Zwróćmy jednak uwagę, że wiązka lasera, jak już wcześniej zostało wspomniane, jest rozbieżna i ma pewien rozkład natężenia wzdłuż osi x oraz y . Zatem jest to rozkład w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku propagacji. Najbardziej typowy rozkład natężenia w kierunku poprzecznym przedstawiono na rysunku 9. Gdy spojrzymy na przekrój poprzeczny, to w modzie standardowym zobaczymy, że natężenie światła maleje do brzegu plamki i nie ma ona ostrej granicy. Jeżeli powiększylibyśmy plamkę przy pomocy kolimatora to zobaczylibyśmy jej skomplikowaną strukturę. Wiązka laserowa ma rozkład gaussowski, który został przedstawiony na rysunku 10. Rozkład gaussowski można przybliżyć przez:

$$I(r) \sim e^{-\frac{r^2}{\omega(z)^2}}, \quad (18)$$

gdzie $\omega(z)$ to miara szerokości tej wiązki. Ze wzoru (18) wynika, że im dalej wzdłuż drogi wiązka się znajduje, tym jest szersza. Uwzględnienie rozkładu natężeń w płaszczyźnie xy powoduje, że na mody wytwarzane w rezonatorze nałożone są inne warunki niż dla fali stojącej.

**Rysunek 43. Rozkład gaussowski**

Źródło: Opracowanie własne w oparciu o commons.wikimedia.org

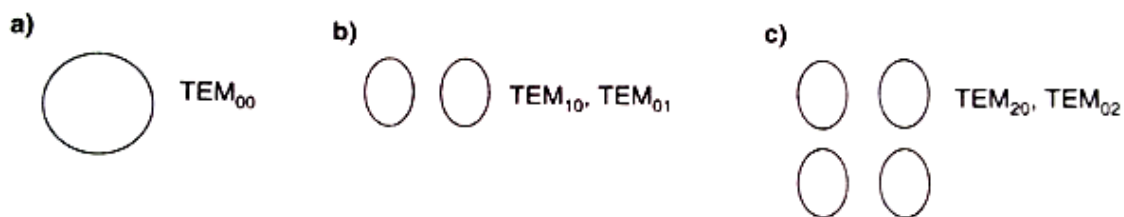
Mody rezonatora należy w tej sytuacji określać poprzez warunek w postaci:

$$\frac{4L}{\lambda} = 2q + (m + n + 1). \quad (19)$$

Warto przypomnieć, że warunek dla podstawowego modu podłużnego miał postać:

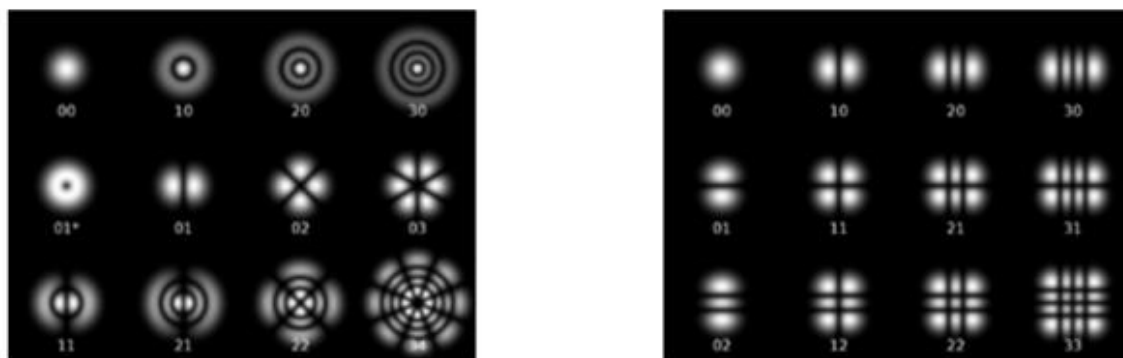
$$\frac{4L}{\lambda} = 2q. \quad (20)$$

Mod jest zatem czystym modem podłużnym jeżeli n oraz m wynoszą 0. Mody charakteryzowane przez liczby m i n nazywane są modami poprzecznymi i oznaczają się symbolem TEM_{mn} (ang. *Transverse Electromagnetic Mode*) [Weik, 2000]. Jeżeli mody mają te same wartości m i n , ale różne wartości q , to są różnymi modami podłużnymi o tym samym rozkładzie natężeń w kierunku poprzecznym. Z kolei mody poprzeczne o różnych wartościach m oraz n różnią się rozkładem natężenia w przekroju poprzecznym. Jeżeli ekran umieścimy prostopadle do kierunku rozchodzenia się wiązki laserowej, to dla modu TEM_{00} zobaczymy okrągłą plamkę o natężeniu malejącym względem środka okręgu.



Rysunek 12. Różne typy rozkładu natężeń w kierunku poprzecznym: a) TEM_{00} , b) TEM_{10} , TEM_{01} , c) TEM_{20} , TEM_{02}

Źródło: Halina Abramczyk, Wstęp do spektroskopii laserowej

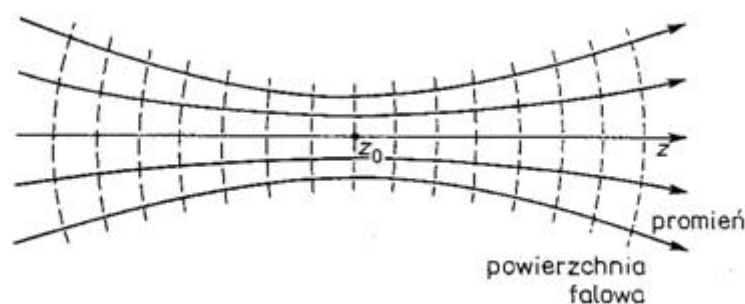


Rysunek 11. Mody poprzeczne lasera o symetrii cylindrycznej (po lewej) oraz lasera wyposażonego w elementy polaryzujące, takie jak np. okienka Brewstera (po prawej)

Źródło: [http://www.mif.pg.gda.pl/kfamo/LM/FT/TL03-Charakterystyka wiązki laserowej \(01-09\).pdf](http://www.mif.pg.gda.pl/kfamo/LM/FT/TL03-Charakterystyka wiązki laserowej (01-09).pdf)

Dla modu TEM_{10} oraz TEM_{01} na ekranie powstaną dwie plamki, zaś dla modu TEM_{20} i TEM_{02} otrzymamy cztery plamki. Obrazy na ekranie dla powyższych modów zostały przedstawione na rysunku 12. Następne mody mają coraz bardziej skomplikowane kształty. Parę przykładów obrazów różnych modów zostało przedstawionych na rysunku 11. Natężenie modu TEM_{00} ma rozkład gaussowski i w jego przypadku na ekranie obserwujemy okrągłą plamkę o natężeniu malejącym w kierunku zewnętrznym w sposób opisany przez funkcję Gaussa. Dla wyższych modów otrzymujemy w rozkładzie więcej niż jedną plamkę i efekt ten jest z reguły niepożądany. Najprostszą metodą, by wydzielić TEM_{00} i usunąć wyższe mody jest diafragmowanie wiązki laserowej. Innymi słowy by pozbyć się wyższych modów stosuje się odpowiednie przesłony.

Rozważmy dokładnie podstawowy mod generowany przez laser w postaci wiązki gaussowskiej TEM_{00} . Na rysunku 13 przedstawiono jak rozchodzą się promienie świetlne oraz powierzchnie falowe w wiązce gaussowskiej.



Rysunek 44. Promieniowanie świetlne (—) i powierzchnie falowe(---) w wiązce gaussowskiej

Źródło: Koichi Shimoda, Wstęp do fizyki laserów

Po przeanalizowaniu tej wiązki można wyprowadzić pewne zależności pomiędzy wielkościami opisującymi to promieniowanie. Zależności te wyrażają się wzorami:

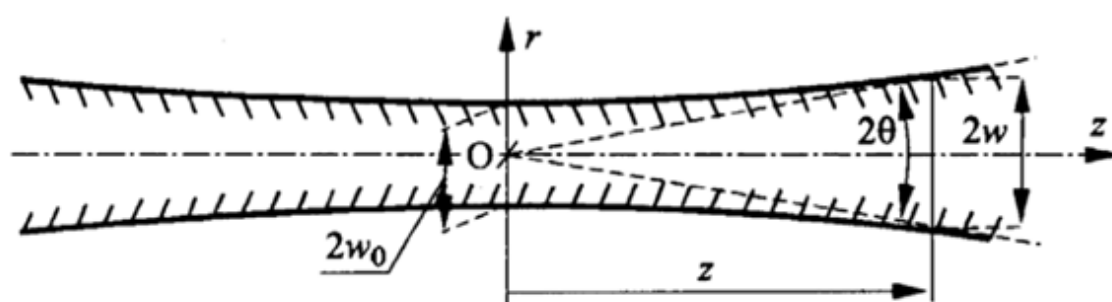
$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w} \right)^2 e^{-2 \left(\frac{r}{w} \right)^2}, \quad (21)$$

$$w = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{2z}{D}\right)^2}, \quad (22)$$

$$D = kw_0^2 = 2\pi \frac{w_0^2}{\lambda}, \quad (23)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (24)$$

gdzie I_0 jest intensywnością wiązki w punkcie $r=0$ oraz $z=0$, $2w_0$ to średnica przewężenia wiązki (przewężenie wiązki to przekrój o najmniejszej średnicy – dla $z=0$), $2w$ to średnica wiązki w danej płaszczyźnie ($z=\text{const}$), zaś wielkość D nazywana jest parametrem konfokalnym. Graficzną interpretację tych wielkości przedstawiono na rysunku 14. Rysunek ten obrazuje nam jak wygląda taka wiązka, która jest generowana przez laser.



Rysunek 45. Wygląd wiązki generowanej przez laser wraz z geometryczną interpretacją pewnych wielkości charakterystycznych dla wiązki gaussowskiej

Źródło: [http://www.mif.pg.gda.pl/kfamo/LM/FT/TL03-Charakterystyka wiązki laserowej \(01-09\).pdf](http://www.mif.pg.gda.pl/kfamo/LM/FT/TL03-Charakterystyka_wiazki_laserowej_(01-09).pdf)

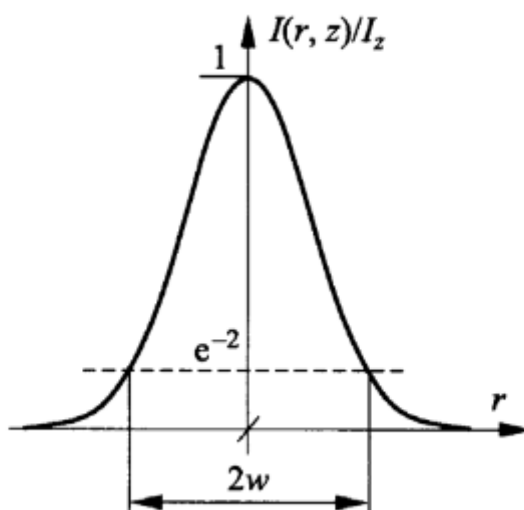
Te dwie linie proste przerywane na rysunku 14 to asymptoty wiązki dla dużych z . θ to z kolei połowa kąta rozwartości wiązki. Jeżeli teraz rozważymy szerokość wiązki w przy bardzo dużych wartościach z , to otrzymujemy wzór na szerokość wiązki na dużej odległości z w postaci:

$$w \approx \frac{2z}{kw_0}. \quad (25)$$

Oznacza to, że szerokość wiązki rośnie proporcjonalnie do z . To z kolei oznacza, że brzeg wiązki staje się linią prostą. Innymi słowy wiązka laserowa jest w postaci stożka. Rozbieżność wiązki może być różna. Określa się ją za pomocą kąta rozbieżności wiązki θ . Wielkość $\tan \theta$ to współczynnik kierunkowy prostej, można go wyrazić wzorem:

$$\tan \theta = \frac{w}{z} = \frac{2}{kw_0} = \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (26)$$

Widać zatem, że im węższe jest okienko – wyjście z lasera, tym większa jest rozbieżność wiązki. Należy jednak pamiętać, że kąty rozwarcia, o których mowa, są bardzo małe. Długości fal są rzędu 10^{-7} m, zaś okienko jest o wiele rzędów wielkości większe, zatem wiązka bardzo wolno się rozszerza (rozbiega). Omówione powyżej zależności dotyczyły jedynie modu podstawowego TEM_{00} . Można też omawiać inne mody poprzeczne – wyższe niż mod podstawowy.



Rysunek 46. Wiązka gaussowska, czym jest średnica wiązki

Źródło: [http://www.mif.pg.gda.pl/kfamo/LM/FT/TL03-Charakterystyka_wiazki_laserowej_\(01-09\).pdf](http://www.mif.pg.gda.pl/kfamo/LM/FT/TL03-Charakterystyka_wiazki_laserowej_(01-09).pdf)

Jedną z cech wiązki laserowej jest jej średnica. W przypadku fali gaussowskiej, korzystając z wyrażenia (21) można zauważyć, że średnica wiązki ($2w$) jest odległością mierzoną wzdłuż średnicy przekroju poprzecznego pomiędzy punktami, w których intensywność wiązki jest e^2 razy mniejsza od intensywności w centrum przekroju. Obrazuje to wykres na rysunku 15. Dla laserów, które emitują promieniowanie odmienne od gaussowskiego, określa się z reguły średnicę wiązki jako średnicę okręgu, w którym mieści się określony procent całkowitej mocy lub energii. Wówczas średnicę takiej wiązki zapisujemy jako $2w_u$, co jest odczytywane jako średnica okręgu zawierającego $u\%$ całkowitej mocy wiązki.

Dla wiązek laserowych określa się również pewien parametr M^2 . Określa on jakość wiązki laserowej. Za miarę jakości wiązki laserowej można przyjąć stopień, w jakim ta wiązka odbiega od niezmiennika wiązki gaussowskiej. Niezmiennik ten opisuje wzór

$$2w_0 \cdot 2\theta = \frac{4}{\pi} \lambda, \quad (27)$$

gdzie 2θ określa rozbieżność wiązki laserowej. Wówczas stopień odstępstwa wiązki od niezmiennika wiązki gaussowskiej opisuje parametr M^2 , który dany jest wyrażeniem:

$$M^2 = \frac{2w_0 \cdot 2\theta}{\frac{4}{\pi} \lambda}. \quad (28)$$

Tutaj $2w_0$ oraz 2θ są wartościami wyznaczonymi dla danego lasera, którego wiązkę opisujemy. Gdybyśmy przyrównali wzory (27) oraz (28), to okazuje się, że dla wiązki gaussowskiej wartość parametru M^2 wynosi 1. Im większa jest wartość parametru M^2 , tym słabsza jest jakość wiązki. Wartość parametru M^2 podawana jest często w katalogach firm produkujących lasery.

Kolejną ważną cechą charakteryzującą wiązki laserowe jest gęstość energii. Generalnie sprawność lasera nie jest zbyt wysoka. Moc wyjściowa zwykłego lasera z reguły nie przekracza nawet 0,1% mocy zasilania. W najbardziej wydajnych laserach nie osiąga

nawet 40%. Moc wyjściowa dużych laserów wynosi zaledwie 10-100W, czyli ich moc jest tego samego rzędu co moc świetłówki. Ponieważ jednak światło lasera ma dobrą równoległość, to można je zogniskować za pomocą krótkoogniskowej soczewki w obszarze nie przekraczającym kilku długości fali. W efekcie otrzymujemy bardzo duże gęstości mocy w ognisku. Zogniskowanie mocy 100W w obszarze o powierzchni $10\ \mu\text{m}^2$ daje gęstość mocy $10\ \text{TW}/\text{m}^2$. To pozwala nam na wytwarzanie bardzo silnych pól elektrycznych. Wiązka zogniskowana o gęstości mocy $10\ \text{TW}/\text{m}^2$ pozwala na wytworzenie pola elektrycznego rzędu $6 \cdot 10^7\ \text{V}/\text{m}$. Oprócz tego duża gęstość mocy wiązki laserowej pozwala na uzyskiwanie dużej koncentracji fotonów. Dzięki temu, jeżeli zogniskujemy promieniowanie laserowe na materii, często kilka fotonów oddziałuje jednocześnie z jednym atomem.

Promieniowanie laserowe charakteryzuje również luminacja. Wiązka laserowa posiada wysoki stopień monochromatyczności. Energia świetlna skupiona jest zatem w bardzo wąskim przedziale widmowym. To powoduje, że nawet pomimo niewielkiej bezwzględnej wartości mocy wyjściowej lasera, jego jaskrawość jest duża. Możemy określić temperaturę luminacyjną wiązki laserowej T_B , która dana jest wzorem:

$$T_B = \frac{P}{k_B \delta\nu}, \quad (29)$$

gdzie P jest mocą promieniowania laserowego, $\delta\nu$ jest jego szerokością widmową, zaś k_B jest stałą Boltzmanna. Przykładowo, gdy przyjmiemy, że moc wiązki wynosi $P=1\text{mW}$, a szerokość widmowa $\delta\nu = 1\ \text{Hz}$, to otrzymamy bardzo wysoką temperaturę luminacyjną rzędu $10^{20}\ \text{K}$. Nawet w przypadku, gdy weźmiemy większą szerokość widmową, np. $\delta\nu = 1\ \text{MHz}$ dla większej mocy $P=10\text{W}$, to temperatura $T_B = 10^{17}\ \text{K}$. Dla obu przypadków otrzymaliśmy temperaturę luminacyjną o wiele rzędów wielkości większą niż temperatura luminacyjna Słońca czy lamp żarowych, dla których osiąga ona rząd wielkości $10^4\ \text{K}$.

Omawiając lasery i charakteryzując generowane przez nie wiązki nie da się nie wspomnieć o ultrakrótkich impulsach. Promieniowanie laserowe może mieć niemalże stałą amplitudę oraz fazę, ale można je również modulować z bardzo dużą częstością. Często osiągalna jest modulacja częstości (FM) oraz modulacja amplitudy (AM) do częstości mikrofalowych, a to oznacza, że można uzyskiwać impulsy krótsze niż $1\ \text{ns}$. W zwykłej elektronice czas trwania impulsu lub czas odpowiedzi ograniczone są do czasu rzędu $1\ \text{ns}$. Z drugiej strony można generować krótsze impulsy laserowe o czasie trwania nawet rzędu kilkudziesięciu femtosekund, co umożliwia pomiary w czasie poniżej $0,1\ \text{ps}$ (warto zauważyć, że są to dane z roku 1993) [Abramczyk, 2000]. Obecnie czas trwania pojedynczego impulsu liczy się w attosekundach. Moc szczytowa lasera generującego impulsy jest znacznie większa niż moc wyjściowa lasera o pracy ciągłej. Dla dużych laserów impulsowych przekracza ona nawet $1\ \text{GW}$. Jeżeli taki impuls zostanie wzmocniony za pomocą wzmacniaczy laserowych, moc szczytowa może osiągnąć nawet $1\ \text{TW}$. Jeżeli zogniskowalibyśmy impuls o tak dużej mocy, to otrzymalibyśmy bardzo dużą gęstość energii zarówno w przestrzeni jak i czasie. Z tym, że energia świetlna jest tym bardziej rozproszona widmowo, im bardziej skupiona jest w czasie.

4. Podsumowanie

Podsumowując, wytwarzanie światła laserowego oparte jest na emisji wymuszonej oraz rezonansie optycznym. Aby powstała możliwość zajęcia akcji laserowej najważniejszym

warunkiem jest osiągnięcie inwersji obsadzeń, czyli sytuacji, w której zjawisko emisji wymuszonej przeważa nad zjawiskiem absorpcji wymuszonej. Uzyskuje się ją dzięki zastosowaniu ośrodka czynnego w postaci materiału, posiadającego poziom metastabilny. Dzięki temu możliwe jest wygenerowanie wiązki laserowej w kierunku zgodnym z osią rezonatora optycznego.

Promieniowanie laserowe wykazuje szereg ciekawych właściwości. Przede wszystkim jest niemalże monochromatyczne oraz cechuje się wysoką spójnością, zarówno czasową jak i przestrzenną. Oprócz tego światło laserowe charakteryzuje się bardzo małymi kątami rozbieżności wiązek, bardzo dużą gęstością energii oraz wysoką temperaturą luminacji. Wiązka generowana przez laser określana jest również przez wiele innych wielkości takich jak chociażby jej średnica, czy parametr M^2 określający jakość wiązki światła laserowego. Te niezwykle właściwości wiązki laserowej otwierają szereg możliwości wykorzystywania laserów w przemyśle oraz w innych dziedzinach wykorzystujących nowe technologie.

Bibliografia

1. Abramczyk, H. (2000). Wstęp do spektroskopii laserowej. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa.
2. Einstein, A. (1916). Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 18, 318–323.
3. Einstein, A (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung. Physikalische Zeitschrift, 18, 121–128.
4. Fain, B.; Milonni, P. W. (1987). Classical stimulated emission. Journal of the Optical Society of America B, 4, 78.
5. Gould, G. R. (1959). The LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. W Franken, P.A.; Sands R.H. (eds.). The Ann Arbor Conference on Optical Pumping, the University of Michigan, 15-18.06.1959, str. 128.
6. Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. (1980). Statistical Physics. Course of Theoretical Physics Volume 5 (3 ed.). Pergamon Press, Oxford.
7. Siegman, A. E. (1986). Lasers. University Science Books, Sausalito, California.
8. Taylor, N. (2000). Laser: The Inventor, The Nobel Laureate, and The Thirty-Year Patent War. Simon & Schuster
9. Weik, M. H. (2000). Transverse electromagnetic mode. W: Computer Science and Communications Dictionary. Springer, Boston, MA.
10. Ziętek, B (2008). Lasery. Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń.

26. PROCESY FILTRACYJNE W ODWANIANIU OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Anna Tucholka-Sroka, Mariusz Kowalczyk

Politechnika Częstochowska

Wydział Infrastruktury i Środowiska

ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

Email: 28688tucholka@wp.pl

Streszczenie W artykule skupiono się na roli kondycjonowania osadów ściekowych w procesie filtracji. Filtracja osadów powoduje zmianę ich parametrów fizykochemicznych co przekłada się na ich podatność na kolejne etapy oczyszczania. Badania laboratoryjne dotyczyły wpływu dodatków substancji mineralnych na parametry filtracji osadów ze szczególnym uwzględnieniem zmian oporów hydraulicznych wpływających na wydajność i dynamikę samego procesu filtracji. Ze względów praktycznych pożądane jest utrzymywanie wysokiej wydajności procesu filtracji. Wybrane wyniki badań interakcji między dodatkami mineralnymi a dynamiką filtracji zostały przedstawione w artykule

Słowa kluczowe: procesy filtracyjne, osady ściekowe, kondycjonowanie osadów

1. Wstęp

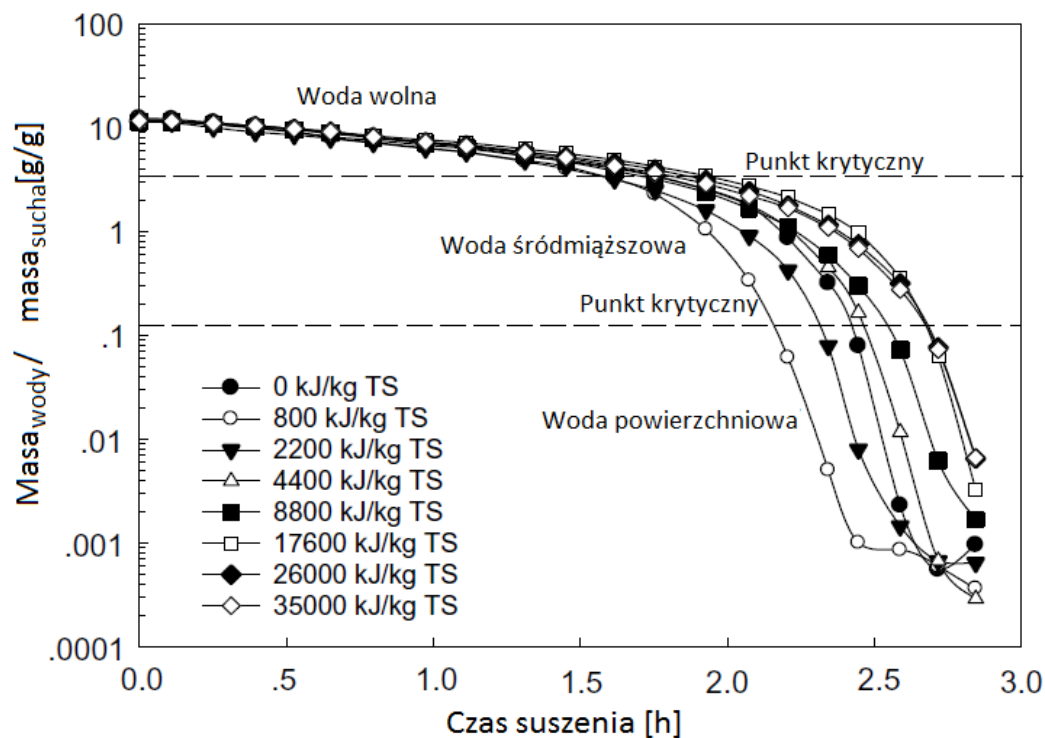
Charakterystyka osadów ściekowych jest ściśle uwarunkowana składem chemicznym ich suchej masy, zawartością substancji mineralnych i organicznych oraz stopniem uwodnienia osadów. Parametry te decydują o możliwości przyszłego wykorzystania osadów np. w energetyce lub rekultywacji gleb. Stałe cząsteczki osadów ściekowych mają zdolność do tworzenia kłaczkowatych struktur przestrzennych zdolnych do wiązania wody wewnątrz struktur. Usunięcie nadmiaru wody jest kluczowe w dalszym wykorzystaniu osadów. Na podatność osadów na odwadnianie wpływają rozmiar, kształt oraz koncentracja stałych cząstek. Jednocześnie należy tutaj zaznaczyć, że kłaczkowate struktury są nietrwałe, ale między ich strukturą a oddziaływaniem hydraulicznym występuje zależność. [15] W celu poprawy efektywności procesu odwadniania osadów z wody niezwiązanej chemicznie stosuje się różnego rodzaju metody mające na celu rozbicie struktury kłaczków. Jedną metodą jest kondycjonowanie osadów poprzez dodatek niereaktywnych substancji wpływających na poprawę usuwania wody z osadów [1].

2. Materiał i metody

Wodę występującą w osadach ściekowych można podzielić na 4 kategorie:

- Wodę wolną, niezwiązaną z żadnymi cząstkami stałymi osadów.
- Wodę śródmiaższową zlokalizowaną w szczelinach struktur przestrzennych kłaczków lub struktur utworzonych przez mikroorganizmy.
- Wodę powierzchniową utrzymywaną na powierzchni cząstek stałych na drodze adsorpcji lub przyczepności.
- Wodę związaną chemicznie [2], [3].

Trzy pierwsze kategorie wody mogą być usunięte z osadów poprzez proces suszenia w wysokiej temperaturze. Dostępna literatura pozwala na wyróżnienie 3 etapów odwadniania osadów w których po kolei usuwane są poszczególne typy wody. Krzywa przedstawiona na rysunku 2.1 obrazuje 3 godzinny proces suszenia osadów ściekowych przy zastosowaniu różnych dawek energii na kg osadów ściekowych.



Rysunek 2.1. Krzywa przebiegu procesu suszenia osadów ściekowych w zależności od dawki dostarczonej energii [wg 1]

Krzywe suszenia wskazują, że woda wolna stanowi największy procentowy odsetek całkowitej wody usuwanej z osadów ściekowych. Bez względu na dawkę energii przeznaczoną na jej usunięcie, ponad połowa czasu procesu przeznaczona jest na jej usunięcie. Jednocześnie ilość dostarczonej energii nie miała znaczącego wpływu na dynamikę usuwania wody z osadów. W przypadku wody śródmiaższowej jej najszybsze usunięcie nastąpiło przy poziomie energii 800 kJ/kg osadów. Wyższe dawki energii przełożyły się na wydłużenie tego procesu. Dla dawki energii 800 kJ/kg osadów wystąpił również specyficzny spadek efektywności usuwania wody powierzchniowej po około 2,5h procesu. Tak wyraźny spadek nie wystąpił dla żadnych innych dawek dostarczonej energii. Najwyższy stopień odwodnienia osadów po 3h procesu odnotowano dla dawek energii 800 oraz 4400 kJ/kg osadów. Może być to tłumaczone rozbijaniem kłaczków na mniejsze struktury co zwiększało ich powierzchnię adsorpcyjną. Wg innych źródeł podobny efekt zachodzi w przypadku kondycjonowania osadów polimerami [1], [5].

Osady ściekowe to specyficzny odpad powstający w wyniku procesów oczyszczania ścieków, który z uwagi na swoje właściwości wymaga odpowiedniego zagospodarowania. Osady ściekowe to atrakcyjne paliwo alternatywne, które można wykorzystać do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Dotychczas surowiec ten był marnotrawiony, jednakże sytuacja

ta od 01.01.2016 r. uległa zmianie w związku z narzuconym rozporządzeniem Unii Europejskiej. W efekcie tychże przepisów zaistniał obowiązek najbardziej efektywnego wykorzystania osadów, bez ich składowania. Dlatego osady ściekowe i ich szerokie wykorzystanie uznałam za temat przyszłościowy, którym chciałabym się dogłębnie zająć. Przyczyniając się tym samym do poprawy wydajności gospodarki w zakresie wykorzystania dostępnych zasobów [6].

Przyczyniło się to do przeprowadzenia badań pod kątem wpływu ściśliwości osadów ściekowych jako parametru hamującego procesy filtracyjne. Efektem badań ma być wyznaczenie przedziału wartości współczynnika ściśliwości, przy którym intensywność odprowadzania cieczy osadowej będzie największa oraz stworzenie modelu z matematycznym opisem [7].

Dodatkowo o konieczności prowadzenia badań zdecydował stały wzrost ilości osadów ściekowych powstających w Polsce w ciągu ostatnich lat, co obrazuje tabela 1.

Tabela 1. Ilości osadów ściekowych wytworzone w Polsce w latach 2003-2015 w tonach suchej masy [4]

Nazwa	Ogółem												
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]	[t]
POLSKA	446 537	476 054	486 142	501 342	533 370	567 315	563 115	526 723	519 190	533 338	540 292	555 982	568 017
Region centralny	78 954	86 454	93 168	97 699	105 620	105 658	109 016	101 836	99 276	120 025	122 678	127 514	125 562
Region południowy	82 326	82 967	84 182	91 365	103 501	112 934	113 012	101 117	106 063	104 215	104 580	109 611	112 903
Region wschodni	65 490	67 840	65 928	68 136	72 835	80 243	81 248	79 309	79 280	76 886	77 008	76 777	75 128
Region północno-zachodni	84 775	87 418	99 260	102 397	104 502	119 096	113 575	106 514	100 599	105 473	102 231	106 673	105 771
Region południowo-zachodni	54 019	56 537	55 230	55 254	57 477	56 245	53 585	50 778	50 124	49 291	53 409	55 349	68 151
Region północny	80 973	94 838	88 374	86 491	89 435	93 139	92 679	87 169	83 848	77 448	80 386	80 058	80 502

3. Wyniki i dyskusja

W badaniach wykorzystano osady ściekowe wstępne, nadmierne i przefermentowane pochodzące z komunalnej oczyszczalni ścieków „Warta” S.A znajdującej się w Częstochowie przy ulicy Srebrnej. Surowe osady ściekowe posiadały właściwości fizyczno-chemiczne opisane w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizyko-chemiczne osadów surowych wykorzystywanych w badaniach [opracowanie własne]

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Uwodnienie osadów surowych	%	97,4
zawartość substancji mineralnych	%	41,0
zawartość substancji organicznych	%	59,0
ph	-	7,4

Podjęte badania miały na celu wykazać wpływ zmiany współczynnika ściśliwości osadów ściekowych kondycjonowanych polielektrolitami i substancjami mineralnymi

(cement, gips, zeolity, popiół) na efektywność ich odwadniania w procesie filtracji ciśnieniowej.

3.1 Metodyka i przebieg badań laboratoryjnych.

W trakcie badań laboratoryjnych osady zostały poddane analizie fizykochemicznej obejmującej określenie:

- suchej masy osadów,
- zawartości substancji mineralnych i organicznych,
- uwodnienia.

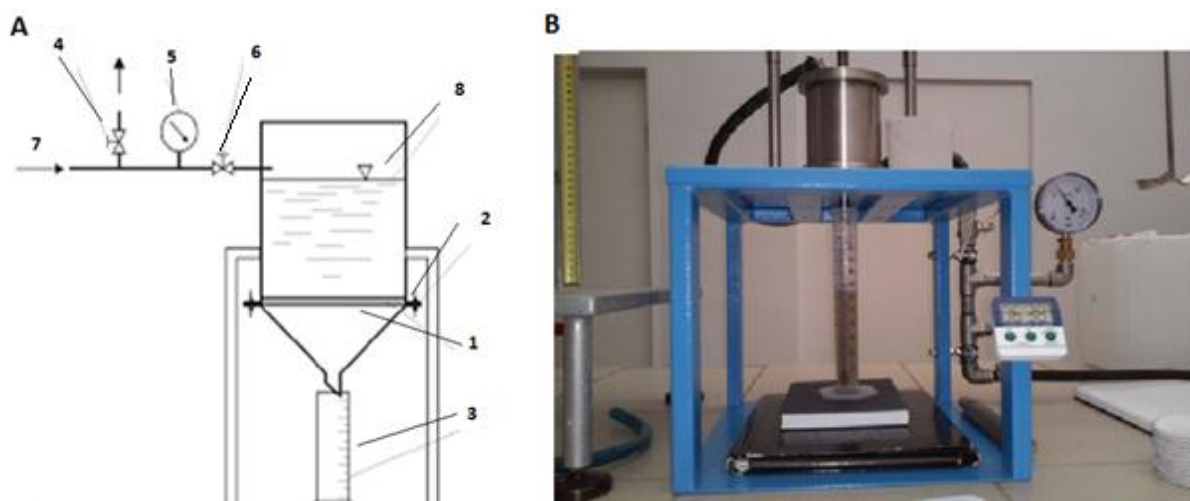
Zbadano również wpływ kondycjonowania polielektrolitami [8] oraz dodawania substancji mineralnych tj. cementu, gipsu, zeolitów i popiołu na odwadnianie osadów w procesie filtracji ciśnieniowej przy zmiennym ciśnieniu w następujących kombinacjach:

- osad surowy
- osad + cement
- osad + gips
- osad + popiół
- osad + zeolity
- osad + polielektrolity
- osad + polielektrolity + substancje mineralne

Przed rozpoczęciem kondycjonowania określono:

- dawki substancji mineralnych tj. cementu, gipsu i popiołu oraz polielektrolitów organicznych: SuperFloc c496(polielektrolit 1) w dawce 9ml (d1) i 12ml (d2); organiczny PRAESTOL 863BC (Polielektroli 2) w identycznych dawkach.
- parametry procesu filtracji ciśnieniowej - zmienne ciśnienie, rodzaj tkaniny filtracyjnej oraz objętości osadów poddanych filtracji [9].

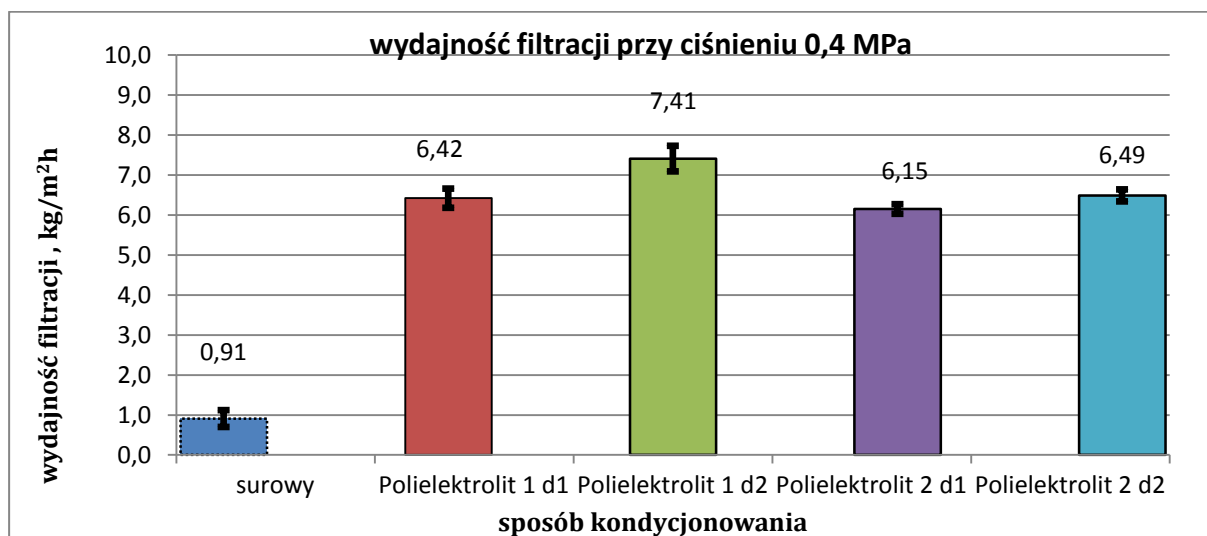
Filtrację ciśnieniową przeprowadzono na urządzeniu do laboratoryjnej filtracji ciśnieniowej. Urządzenie to składa się z trzech filtra ciśnieniowego, butli ze sprężonym powietrzem, zaworu regulującego odcinającego dopływ powietrza, cylindrów miarowych, w których gromadzi się przesącz, tkaniny filtracyjnej umieszczonej wewnątrz filtra, manometru oraz stopera. [12] Cylindrem miarowym odmierzano określona ilość osadów i wlewano do naczynia ciśnieniowego filtra na umieszczoną w nim wcześniej tkaninę filtracyjną. Następnie otwierano zawór odcinający powietrze do filtra. Rozpoczęło to proces filtracji ciśnieniowej. Odnotowano objętość filtratu gromadzącego się w cylindrze miarowym w określonych odstępach czasu. Badanie prowadzono się do momentu pojawienia się charakterystycznych baniek powietrza z równoczesnym spadkiem ciśnienia obserwowanym na manometrze. W tym momencie odcięto dopływ powietrza do filtra. Po rozkręceniu filtra, tkaninę filtracyjną wyjęto z plackiem osadów i umieszczono w zważonej wcześniej na laboratoryjnej wadze i opisanej parownicze. Parownicza wraz z zawartością została zważona, a następnie umieszczona w suszarce w temperaturze 105 °C w celu wysuszenia i następnie wyznaczenia parametrów odwadniania [10], [11].



Rysunek 3.1. Stanowisko do ciśnieniowego odwadniania osadów. A: 1 – tkanina filtracyjna, 2 – kołnierz, 3 – cylinder miarowy, 4 – zawór regulujący, 5 – manometr, 6 – zawór odcinający, 7 – odprowadzenie powietrza ze sprężarki, 8 – poziom osadów w naczyniu ciśnieniowym; B: widok ogólny [opracowanie własne]

3.2. Wyniki i analiza badań laboratoryjnych

Na potrzeby eksperymentu wykonano kilkanaście serii pomiarowych zarówno dla osadów surowych jak i kondycjonowanych w opisanych wcześniej kombinacjach:



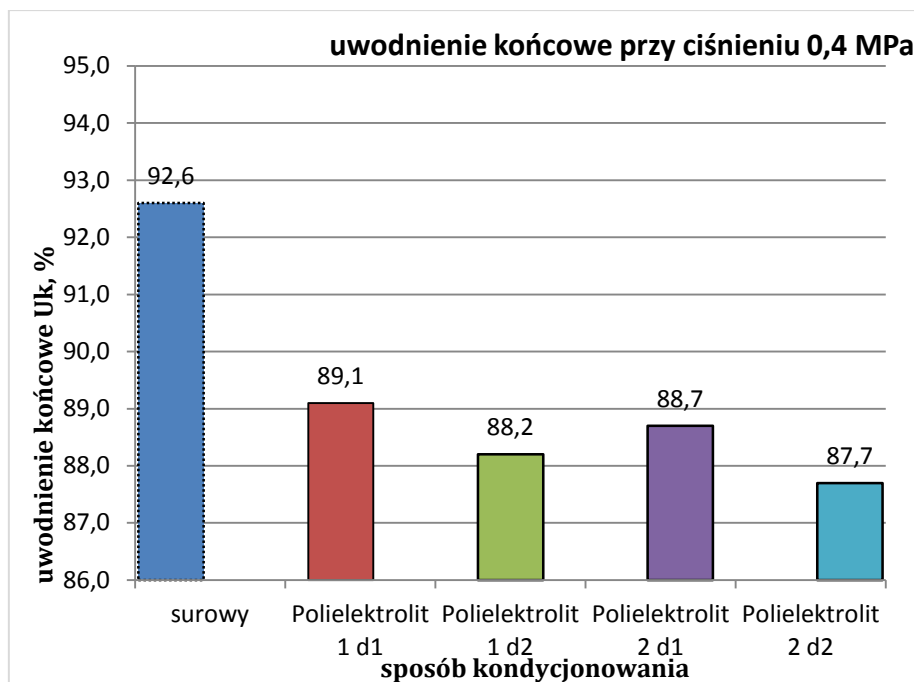
Rysunek 3.2. Pierwsza seria pomiarowa – wydajność filtracji [opracowanie własne]

W skład pierwszej serii pomiarowej wchodziły następujące próbki:

- Osad surowy o uwodnieniu końcowym 92,6%
- Osad + 9ml polielektrolitu c496
- Osad + 12 ml polielektrolitu c496
- Osad + 9ml polielektrolitu 863BC
- Osad + 12 ml polielektrolitu 863BC

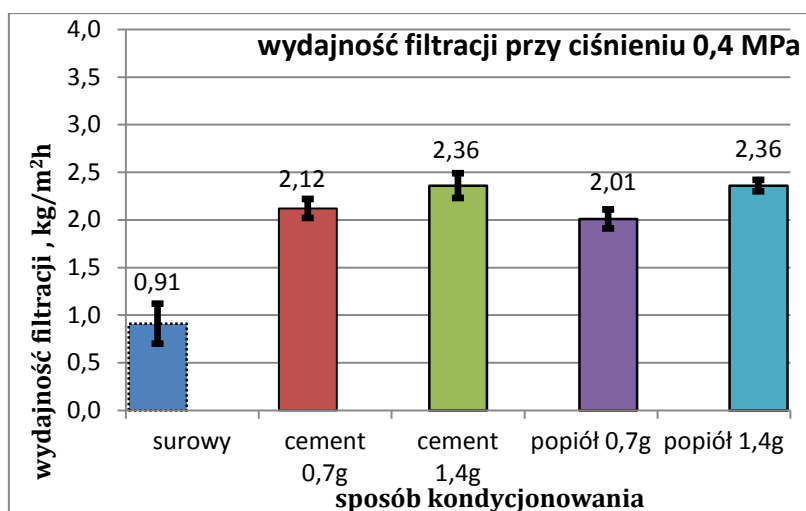
Dodatek polielektrolitów znacząco wpłynął w tym na wydajność filtracji prowadzonej przy ciśnieniu 0,4 MPa. Polielektrolit c496 wykazał większy wpływ na efektywność filtracji

niż polielektrolit 863BC. W obu wypadkach większa dawka Polielektrolitu wpływała wyraźniej na poprawę wydajności filtracji. [11], [13]



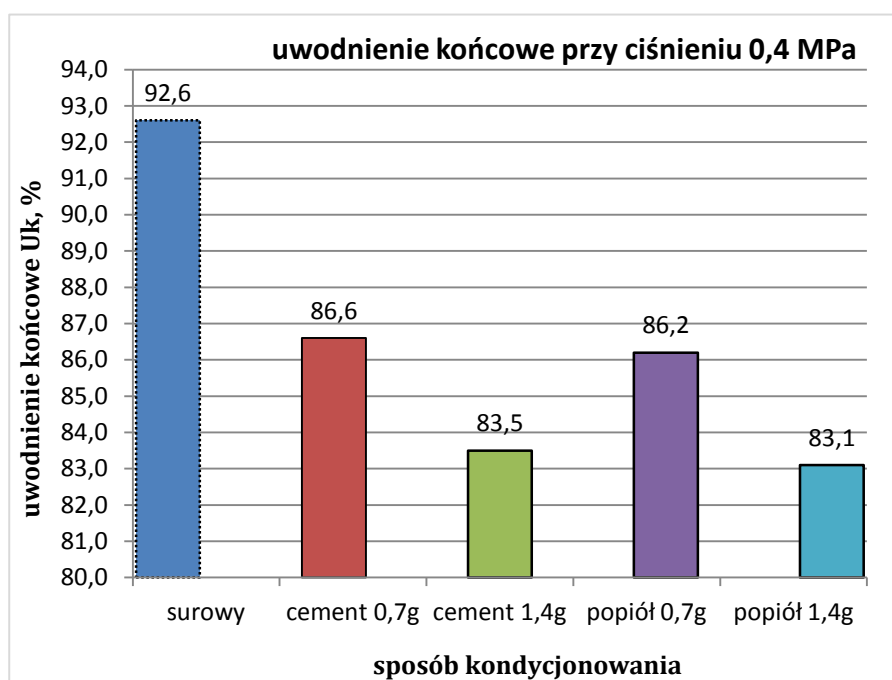
Rysunek 3.3. Pierwsza seria pomiarowa – uwodnienie końcowe [opracowanie własne]

W przypadku osadów surowych uwodnienie końcowe po procesie filtracyjnym wynosiło 92,6 % co świadczy o niewielkiej utracie wody w porównaniu do osadów pierwotnych. W przypadku dodania polielektrolitów uwodnienie osadów było na wyraźnie niższym poziomie. W przypadku zastosowania obu polielektrolitów spadki były porównywalne dla konkretnej dawki. Polielektrolit 863BC osiągnął nieznacznie wyższą skuteczność – o około 0,5 punktu procentowego. Identyczne rozbieżności zaobserwowano przy zwiększeniu dawki polielektrolitów. Zwiększenie dawki spowodowało spadek uwodnienia o około 1 punkt procentowy dla obu elektrolitów. Na podstawie badań można stwierdzić minimalnie większą skuteczność Polielektrolitu 863BC, należy jednak zaznaczyć, że skuteczność ta dotyczy ściśle określonych warunków zachowanych w eksperymencie i w przypadku zmiany składu ilościowo-jakościowego osadów surowych lub też temperatury procesu może ulec zmianie. [14]



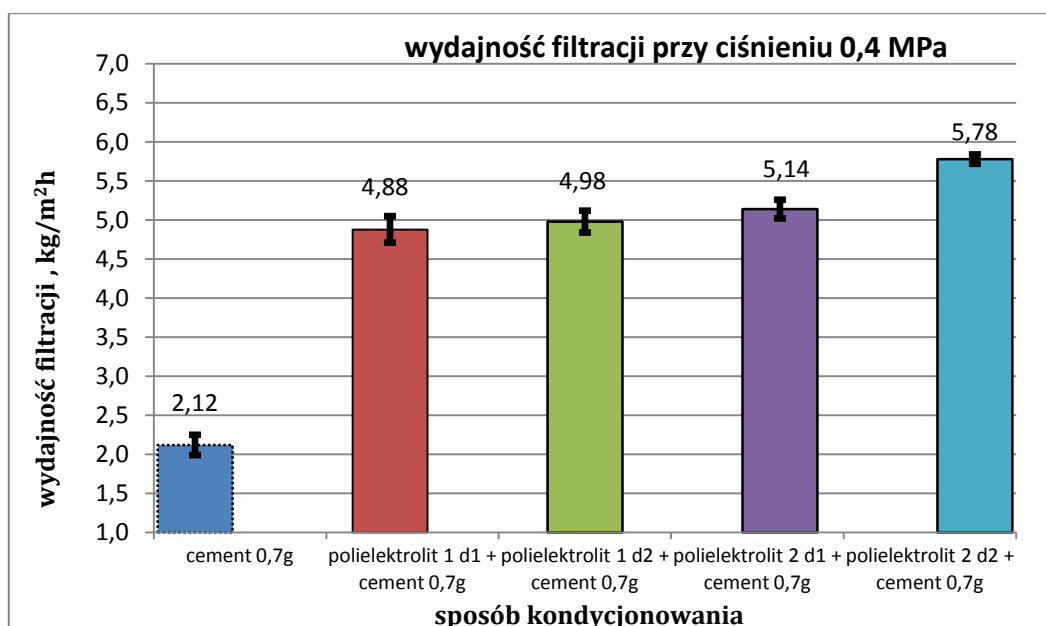
Rysunek 3.4. Druga seria pomiarowa- wydajność filtracji [opracowanie własne]

Druga seria opierała się na dodatku do osadu surowego dodatkowych cząstek stałych w postaci 0,7g cementu lub popiołu oraz dawki 1,4g identycznych komponentów. W przypadku osadu surowego dodatek cząstek stałych poprawił efektywność filtracji o ponad 100%. W przypadku dawki 0,7g materiału osiągnięto nieznacznie wyższą (o 0,11 punktu procentowego) dla cementu. W przypadku podwojenia dawki osiągnięto wzrost wydajności filtracji do poziomu 2,36kg/m²h dla obu materiałów.



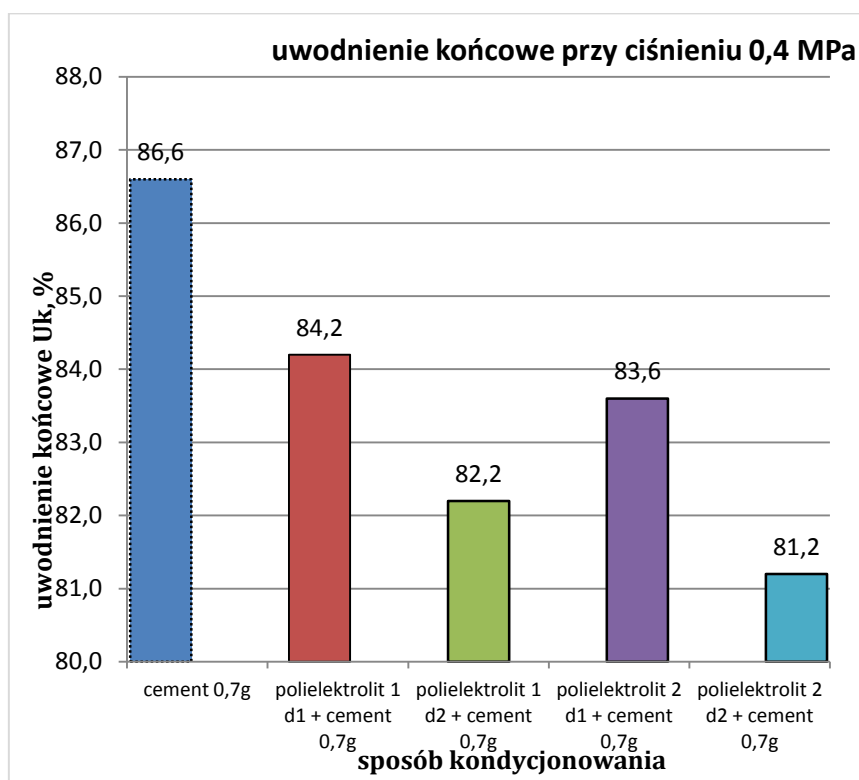
Rysunek 3.5. Druga seria pomiarowa- uwodnienie końcowe [opracowanie własne]

Dodatek cząstek stałych do osadów surowych przełożył się na spadek uwodnienia końcowego o około 6 punktów procentowych dla dawki 0,7g oraz około 9 punktów dla dawki 1,4g. Dodatek popiołu spowodował nieznacznie większy spadek uwodnienia osadów, jednak wyniki są bardzo zbliżone w przypadku warunków laboratoryjnych.



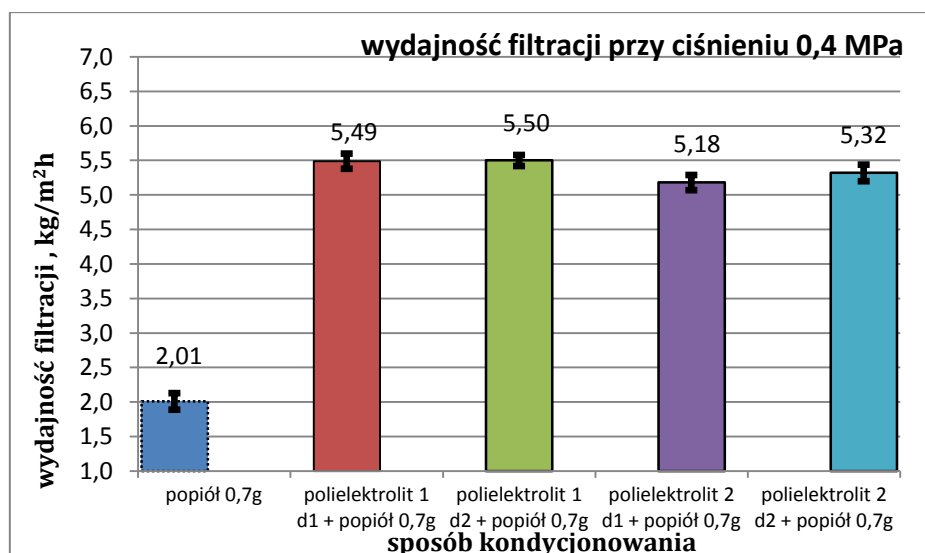
Rysunek 3.6. Trzecia seria pomiarowa- wydajność filtracji [opracowanie własne]

Trzecia seria pomiarowa zawierała dodatek 0,7g cementu do zestawu próbek z serii W przypadku osadu surowego wydajność filtracji wzrosła o ponad 100%. W pozostałych 4 próbkach wydajność filtracji nieznacznie spadła w odniesieniu do próbek z samymi elektrolitami. Polielektrolit c496 wykazał się mniejszą wrażliwością na dodatek popiołu. W obu przypadkach większa dawka Polielektrolitu w próbce przekładała się na efektywniejszy proces filtracji.



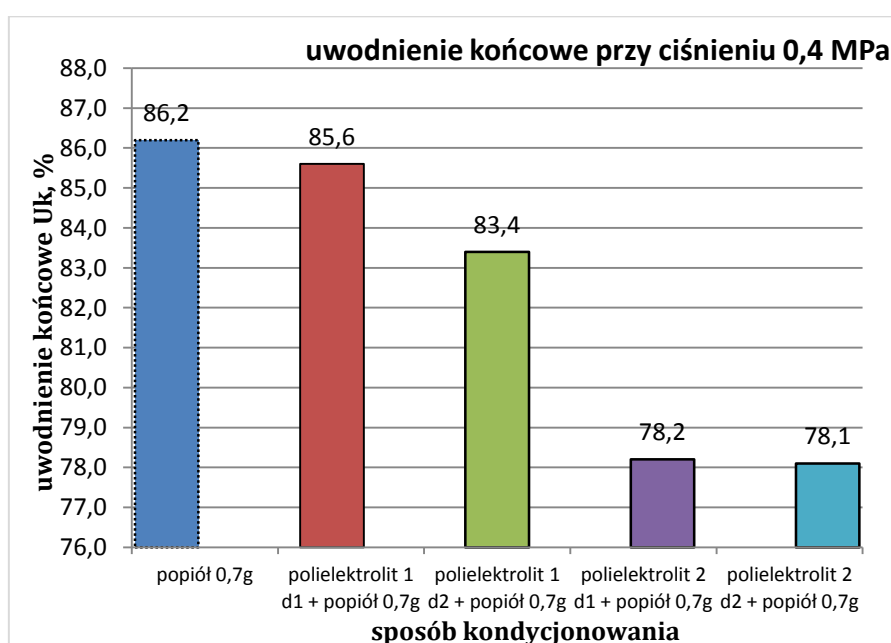
Rysunek 3.7. Trzecia seria pomiarowa- uwodnienie końcowe [opracowanie własne]

Dodatek cementu oraz polielektrolitu do osadów surowych przełożyła się na spadek poziomu uwodnienia w porównaniu do osadu surowego niewzbogaconego o materiał stały. W przypadku próbek z dodatkiem polielektrolitów odnotowano spadek poziomu uwodnienia osadów zarówno w porównaniu do próbek z samym polielektrolitem jak i próbek z samym materiałem stałym w postaci cementu.



Rysunek 3.8. Czwarta seria pomiarowa- wydajność filtracji [opracowanie własne]

Kolejna seria pomiarowa opierała się na badaniu wpływu dodatku zarówno polielektrolitów jak i dawki popiołu do osadów surowych. Dodatek popiołu przełożył się na spadek wydajności filtracji z poziomu osiągniętego wyłącznie przy dodatku wyłącznie polielektrolitu. Spadek ten został odnotowany przy obu rodzajach dodanych polielektrolitów ze zbliżoną intensywnością. Wyższe dawki polielektrolitu cechowały się wyższą wydajnością procesu filtracji jednak spadek efektywności był zbliżony do dawki 0,7g.



Rysunek 3.9. Czwarta seria pomiarowa – uwodnienie końcowe [opracowanie własne]

Dodatek popiołu, w połączeniu z polieketrolitem, przełożył się na spadek uwodnienia końcowego w porównaniu z dodatkiem samym polieketrolitów oraz samego popiołu. Tendencję tą odnotowano dla obu polieketrolitów w obu dawkach. Przy dawce 9ml Polieketrolit 863BC wraz z popiołem przełożył się na wyraźnie większy spadek poziomu uwodnienia w porównaniu do próbki z Polieketrolitem c496 i cementem. W przypadku dawek 12ml polieketrolitów wyniki były porównywalne i osiągały niższe wartości niż w przypadku dawki 9ml.

4. Wnioski

1. Dodatek polieketrolitów, bez względu na dawkę, przełożył się na poprawę sprawności procesu filtracji osadów ściekowych oraz zmniejszył końcowe uwodnienie osadów ściekowych.
2. Przy dawce 12ml odnotowano większą sprawność filtracji oraz niższe uwodnienie końcowe niż przy dawce 9ml dla obu elektrolitów.
3. Polieketrolit 863BC odznaczał się wyższą poprawą efektywności procesu odwadniania osadów.
4. Dodatek cementu poprawił efektywność procesu filtracji surowego osadu. Jednak jego dodatek wpłynął na znaczące pogorszenie się efektywności filtracji w porównaniu do osadów kondycjonowanych wyłącznie polieketrolitami. Cement przełożył się również na spadek uwodnienia końcowego osadów surowych i osadów kondycjonowanych polieketrolitami. Może to wynikać z właściwości absorpcyjnych cementu lub też zdolności do tworzenia konglomeratów wiążących wodę z otoczenia.
5. Identyczną zależność odnotowano w przypadku dodatku popiołu do osadów ściekowych. W rozpatrywanych dawkach 0,7 i 1,4g na próbkę popiół osiągnął minimalnie większą efektywność od cementu.
6. W przypadku próbek kondycjonowanych polieketrolitami z dodatkiem 0,7g popiołu wykazano wyższą wydajność niż w przypadku osadów surowych oraz osadów z dodatkiem wykorzystanych w doświadczeniu materiałów sypkich (popiół, cement). Nie osiągnięto jednak efektywności zaobserwowanej przy kondycjonowaniu samymi polieketrolitami.
7. Dodatek materiału sypkiego przekłada się na wyraźną poprawę końcowego odwodnienia osadów w porównaniu z odwodnieniem osadu surowego oraz osadów z polieketrolitami [16].
8. Osad wzbogacony o polieketrolity oraz materiał sypki posiada efektywność filtracji wyższą niż osad z samym materiałem sypkim, ale jednocześnie niższą niż osad z samym polieketrolitem.
9. W zestawieniu dodatków sypkich popiół wypada lepiej w porównaniu z cementem. Pozwala na osiągnięcie większego stopnia uwodnienia końcowego osadów ściekowych przy jednoczesnej wyższej wydajności filtracji. Może to wynikać z mniejszego rozmiaru cząstek popiołu w porównaniu z cementem lub też z mniejszej tendencji do tworzenia aglomeratów w kontakcie z wodą [16].

Bibliografia:

1. [1] Kopp, J., Dichtl, N. "Influence of the free water content on the dewaterability of sewage sludges" *Water Sci. Technol.* Nr 44, s. 177–183, 2001.
2. [2] Feng, X., Lei, H.Y., Deng, J.C., Yu, Q., Li, H.L., in press. "Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically" *Chem. Eng. Process.* doi: 10.1016/j.cep.2008.03.012.
3. [3] Kopp, J., Dichtl, N. "Prediction of full-scale dewatering results by determining the water distribution of sewage sludges" *Water Sci. Technol.* Nr. 42, s.141–149. 2000.
4. [4] Feng X., Deng J., Lei H., Bai T., Fan Q., Li Z., "Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning" *Bioresource Technology* Nr 100, s. 1074–1081, 2009.
5. [5] Vaxelaire J., Olivier J. „Compression Dewatering of Particulate Suspensions and Sludge: Effect of Shear" *Drying Technology* Nr 32, s. 23–29, 2014.
6. [6] Tosoni J., Baudez J.-C., Girault R. „Effect of Operating Parameters on the Dewatering Performance of Press Filters: A Sensitivity Analysis" *Drying Technology* Nr 33 s. 1327–1338, 2015.
7. [7] Huang P., Ye L. „Enhanced dewatering of waste sludge with polyacrylamide/montmorillonite composite and its conditioning mechanism" *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Nr 53, s.1465–1476, 2014.
8. [8] Gao J., Shen Y., Li L., Gao J., Li Y., Liu C., Chen J. „Enhancing dewaterability of sewage sludge by the application of Tween-20 during bioleaching: Performance evaluation and mechanistic study" *Drying Technology* Tom 36, Nr. 7, s. 780–789, 2018.
9. [9] Jørgensen M. K., Bugge T. V., Larsen P., Nielsen, P. H., Christensen M. L. „Membrane filtration device for studying compression of fouling layers in membrane bioreactors" *PLOS One* Nr 7 (12), s.1-12, 2007.
10. [10] Lousada-Ferreira M., Krzeminski P., Geilvoet S., Moreau A, Gil J.A., Evenblij H. „Filtration characterization method as tool to assess membrane bioreactor sludge filterability – the Delft experience" *Membranes* Nr 4, s. 227-242, 2014.
11. [11] Chen W. „Optimization of sludge dewatering through pretreatment, equipment selection, and testing" *Drying Technology* Nr. 31 s.193–201, 2013.
12. [12] Chen W. „Analyses of compressible suspensions for an effective filtration and deliquoring" *Drying Technology* Nr 24, s. 1251–1256, 2006.
13. [13] Gale, R.S.; Baskerville, R.C. „Capillary suction method for determination of the filtration properties of a solid-liquid suspension" *Chemistry & Industry*, s. 355–356, 1967
14. [14] Mayer, E. „Comparison of membrane filter presses for wastewater sludge dewatering" *Fluid/Particle Separation Journey* Nr 2 (14), s.1–7, 2002.
15. [15] Feng G., Tan W., Geng Y., He Z., Liu L. „Optimization study of municipal sludge conditioning, filtering, and expressing dewatering by partial least squares regression" *Drying Technology* Nr 32, s. 841–850, 2014.
16. [16] Raynaud, M.; Vaxelaire, J.; Olivier, J.; Dieude'-Fauvel, E.; Baudez, J.-C. „Compression dewatering of municipal activated sludge: Effects of salt and pH" *Water Research* Nr 46, s. 4448–4456, 2012.

II NAUKI MEDYCZNE

1. CZĄSTECZKA MIR-21-5p, JAKO CZYNNIK MODULUJĄCY ŻYWOTNOŚĆ I AKTYWNOŚĆ METABOLICZNĄ KOMÓREK KOŚCIOTWÓRCZYCH

Klaudia Buś, Krzysztof Data

Opiekun naukowy: dr Agnieszka Śmieszek

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt

Interdyscyplinarne Koło Naukowe Biomedyków

Katedra Biologii Eksperymentalnej

ul. Norwida 27B; 50-375 Wrocław

E-mail: 112652@student.upwr.edu.pl

1. Wstęp

Krótkie, niekodujące RNA (mikroRNA/miRNA/miR), to jednoniciowe cząsteczki, które pełnią niezwykle istotną funkcję w organizmach żywych. Ich zadaniem jest modulacja ekspresji ściśle określonych fragmentów genów, na poziomie potranskrypcyjnym [Tanzer i Stadler, 2004]. Cząsteczka miRNA przyłącza się do genu docelowego – informacyjnego RNA (mRNA), w nieulegającym translacji regionie 3' (*ang. 3' untranslated region, 3'UTR*). Dzięki temu oddziaływaniu, niekodujące RNA posiada możliwość regulowania translacji i degradacji wybranych cząsteczek mRNA [O'Brien, Hayder, Zayed, Peng, 2018; Van Wijnen i in., 2013].

Kontrola ekspresji mRNA, umożliwia cząsteczkom mikroRNA regulowanie szlaków sygnałowych wielu procesów biologicznych, m.in. proliferacji i różnicowania, zachodzących w komórkach różnych tkanek. Efekt ich działania może być zarówno pozytywny, jak i niekorzystny, prowadzący do patologicznych zmian w komórkach [Feng i Tsao, 2016; Piva, Spandidos, Gambari, 2013]. Oprócz wewnątrzkomórkowej ekspresji miRNA, obecność tych cząsteczek została odnotowana w różnych strukturach biologicznych znajdujących się poza komórkami. Transport miRNA w ciałkach apoptotycznych, chylomikronach lub mikrofragmentach błonowych, sprawia, że są one obecne we krwi i różnych płynach ustrojowych. Dzięki temu, cząsteczki mikroRNA mogą służyć jako doskonałe biomarkery [O'Brien i in., 2018].

Dojrzewanie miRNA – mechanizm biogenezy, to proces niezwykle skomplikowany, składający się z kilku etapów zachodzących w jądrze komórkowym oraz cytoplazmie komórek, w które są zaangażowane różne rodziny białek. Pierwotnie sądzono, że każda cząsteczka mikroRNA dojrzewa w ten sam sposób. Jednak, wraz z postępem badań nad tymi molekułami, ujawniono różnice pomiędzy poszczególnymi etapami tego mechanizmu, które są charakterystyczne dla niektórych miRNA. Z tego powodu, wyróżnia się biogenezę kanoniczną – najpowszechniejszy szlak dla większości miRNA, a także niekanoniczne ścieżki

tego procesu, które różnią się przebiegiem poszczególnych faz [O'Brien i in., 2018; Winter, Jung, Keller, Gregory, Diederichs, 2009].

Zaburzenia szlaków biogenezy, mogą objawiać się w dwojaki sposób – inhibicją lub nadekspresją niekodujących RNA. Z uwagi na fakt, że cząsteczki miRNA regulują podstawowe procesy biologiczne komórek, nieprawidłowości w ich dojrzewaniu mają bezpośredni wpływ na stymulowanie rozwoju różnych zmian chorobowych w organizmie. Zaobserwowano korelację między dysfunkcjami mechanizmu biogenezy, a występowaniem schorzeń układu nerwowego, krwionośnego, chorób nowotworowych i wielu innych [Abdelfattah, Park, Choi, 2014].

Na szczególną uwagę zasługuje cząsteczka mikroRNA-21-5p, która w ostatnich latach stała się atrakcyjnym obiektem badań. Naukowcy donoszą o jej pleiotropowych właściwościach, mających wpływ na kontrolowanie rozwoju i ukierunkowanego tkankowo różnicowania komórek. Często obserwowanym, istotnym aspektem aktywności tej cząsteczki regulatorowej, jest jej udział w patogenezie wielu chorób. Odnotowuje się nadmierną ekspresję miR-21, m.in. w wielu typach nowotworów [Krichevsky i Gabriely, 2009]. Jedne z najnowszych badań dotyczą rozważań nad rolą miRNA-21, w kontekście utrzymywania homeostazy tkanki kostnej. Dane z literatury, dostarczają informacji na temat korelacji niskiego poziomu miR-21, a zaburzeniami w funkcjonowaniu komórek układu kostnego. Jednak, pozytywny wpływ tej cząsteczki, objawiający się promowaniem osteogenezy, również jest odnotowywany [Zhao i in., 2019].

Li, Yang, Wang, Fu, Liang, [2015], dostarczają informacji na temat korzystnego działania podwyższonego poziomu miR-21 na różnicowanie osteogenne linii komórkowej MC3T3-E1 w warunkach *in vitro*. Badania Yang i in. [2013], przedstawiają podobną zależność, występującą podczas osteoblastogenezy ludzkich (hMSC) i mysich mezenchymalnych komórek macierzystych (mMSC). Dodatkowo, Zhao i in., [2019], również wykryli podwyższenie ekspresji cząsteczki miR-21 podczas tego procesu, w tym przypadku, zachodzącego w komórkach macierzystych szpiku kostnego (BMSC). Istnieją także dane, które ukazują pozytywny wpływ cząsteczki miR-21 na osteogenezę w warunkach *in vivo*. Przeszczep komórek BMSC z dodanym egzogennie miRNA-21, w miejsca urazu tkanki kostnej, skutkuje przyspieszeniem procesów regeneracyjnych [Yang i in., 2019].

Z badań przeprowadzonych na komórkach MC3T3, przez Li i in., [2015] wynika, że inhibicja mikroRNA-21 jest czynnikiem powodującym zahamowanie procesu tworzenia kości. Naukowcy informują o obniżonych poziomach genów markerów osteogennych, m.in. alkalicznej fosfatazy, osteokalcyny, czy czynnika transkrypcyjnego Runx-2. Ponadto, odnotowano upośledzenie zdolności deponowania wapnia w macierzy międzykomórkowej. Natomiast, wywołanie nadekspresji omawianego miRNA, sprzyja właściwej aktywności osteoblastów, co podkreśla jego istotny wpływ na promowanie osteogenezy.

Warto zwrócić uwagę na potencjalną rolę cząsteczki miR-21, jako nieinwazyjnego biomarkera umożliwiającego zdiagnozowanie osteoporozy. Odnotowano, że osobniki dotknięte chorobą, cechują się obniżoną ilością tanskryptów wewnątrzkomórkowego i krążącego miR-21 [Zhao i in., 2019]. Jest to zgodne z informacjami przedstawionymi powyżej, na temat negatywnego oddziaływania wyciszenia ekspresji wspomnianego miRNA, na proces tworzenia kości. Jednak, Materozzi, Merlotti, Gennari, Bianciardi, [2018], przedstawiają przeciwną zależność. Według ich badań, osteoporozie towarzyszy

podwyższony poziom cząsteczki miR-21, zarówno w komórkach, jak i w płynach ustrojowych. Ze względu na występujące rozbieżności, istnieje duża potrzeba dalszego zgłębienia tego zagadnienia.

Cząsteczka miRNA-21, ze względu na zaangażowanie w procesy patologiczne, bez wątpienia może stanowić cel terapeutyczny. Dla opracowania skutecznych strategii leczniczych, konieczne jest dokładne poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za występowanie zaburzeń ekspresji tego niekodującego RNA. Dodatkowo, miRNA-21 wykazuje potencjał do funkcjonowania jako narzędzie prognostyczne i/lub diagnostyczne [Foessel, Kotzbeck, Obermayer-Pietsch, 2019]. Niestety, te kwestie nie są jeszcze dostatecznie zbadane, potrzebne są dalsze prace nad rozwiązaniami terapeutycznymi, dotyczącymi regulacji ekspresji miR-21-5p.

Progenitorowa linia komórkowa MC3T3, daje początek komórkom kościotwórczym – osteoblastom, które w wyniku dojrzewania przekształcają się w osteocyty. Źródłem tej osteogennej linii jest sklepienie czaszki myszy. Te komórki, uczestniczą w kluczowym, biologicznym procesie zachodzącym w układzie kostnym, czyli przebudowie kości. Ich rola to tworzenie kości, które jest możliwe dzięki zdolnościom produkcji i deponowania składników macierzy zewnątrzkomórkowej tej tkanki [Sudo, Kodama, Amagai, Yamamoto, Kasai, 1983]. Linii komórkowej MC3T3, przypisuje się wiele zalet. Wymienia się podstawowe walory wynikające z prowadzenia hodowli, a mianowicie dysponowanie nieograniczoną liczbą komórek, czy nieskomplikowany sposób hodowania. Jednak, posiadają również takie cechy, które sprawiają, że są powszechnie uważane za idealną alternatywę dla ludzkich komórek kościotwórczych, podczas prowadzenia eksperymentów *in vitro*. Głównie, zwraca się uwagę na ich reprezentatywny fenotyp oraz modelowy przebieg różnicowania [Czekanska, Stoddart, Richards, Hayes, 2012]. Dzięki swoim właściwościom, komórki MC3T3 znajdują również zastosowanie w innowacyjnych rozwiązaniach z dziedziny inżynierii tkanki kostnej [Tevlek, Odabas, Celik, Aydin, 2018]. Dokładne poznanie biologii osteoblastów jest rzeczą niezbędną dla opracowywania nowoczesnych terapii chorób układu kostnego.

2. Materiały i metody

2.1. Hodowla komórkowa

Linia komórkowa MC3T3 (mysie preosteoblasty), posłużyła jako materiał badawczy w wykonanym eksperymencie. Do hodowli komórek zastosowano medium Alpha MEM z dodatkiem 10% płodowej surowicy bydlęcej (FBS). Ponadto, do podłoża dodano 1% mieszaniny antybiotyków, w której skład wchodzi penicylina, streptomycyna i amfoterycyna B. Komórki hodowano w optymalnych warunkach – temperatura 37°C, wilgotność powietrza 90%, stężenie CO₂ 5%, które zapewnił inkubator. Hodowla mysich preosteoblastów została podzielona na grupę kontrolną (MC3T3) oraz na grupę eksperymentalną (MC3T3_{miR-21(-)}), czyli komórki, w których wyciszono ekspresję cząsteczki miRNA-21.

2.2. Ocena aktywności metabolicznej – test MTS

Kolorymetryczny test MTS pozwolił na analizę aktywności enzymu charakterystycznego dla komórek aktywnych metabolicznie – dehydrogenazy

bursztynianowej. Po dodaniu odczynnika MTS do komórek inokulowanych na 96-dołkowej płytce i 2 godzinnej inkubacji z reagentem, wykonano odczyt wartości aktywności metabolicznej. Do pomiaru absorbancji wykorzystano spektrofotometr i długość fali 490 nm. Umożliwiło to zaobserwowanie zmian w metabolizmie komórek kościotwórczych po zahamowaniu ekspresji miR-21.

2.3. Ocena żywotności i potencjału błony mitochondrialnej

Metoda wykorzystująca cytometrię, posłużyła do prześledzenia zmian w aktywności błony mitochondrialnej linii komórkowej MC3T3, po dodaniu inhibitora miR-21. Wykorzystanie urządzenia *Muse® Cell Analyzer* i dedykowanego zestawu *Muse™ MitoPotential Kit*, zawierającego odpowiednie barwniki, umożliwiło analizę żywotności komórek i funkcjonowania ich mitochondriów. Dzięki zastosowaniu procedury zalecanej przez producenta, otrzymano procentowe wartości komórek w każdej z czterech grup wyróżnianych względem potencjału mitochondrialnego (żywe, żywe o obniżonym potencjalne błony mitochondrialnej, martwe/błona mitochondrialna zdepolaryzowana, martwe).

2.4. Analiza ilości transkryptów wybranych wybranych genów – miR-7, miR-17

1. Izolacja całkowitego RNA. Do wyizolowania RNA z badanego materiału, wykorzystano odczynnik Extrazol® (Blirt, DNA Gdańsk), dzięki któremu komórki uległy homogenizacji. Kolejnym krokiem procedury był rozdział faz badanych prób, w celu uzyskania fazy wodnej zawierającej RNA. Było to możliwe, dzięki dodaniu chloroformu, wytrząsaniu, inkubowaniu w temperaturze pokojowej i wirowaniu. W celu percypitacji RNA, dodano do komórek izopropanol i ponownie wytrząsano, inkubowano i wirowano. Następnie, oczyszczono poprzez przemycie w 70% etanolu i wysuszone wyizolowane RNA. Kolejno, po dodaniu wody wolnej od RNaz, worteksowaniu i inkubowaniu próbek w 55°C, zweryfikowano stężenie oraz czystość uzyskanego RNA. W tym celu wykorzystano spektrofotometr, a pomiaru dokonano przy następujących długościach fal – 260 i 280 nm.

2. Odwrotna transkrypcja. Na początku procedury, w celu wyeliminowania przypadkowego DNA z wyizolowanego RNA, wykonano trawienie enzymem DNazą I (Primerdesign, Bioline). Następnie, po poliadenylacji, dodano do prób substraty reakcji – dNTP, bufor, inhibitor RNaz, oligo dT oraz enzym odpowiedzialny za katalizę reakcji – odwrotną transkryptazę (Tetro™ cDNA Synthesis Kit, Bioline). Dzięki temu, nastąpiło przepisanie RNA na cDNA, które zostało wykorzystane jako matryca w reakcji qPCR.

3. Reakcja PCR w czasie rzeczywistym. Zastosowanie tej techniki umożliwiło analizę poziomu transkryptów badanych miRNA – miR-7 i miR-17. Kontrolę endogenną stanowił gen snU6. W skład mieszaniny reakcyjnej, oprócz uzyskanego cDNA, wchodziły startery reakcji (Tabela 1), Master Mix SYBR Green (SensiFast, Bioline), a także woda wolna od RNaz (Sigma-Aldrich). Zastosowany protokół procedury, obejmował wstępną denaturację oraz denaturację i annealing powtarzające się cyklicznie 40 razy. Metoda $\Delta\Delta C_T$ z obliczeniem RQ Max została zastosowana do przeanalizowania wyników reakcji.

Tabela 1. Sekwencje primerów dla miRNA, wykorzystanych w reakcji qPCR

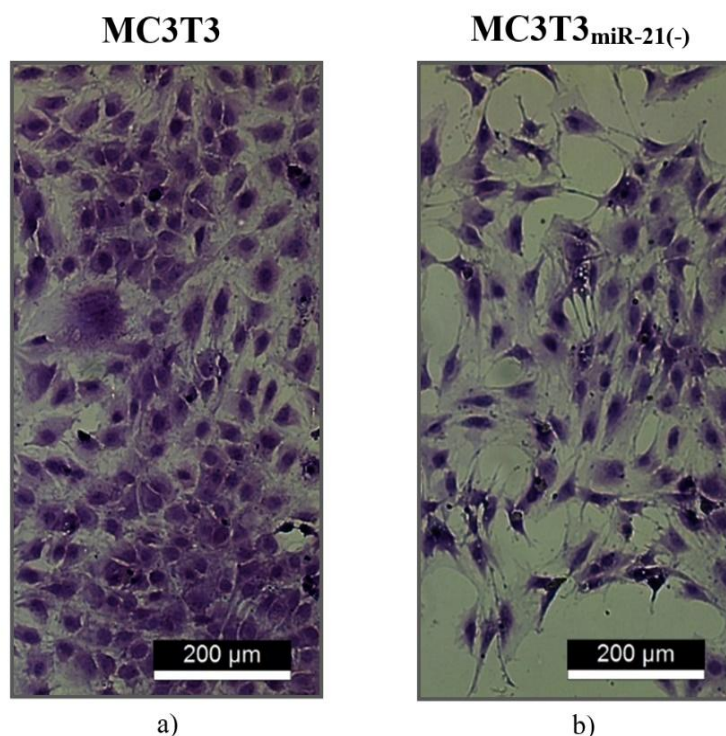
Nazwa cząsteczki	Skrót	Sekwencja primera użytego w reakcji PCR	Ta	Numer sekwencji w bazie miRbase
mmu-miR-7a-5p	miR-7	TGGAAGACTAGTGATTTTGTGT	58,8	MIMAT0000677
mmu-miR-17-5p	miR-17	CAAAGTGCTTACAGTGCAGGTAG	58,8	MIMAT0000649
* primer a-sensowny jest dostarczony wraz z zestawem				
** sekwencja primerów dla snU6 nie jest znana, primery dostarczone wraz z zestawem				

2.5. Analiza statystyczna

Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonano w programie *Statistica 13.1* (StatSoft®). W każdym przypadku, zastosowana metoda statystyczna, to parametryczny test *t*-Studenta. Wyniki oznaczano jako istotne statystycznie, gdy $p \leq 0,05$, według zasady: * dla $p \leq 0,05$, ** dla $p \leq 0,01$, *** dla $p \leq 0,001$. Gdy $p > 0,05$, wynik uznawano za nieistotny statystycznie i oznaczano symbolem *ns*.

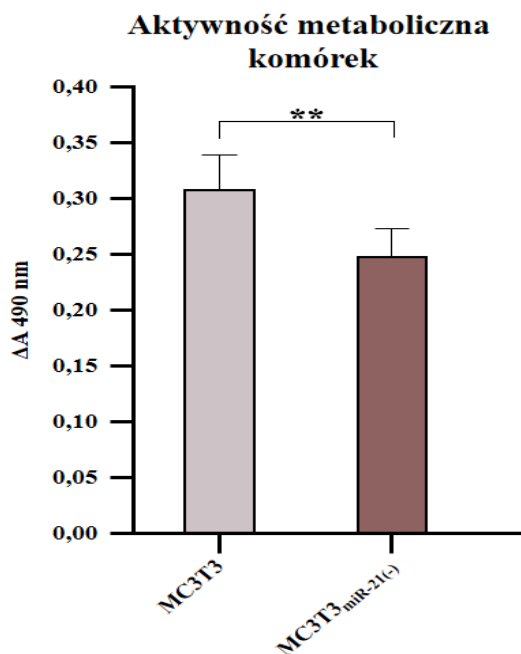
3. Wyniki i dyskusja

Ocena morfologii ujawniła niekorzystne zmiany w kondycji hodowli eksperymentalnej (Rycina 1). Zaobserwowano ograniczoną zdolność tworzenia połączeń międzykomórkowych, czego konsekwencją jest zakłócenie oddziaływań komórka-komórka, a w związku z tym zaburzenie prawidłowego rozwoju hodowli. Komórki MC3T3 z grupy badawczej charakteryzowały się brakiem integralnej monowarstwy, mniejszą liczbą wypustek cytoplazmatycznych, większymi przestrzeniami międzykomórkowymi oraz spadkiem konfluencji.



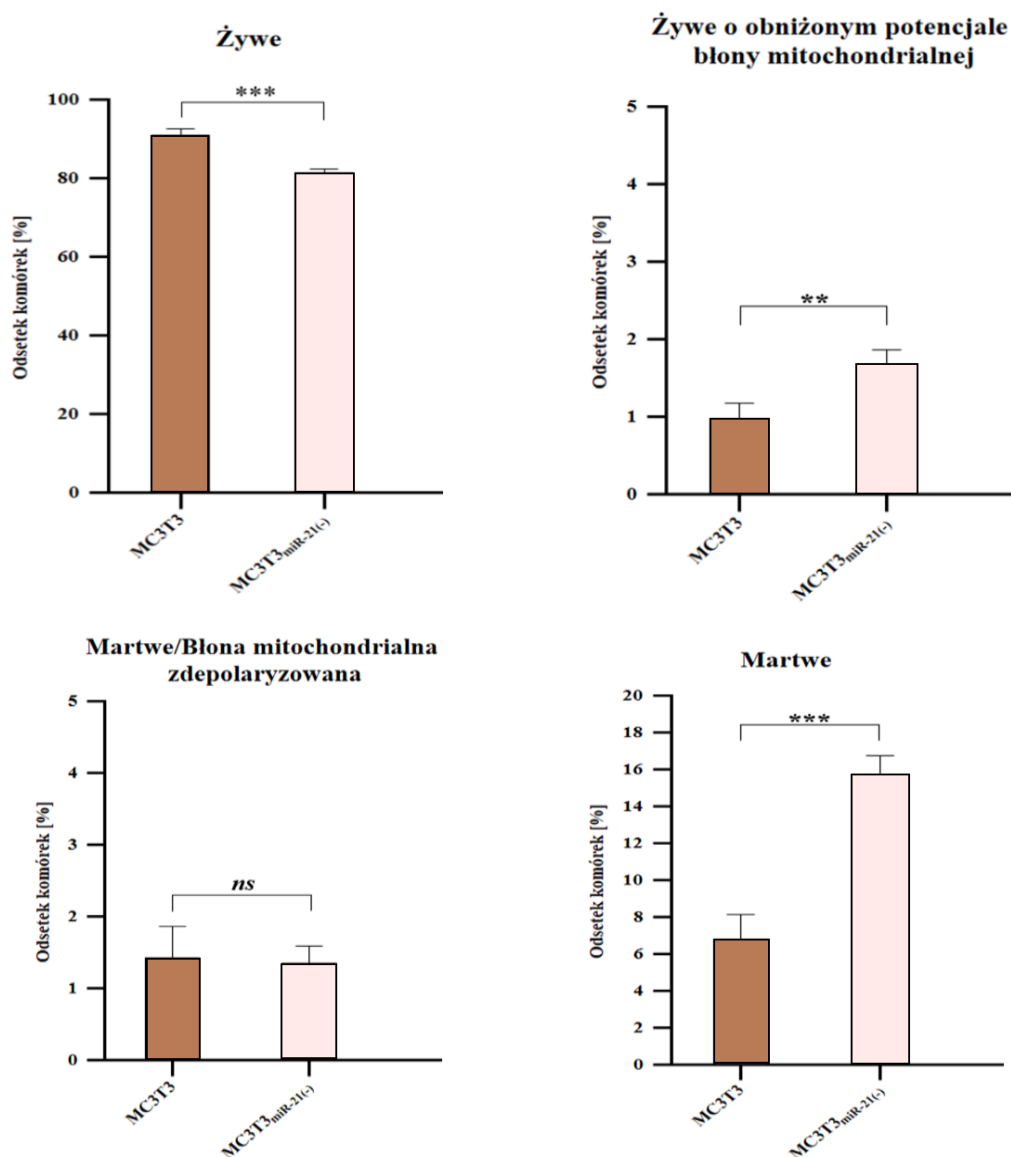
Rycina 1. Reprezentatywne zdjęcia morfologii populacji hodowanych komórek: a) grupa kontrolna, b) grupa eksperymentalna

Zaobserwowano, że w hodowli mysich preosteoblastów z wyciszoną ekspresją cząsteczki miR-21, nastąpiło obniżenie metabolizmu – obniżenie aktywności dehydrogenazy bursztynianowej. W porównaniu do grupy kontrolnej, w grupie badawczej odnotowano istotny spadek wartości absorbancji (Rycina 2).



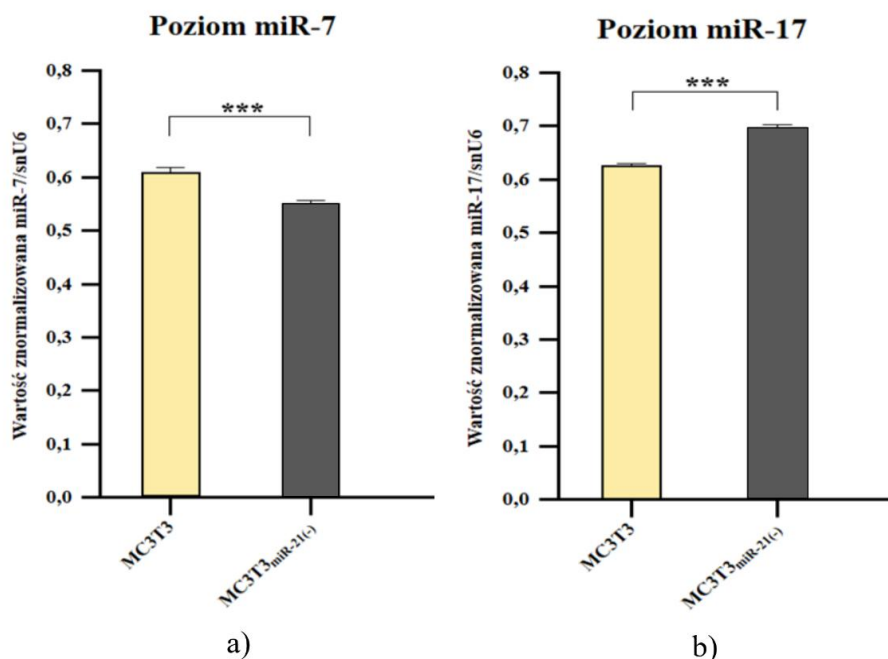
Rycina 2. Zestawienie średnich wartości aktywności metabolicznej

Odnótowano także istotne zmiany aktywności błony mitochondrialnej, jak również żywotności, pomiędzy komórkami z grupy kontrolnej i eksperymentalnej (Rycina 3). Komórki MC3T3 z zahamowaną ekspresją miR-21, cechowały się znacznym obniżeniem wartości procentowej komórek żywych. Z kolei, zaobserwowano wzrost odsetka populacji komórek martwych, a także żywych o obniżonym potencjale błony mitochondrialnej. Natomiast, w grupie martwych mysich preosteoblastów z zdepolaryzowaną błoną mitochondrialną nie ujawniono istotnych różnic.



Rycina 3. Porównanie różnic wartości procentowych komórek, w grupach o różnym potencjale błony mitochondrialnej i żywotności

MiRNA-7 to cząsteczka, która swoim działaniem promuje produkcję markerów osteogennych, z kolei wysoki poziom miRNA-17 wykazuje negatywny wpływ na rozwój komórek kościotwórczych. Analiza profilu cząsteczek zaangażowanych w metabolizm kości wykazała niekorzystne zmiany. W grupie badawczej, odnotowano istotny spadek ekspresji miR-7, natomiast zaobserwowano znaczny wzrost ilość transkryptów cząsteczki miR-17 (Rycina 4).



Rycina 4. Porównanie różnic ekspresji genów zaangażowanych w metabolizm tkanki kostnej: a) poziom genów miR-7, b) poziom genów miR-17

Analiza wyników własnych ujawniła, że wyciszenie ekspresji miR-21 manifestuje się negatywnymi zmianami w kondycji komórek kościotwórczych. W porównaniu do grupy kontrolnej, w grupie badawczej wykazano nieprawidłowości we wszystkich badanych aspektach funkcjonowania komórek linii MC3T3.

Śmieszek i in., [2020], również informują o niekorzystnym wpływie inhibicji cząsteczki miR-21-5p, na rozwój komórek kościotwórczych. Naukowcy donoszą o spadku poziomów genów markerów osteogennych, takich jak *Ocl*, *Coll-1*, *Opn* i *Runx-2*. Ponadto, poziomy białek *OPN* i *RUNX-2* również okazały się niższe. Dodatkowo, zaobserwowano zaburzenia mineralizacji i deponowania składników macierzy międzykomórkowej. Wyniki eksperymentu przeprowadzonego przez Wu, Wang, Ma, Xiao, Dong, [2017], również korelują z badaniami własnymi. Potwierdzają niepożądane zmiany w aktywności błony mitochondrialnej i żywotności komórek, jako skutek obniżonego poziomu transkryptów miR-21.

Ocena ekspresji wybranych genów mających wpływ na metabolizm tkanki kostnej – miR-7 i miR-17, pozwoliła na analizę wzajemnych relacji między miR-21, a wspomnianymi miRNA. Dzięki temu, było możliwe określenie wpływu inhibicji cząsteczki miR-21, na poziomy ich transkryptów w linii komórkowej MC3T3. Otrzymane wyniki ujawniły nieprawidłowości w funkcjonowaniu osi miR-21-miR-7-miR17, charakteryzujące się zaburzeniami poziomów badanych miRNA, które mają negatywny wpływ na kondycję i rozwój preosteoblastów. Wykryto obniżony poziom korzystnego miR-7, natomiast ekspresja miR-17 zaburzającego metabolizm komórek była znacznie podwyższona.

Seweryn i in., [2020], przedstawiają rezultaty badań, które są zgodne z otrzymanymi wynikami. Potwierdzają one zależność, między inhibicją mikroRNA-21, a spadkiem ilości transkryptów miR-7, w linii komórkowej mysich preosteoblastów. W badaniach Fang, Wu, Zhou, Mu, Fu [2016], analizowano profil ekspresji miR-17 podczas różnicowania

osteoblastów. Zaobserwowano, że właściwemu różnicowaniu komórek, sprzyja niski poziom transkryptów wspomnianej cząsteczki miRNA. Natomiast, doświadczenie przeprowadzone przez Liu i in., [2011] ukazuje negatywne oddziaływanie wysokiego poziomu cząsteczki miR-17 na proces tworzenia kości.

Badania prowadzono w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN). Projekt „Harmonia 9 nr. UMO-2017/26/M/NZ5/01184 pt: “Nowe, dwustopniowe rusztowania na bazie nanoapatytu wapnia (nHAP) inkorporowanego nanotlenkami żelaza ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) z funkcją kontrolowanego uwalniania miRNA w statycznym polu magnetycznym do regeneracji złamań kostnych u pacjentów osteoporotycznych”, którego kierownikiem jest Profesor Krzysztof Marycz.

4. Podsumowanie

- Cząsteczka miR-21-5p spełnia istotną rolę w biologii komórek kościotwórczych. Rozregulowanie jej ekspresji, zaburza prawidłowy rozwój osteoblastów.
- Spadek aktywności dehydrogenazy bursztynianowej komórek progenitorowych tkanki kostnej oraz towarzyszący temu, obniżony potencjał elektrochemiczny błony mitochondrialnej, to konsekwencje zahamowania ekspresji miR-21.
- Ponadto, komórki kościotwórcze po wyciszeniu ekspresji cząsteczki miR-21 charakteryzują się obniżoną żywotnością.
- Inhibicja miR-21 ma negatywny wpływ na profil ekspresji cząsteczek miRNA (miR-7, miR-17), regulujących metabolizm osteoblastów, co może być bezpośrednią przyczyną rozwoju schorzeń kości.
- W przyszłości należy zgłębić wiedzę na temat innych procesów biologicznych zachodzących w tkance kostnej, w których regulację zaangażowana jest cząsteczka miR-21-5p. Te informacje są niezbędne dla opracowania metod profilaktycznych, jak również innowacyjnych terapii, dotyczących chorób układu kostnego.

Bibliografia:

1. Abdelfattah A.M., Park Ch., Choi M.Y. (2014). Update on non-canonical microRNAs, *Biomolecular Concepts*, 5(4): 275-287.
2. Czekanska E.M., Stoddart M.J., Richards R.G., Hayes J.S. (2012). In search of an osteoblast cell model for in vitro research, *European Cells and Materials*, 24: 1-17.
3. Fang T., Wu Q., Zhou L., Mu S., Fu Q. (2016). miR-106b-5p and miR-17-5p suppress osteogenic differentiation by targeting Smad5 and inhibit bone formation, *Experimental Cell Research*, 347(1): 74-82.
4. Feng Y.H., Tsao C.J. (2016). Emerging role of microRNA-21 in cancer, *Biomedical Reports*, 5(4): 395-402.
5. Foessl I., Kotzbeck P., Obermayer-Pietsch B. (2019). miRNAs as novel biomarkers for bone related diseases, *Journal of Laboratory and Precision Medicine*, 4: 2.
6. Krichevsky A.M., Gabriely G. (2009). miR-21: A small multi-faceted RNA, *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, 13(1): 39-53.

7. Li H., Yang F., Wang Z., Fu Q., Liang A. (2015). MicroRNA-21 promotes osteogenic differentiation by targeting small mothers against decapentaplegic 7, *Molecular Medicine Reports*, 12(1): 1561-1567.
8. Liu Y., Liu W., Hu C., Xue Z., Wang G., Ding B., Luo H., Tang L. i in. (2011). MiR-17 Modulates Osteogenic Differentiation Through a Coherent Feed-Forward Loop in Mesenchymal Stem Cells Isolated from Periodontal Ligaments of Patients with Periodontitis, *Stem Cells*, 29: 1804-1816.
9. Materozzi M., Merlotti D., Gennari L., Bianciardi S. (2018). The Potential Role of miRNAs as New Biomarkers for Osteoporosis, *International Journal of Endocrinology*, 2018: 1-10.
10. O'Brien J., Hayder H., Zayed Y., Peng Ch. (2018). Overview of microRNA biogenesis, mechanisms of actions, and circulation, *Frontiers in Endocrinology*, 9: 1-12.
11. Piva R., Spandidos D.A., Gambari R. (2013). From microRNA functions to microRNA therapeutics: Novel targets and novel drugs in breast cancer research and treatment (Review), *International Journal of Oncology*, 43(4): 985-994.
12. Sewryn A., Pielok A., Lawniczak-Jablonska K., Pietruszka R., Marcinkowska K., Sikora M., Witkowski B.S., Godlewski M. i in. (2020). Zirconium oxide thin films obtained by atomic layer deposition technology abolish the anti-osteogenic effect resulting from miR-21 inhibition in the pre-osteoblastic MC3T3 cell line, *International Journal of Nanomedicine*, 15: 1595-1610.
13. Sudo H., Kodama H., Amagai Y., Yamamoto S., Kasai S. (1983). In Vitro Differentiation and Calcification in a New Clonal Osteogenic Cell Line Derived from Newborn Mouse Calvaria, *The Journal of Cell Biology*, 96: 191-198.
14. Śmieszek A., Marcinkowska K., Pielok A., Sikora M., Valihrach L., Marycz K. (2020). The Role of miR-21 in Osteoblasts–Osteoclasts Coupling In Vitro, *Cells*, 9: 479.
15. Tanzer A., Stadler P.F. (2004). Molecular Evolution of a MicroRNA Cluster, *Journal of Molecular Biology*, 339(2): 327-335.
16. Tevlek A., Odabas S., Çelik E., Aydin H.M. (2018). Preparation of MC3T3-E1 cell sheets through short-term osteogenic medium application, *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*, 46: 1145-1153.
17. Van Wijnen A.J., Van de Peppel J., Van Leeuwen J.P., Lian J.B., Stein G.S., Westendorf J.J., Oursler M., Sampen H.I. i in. (2013). MicroRNA functions in osteogenesis and dysfunctions in osteoporosis, *Current Osteoporosis Reports*, 11(2): 72-82.
18. Yang N., Wang G., Hu Ch., Shi Y., Liao L., Shi S., Cai Y., Cheng S. i in. (2013). Tumor necrosis factor α suppresses the mesenchymal stem cell osteogenesis promoter miR 21 in estrogen deficiency–induced osteoporosis, *Journal of Bone and Mineral Research*, 28(3): 559-573.
19. Yang C., Liu X., Zhao K., Zhu Y., Hu B., Zhou Y., Wang M., Wu Y. i in. (2019). miRNA-21 promotes osteogenesis via the PTEN/PI3K/Akt/HIF-1 α pathway and enhances bone regeneration in critical size defects, *Stem Cell Research & Therapy*, 10(1): 65.
20. Winter J., Jung S., Keller S., Gregory R., Diederichs S. (2009). Many roads to maturity: MicroRNA biogenesis pathways and their regulation, *Nature Cell Biology*, 11(3): 228-234.

21. Wu H., Wang J., Ma H., Xiao Z., Dong X. (2017). MicroRNA-21 inhibits mitochondria-mediated apoptosis in keloid, *Oncotarget*, 8(54): 92914-92925.
22. Zhao Z., Li X., Zou D., Lian Y., Tian S., Dou Z. (2019). Expression of microRNA-21 in osteoporotic patients and its involvement in the regulation of osteogenic differentiation, *Experimental and Therapeutic Medicine*, 17(1): 709-714.

2. ZASTOSOWANIE PEELINGU CHEMICZNEGO TCA W KOSMETOLOGII

Małgorzata Glenc-Ambroży

Amber Academy - Prywatna Szkoła w Rybniku

ul. Kazimierza Wielkiego 42

44-270 Rybnik

E-mail: amber191@wp.pl

Wykaz nazw i skrótów: peel - ang. złuszczenie; frost - ang. zbielenie/zeszronienie; działanie keratolityczne - działanie złuszczące; TCA - kwas trójchlorooctowy; AHA - alfa-hydroksykwas; BHA - beta-hydroksykwas.

1. Wprowadzenie

Peelingi chemiczne są powszechnie używanymi substancjami o działaniu złuszczącym, mającymi szerokie zastosowanie w kosmetologii i medycynie estetycznej. Zabieg złuszczenia nazywany jest peelingiem chemicznym i polega na kontrolowanej aplikacji kwasu na powierzchnię skóry. Peelingi chemiczne dzieli się ze względu na głębokość działania na powierzchowne, średnio-głębokie i głębokie. Głębokość złuszczenia naskórka zależy od stężenia, rodzaju substancji i czasu jej kontaktu ze skórą. Stymulacja keratolizy nie jest jedynym działaniem kwasów stosowanych w kosmetyce. Substancje te wykazują również pośrednie działanie nawilżające i odmładzające [Dawgul i Barańska-Rybak, 2009]. Do peelingów chemicznych wykorzystuje się m.in. rezorcynę, kwas karbolowy (fenol), kwasy owocowe (AHA, BHA), pochodne witaminy A i kwas TCA. Wyróżnia się różne klasyfikacje peelingów. W zależności od zastosowanej metody złuszczenia peelingi dzielimy na [Roguś-Skorupska i Chodorowska, 2005]:

1. **Mechaniczne (peeling-scrub)**, z zastosowaniem substancji ściągających lub aparatów złuszczących. Podczas zabiegu dochodzi do mechanicznego starcia samego naskórka lub naskórka i górnych warstw skóry właściwej (tzw. dermabrazja).
2. **Chemiczne**, polegające na zastosowaniu związków chemicznych o właściwościach złuszczących (kwasy AHA, BHA, rezorcyna, roztwór Jessnera, kwas trójchlorooctowy, fenol, pochodne witaminy A i inne).
3. **Fizyczne**, z zastosowaniem lasera, zamrażania ciekłym azotem, podtlenkiem azotu, suchym lodem.
4. **Skojarzone**, polegające na łączonym zastosowaniu metod chemicznych i fizycznych lub mechanicznych i chemicznych.

Pod względem użytego czynnika złuszczącego peelingi dzielimy na [O'Connor, Lowe, Shumack i Lim, 2017]:

1. **Powierzchnowe:** obejmujące zmiany w obrębie samego naskórka i całej lub części warstwy brodawkowatej skóry właściwej; penetracja ok. 0,06 mm. np. TCA (10-25%), roztwór Jessnera, AHA (np. kwas glikolowy 30%-70%), suchy lód.
2. **Średnio-głębokie:** obejmujące naskórek i warstwę brodawkowatą oraz górną część warstwy siateczkowatej skóry właściwej; penetracja ok. 0,45 mm. np. TCA (35%-

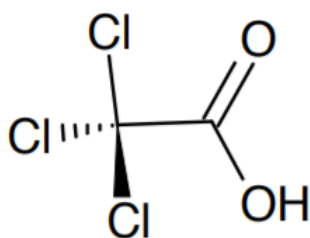
50%), roztwór Jessnera + TCA, kwas glikolowy + TCA, kwas pirogronowy, kwas salicylowy + TCA i inne.

3. **Głębokie:** działające do części środkowej warstwy siateczkowej skóry właściwej; głębokość złuszczenia ok. 0,6 mm. np. roztwór Bakera (fenol), TCA >50%.

Wyżej wymienione metody złuszczenia są sukcesywnie ulepszone.

2. Kwas trójchlorooctowy

Kwas trójchlorooctowy (TCA) jest związkiem z grupy kwasów karboksylowych o chemicznym wzorze $\text{C}(\text{Cl})_3\text{COOH}$ (Ryc. 1). Jego moc, czyli pK_a wynosi 0.26, co czyni go jednym z najsilniejszych kwasów stosowanych w kosmetologii. Działanie polega na koagulacji protein, uszkodzeniu żywych komórek naskórka, w następstwie powstanie martwicy naskórka i górnej warstwy skóry właściwej oraz złuszczenie komórek. W zależności od stężenia stosowany jest jako peeling powierzchniowy (10-30%), średnio-głęboki (30-50%) oraz głęboki (>50%) [Soleymani, Lanoue i Rahman, 2018]. Głębokie peelings wykonuje się rzadko, gdyż obarczone są wysokim ryzykiem powikłań. Badania kliniczne wykazały, że kwas trójchlorooctowy pobudza fibroblasty i przebudowuje białka strukturalne skóry [Castellana i Rizzi, 2015]. Uważa się, że związek ten w stężeniu 30% wywołuje całkowitą martwicę naskórka już po jednorazowej aplikacji. W praktyce obserwuje się tzw. *frosting* (ang. zbielenie, zeszronienie) (Ryc. 2) na skutek koagulacji białek. Zbielenie skóry po aplikacji TCA może utrzymywać się od kilku do kilkunastu minut, następnie przybiera barwę czerwoną, a w kolejnych dniach brązową. Złuszczenie zazwyczaj rozpoczyna się od środkowych fragmentów twarzy i postępuje ku obwodowi [Czarnota, 2017]. Kwas TCA w roku 1976 roku został użyty przez Resnicka, Lewisa i Cohena jako pierwsza substancja chemiczna złuszcząca skórę [Brody, Monheit i Resnik, 2000].



Rycina 1. Schemat budowy cząsteczki kwasu trójchlorooctowego

Źródło: Kapuścińska i Nowak [2015].



Rycina 2. Zbielenie podczas aplikacji kwasu trichlorooctowego

Źródło: O'Connor i in. [2017].

3. Zabiegi z użyciem TCA

Tradycyjną formą peelingu jest rozpuszczenie kryształów kwasu trojchlorooctowego w rozpuszczalniku, takim jak woda. Firmy medyczne i kosmetyczne korzystają z różnych metod produkcji TCA. Jak zauważa [Lee, Wright, Kulesza, Brody i Wambier C, 2020] odmienne metody przygotowania roztworów i brak standaryzacji peelingu TCA powoduje zamieszanie, gdyż okazuje się że 35% roztwór TCA firmy X okazuje się silniejszy niż 35% roztwór TCA firmy Y, ponieważ ten pierwszy jest bardziej skoncentrowany. Dlatego bardzo ważne jest doświadczenie przeprowadzającego zabieg kosmetologa, aby nie doszło do powstania powikłań pozabiegowych. W celu uzyskania jak najlepszych efektów terapeutycznych w praktyce stosuje się często połączenia TCA z innymi metodami, jak np. z peeligami mechanicznymi (mikrodermabrazja), CO₂ i TCA 35% (peeling Brody), lub innymi kwasami (roztwór Jessnera i TCA 35% - peeling Monheit, czy kwas glikolowy 70% i TCA 35% - peeling Coleman) [Deda, Wilczyński i Błońska-Fajfrowska, 2016; Diehl, 2017; O'Connor i in., 2017]. Dobre efekty terapeutyczne uzyskuje się również stosując metodę łączoną peelingu TCA z falami radiowymi bądź mikronakłuwaniem [Alberico i Castellana, 2014; Khater, Nasr, Salah i Khattab, 2020; Pawlik, 2017].

4. Innowacje w zakresie złuszczenia peelingiem na bazie TCA

Jednym z kierunków badań współczesnej kosmetologii jest opracowywanie produktów terapeutycznych o udowodnionej skuteczności, jednocześnie z jak najmniejszą ilością skutków ubocznych. W ciągu ostatnich dwudziestu lat działania klinicystów i firm medycznych skupiły się m.in. na kwestii bezpieczeństwa i skuteczności peelingu chemicznego [Pathak, Mohan, Rohrich, 2020]. Dążono do opracowania prostego składu peelingu z jednoczesnym wyeliminowaniem silnego potencjału drażniącego cząsteczki TCA. W Polsce w 2019 roku dostępne były 3 nowoczesne preparaty zawierające zmodyfikowaną

cząsteczkę kwasu trójchlorooctowego [źródło-strony internetowe producentów]: PQ Age Evolution® (Promoitalia), PRX-T33® (WiQOmed Italy), BioRePeelCl3® (Cmed Aesthetics Italy).

Peeling chemiczny PQ Age Evolution® stanowi mieszkankę kwasu TCA ustabilizowanego w określonej ilości nadtlenu mocznika. W skład peelingu wchodzi kwas trójchlorooctowy w stężeniu 34%, nadtlenu mocznika ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$) w stężeniu 5%, koenzym Q10 (Co Q10) w stężeniu 5%, kwas kojowy w stężeniu 10%.

PRXT-33® to preparat składający się z 33% kwasu trójchlorooctowego, 5% kwasu kojowego oraz nadtlenu wodoru.

BioRePeelCl3®, to innowacyjny wyrób medyczny będący dwufazowym peelingiem o działaniu biostymulującym i rewitalizującym. **Faza hydrofilowa (żółta) zawiera** kwas trójchlorooctowy 35%, kwas laktobionowy, kwas salicylowy, kwas winowy, kwas cytrynowy, witaminy, aminokwasy i kwas gamma-aminomasłowy. **Faza lipofilowa zawiera** w swoim składzie skwalen i mirystynian izopropylu, które mają za zadanie ochraniać warstwę hydrofilową przed utlenianiem oraz stabilizują formułę preparatu.

Dzięki szczególnemu połączeniu cząsteczki TCA z nadtlenu mocznika (PQ Age Evolution®), nadtlenu wodoru (PRX-T33) i fazą lipofilową (BioRePeelCl3®), cząsteczka kwasu nie powoduje uszkodzeń warstwy rogowej naskórka, tak, jak obserwuje się w przypadku tradycyjnych formułek. Działanie peelingu polega na biostymulacji skóry do odnowy bez jej uszkodzenia.

Pomimo faktu, że regeneracyjne właściwości TCA, z punktu widzenia efektów klinicznych, zostały szeroko opisane już ponad 100 lat temu dokładny mechanizm biostymulacji nie jest jeszcze do końca poznany [Anna Deda i Błońska-Fajfrowska, 2016]. Dotychczas obserwowaną poprawę skóry po aplikacji TCA przypisywano procesowi gojenia się tkanek, który był uruchamiany w wyniku ich kontrolowanego uszkodzenia przez działanie chemiczne. W zależności od użytego stężenia można było uzyskać różne stopnie poparzenia chemicznego, natomiast nie mówiono wówczas o bezpośrednim działaniu samej substancji [Castellana i Rizzi, 2015]. Innowacyjne połączenie TCA z nadtlenu mocznika (PQ Age Evolution®), nadtlenu wodoru (PRX-T33) i fazą lipofilową (BioRePeelCl3®), otwiera nowe możliwości przeskórnej regeneracji tkanek. Preparat pozwala na wykorzystanie działania TCA bez jego agresywnych efektów, co w połączeniu z silnym działaniem regeneracyjnym daje obiecujące rezultaty estetyczne. W przeciwieństwie do tradycyjnych-nowoczesne peelings nie wyłączają z codziennych aktywności, nie powodują widocznego złuszczenia skóry i mogą być stosowane przez cały rok, bez ograniczeń wiekowych. Innowacyjne formuły preparatów pozwalają na wywołanie reakcji regeneracyjnej w najgłębszych warstwach skóry właściwej. Stąd, peelings te są szczególnie przeznaczone do nieinwazyjnej biorewitalizacji skóry u osób w różnym wieku, są dobrze tolerowane i wglęnie bezpieczne.

5. Wskazania do peelingu chemicznego na bazie TCA

Kwas trójchlorooctowy wykazuje szerokie spektrum działania połączone z wysoką efektywnością pozwalającą zniwelować różne defekty skórne. Peelings chemiczne na bazie TCA stosuje się do terapii starzenia się skóry, fotostarzenia (starzenia słonecznego), w zaburzeniach pigmentacji (plamy soczewicowate, melazma, ostuda, przebarwienia

pozapalne), w celu redukcji zmarszczek mimicznych oraz posłonecznych uszkodzeń skóry. Kwas TCA jest także skutecznym rozwiązaniem dla osób z trądzikiem pospolitym, potrądzikowymi zaburzeniami pigmentacji, bliznami zanikowymi i rozstępami [Cotellessa, Peris, Fagnoli, Mordenti, Giacomello i Chimenti, 2013; Garg, Thami, Bhalla, Kaur i Kumar, 2019; Gozali i Zhou, 2015; Holzer, Pinkowicz, Radakovic, Schmidt i Tanew, 2017; Hassan i Benedetto, 2013; Kubiak, Mucha i Rotsztein H, 2020; Puri, 2015]. TCA w niskim stężeniu (10-15%) jest najczęściej stosowany do łagodzenia delikatnych zmarszczek i zaburzeń barwnikowych oraz w celu nadania skórze świeżego i zdrowszego wyglądu. TCA 35-40% jest stosowany do redukcji głębokich zmarszczek, blizn i rozstępów. Dotychczasowe doniesienia literaturowe obejmują jednak procedury zabiegowe oparte o peelingi wykorzystujące tradycyjny mechanizm działania kwasu tróchlorooctowego. Dokonując przeglądu badań przy pomocy wyszukiwarek medycznych bibliograficznych źródeł bazodanowych *PubMed Medline* oraz *Ovid* na potrzeby niniejszej monografii, nie znaleziono randomizowanych badań klinicznych odnośnie wykorzystania nowych, niedrażniących i bardziej bezpiecznych formułacji tego kwasu w kosmetologii. Dostępne są jedynie opisy przypadków i doświadczenia własne autorów.

6. Przygotowanie do zabiegu

Najistotniejszy jest odpowiedni dobór pacjenta do zabiegu. Według badań idealnym kandydatem jest pacjent o jasnej karnacji, odpowiadający typowi II Skali Fitzpatricka (Tabela I). Palaczom zaleca się ograniczenie palenia tytoniu na miesiąc przed peelingiem. Pacjenci przebywający często na słońcu, muszą stosować kremy z filtrem przeciwsłonecznym i ograniczyć opalanie się trzy miesiące przed zabiegiem. Ponadto, nie należy depilować skóry w miejscu zabiegu. Faza przygotowań do peelingu z kwasem tróchlorooctowym obejmuje również stosowanie preparatów z AHA lub retinoidami w okresie 2 tygodni poprzedzających zabieg. Ich zadaniem jest obniżenie fizjologicznego pH skóry, co sprawia, że peeling jest bardziej efektywny [Starkman i Mangat, 2020]. W przypadku nowoczesnych formułacji wystarczy odstawienie używek i unikanie ekspozycji na promieniowanie UV.

Tabela I. Typy skóry według Fitzpatricka. Opracowano na podstawie [Chabior, 2009; Ata i Majewski, 2013]

Typ skóry	Oparzenie słoneczne	Ściemnienie skóry pod wpływem UV	Populacja
I	zawsze	nigdy	celtycka
II	zawsze	czasami	kaukaska
III	czasami	zawsze	kaukaska
IV	nigdy	zawsze	kaukaska
V	nigdy	zawsze	rdzenni Amerykanie
VI	nigdy	zawsze	Afroamerykanie

*Reakcja na pierwszą ekspozycję na słońce (przez 45–60 minut) w okresie lata, w południe w szerokości geograficznej 20–45°).

7. Przebieg zabiegu i zalecenia pozabiegowe

W dniu zabiegu, po wywiadzie i wykluczeniu przeciwwskazań, zabezpiecza się wrażliwe miejsca wazeliną, a skórę odtłuszcza się, przecierając gazikiem nasączonym alkoholem (od stopnia odtłuszczenia zależy głębokość zabiegu). Następnie nakłada się 3-5 warstw preparatu na skórę. W zależności od zaleceń producenta i miejsc stosowania kwasu, zalecane jest nakładanie 2-5 warstw na skórę twarzy i rąk oraz 1-3 warstw na szyję i dekolt. Na koniec skóra przemywana jest wodą i nałożony zostaje krem ochronny.

Nieco inaczej wykonuje się peeling Jessnera, który składa się z 14% kwasu salicylowego, rezorcynolu i kwasu mlekowego. Roztwór Jessnera jest stosowany od ponad 100 lat w kosmetologii, obecnie ze względu na działania drażniące rezorcynolu powstała zmodyfikowana wersja peelingu Jessnera, gdzie zastępuje się rezorcynol kwasem cytrynowym w tym samym stężeniu. Dla uzyskania powierzchownego peelingu nakłada się 2 warstwy preparatu, a czas pomiędzy nakładaniem kolejnych warstw powinien wynosić od 3 do 10 minut. Maksymalnie można położyć do 8 warstw peelingu.

Zalecenia pozabiegowe obejmują bezwzględny zakaz dotykania i zdrapywania powstałych po zabiegu strupów i złuszczonej się skóry, unikanie drażniących środków myjących (np. żeli z drobkami ścierającymi), perfum czy dezodorantów na bazie alkoholu na powierzchni skóry poddanej terapii. Dodatkowo, należy unikać depilacji oraz kąpieli słonecznych przez okres minimum 4 tygodni po zabiegu oraz stosować kremy z wysokim faktorem przeciwsłonecznym. Pielęgnacja domowa obejmuje intensywne nawilżanie i kojenie skóry przy użyciu specjalnych dermokosmetyków. W przypadku dużego dyskomfortu w trakcie gojenia się skóry, można przez krótki czas stosować preparaty z hydrokortyzonem. Pozwoli to zmniejszyć stan zapalny i zapobiec powstawaniu przebarwień pozapalnych.

W przypadku nowoczesnych peelingu, jak PQ Age Evolution®, PRX-T33®, BioRePeelCl3®, preparat nakłada się na oczyszczoną skórę i wciera do momentu wchłonięcia, po czym zmywa wodą. Podczas zabiegu nie obserwuje się zjawiska *frostingu*, nie obserwuje się też zmian typowych dla peelingu chemicznego, w postaci silnego zaczerwienienia czy obrzęku z późniejszym intensywnym złuszczeniem się naskórka. Efekty uzyskiwane podczas serii zabiegów nowoczesnymi peelinguami można porównać do rezultatów obserwowanych po wykonaniu średniogłębokiego peelingu chemicznego z zastosowaniem tradycyjnej formuły kwasu trójchlorooctowego [Deda i in., 2016]. Zalecenia pozabiegowe obejmują nawilżanie skóry, unikanie czynników drażniących i stosowanie fotoprotekcji.

8. Przeciwwskazania do peelingu chemicznego na bazie TCA

Do najważniejszych przeciwwskazań bezwzględnych do wykonywania zabiegu z użyciem TCA należy ciąża i okres karmienia piersią, obecność świeżych ran i blizn, fototerapia, alergia na składniki preparatu oraz aktywne choroby zapalne skóry. Do przeciwwskazań względnych (wymagających konsultacji lekarza) należy tanoreksja (nałogowe opalanie skóry), fototyp skóry V oraz VI w skali Fitzpatricka oraz nierealne oczekiwania co do rezultatów badania [Waldman i in., 2017].

9. Powikłania po kwasie TCA

Do najczęstszych powikłań po wykonaniu tradycyjnego peelingu chemicznego TCA zalicza się bliznowacenie, zaburzenia barwnikowe (hipopigmentacja albo przebarwienia pozapalne), kontaktowe zapalenie skóry, utrzymujący się rumień, nadkażenia bakteryjne oraz nadwrażliwość skóry na światło i zimno [Macierzyńska, 2010]. Wystąpienie powikłań można zminimalizować poprzez odpowiednią kwalifikację pacjenta do zabiegu, właściwą procedurę zabiegową oraz prawidłowe postępowanie pozabiegowe. W przypadku nowoczesnych formułacji dotychczas nie zaobserwowano i nie zgłoszono powikłań pozabiegowych.

10. Podsumowanie

W pracy omówiono wykorzystanie peelingu chemicznego na bazie kwasu tróchlorooctowego w kosmetologii. Peelingi na bazie TCA wydają się być sprawdzonym i skutecznym narzędziem w walce z różnymi defektami skórnymi. Analiza badań wskazuje jednak, że brakuje wysokiej jakości doniesień naukowych oceniających skuteczność nowych formułacji TCA bez uszkodzeń warstwy rogowej naskórka.

Bibliografia:

1. Alberico FP., Castellana R. (2014). TCA di nuova formulazione e radiofrequenze frazionata e capacitiva a 4MHz nel trattamento del fotoinvecchiamento. [Newly formulated TCA and fractional and capacitive 4MHz RF in the treatment of photoaging]. *La Medicina Estetica*, 38(2), 4-9 [abstract].
2. Ata P., Majewski S. (2013). Mechanizmy pigmentacji skóry. *Przegląd Dermatologiczny*, 100(3), 184-188.
3. Brody H.J., Monheit G.D., Resnik S.S., Alt T.H. (2000). A history of chemical peeling. *Dermatologic Surgery*, 26(5), 405-409.
4. Castellana R., De Sa Viana AC., Rizzi L. (2013). Stimolazione fibroblastica attraverso l'attivazione del sistema endocrino per applicazione di acido tric-loroacetico. [Fibroblast stimulation through the activation of the endocrine system for the application of the trichloroacetic acid]. *La Medicina Estetica*, 37(3), 188-193.[abstract]
5. Castellana R., Rizzi L. (2015). Mechanizm stymulacji fibroblastów wywołanej roztworem TCA- H2 O2 . *Dermatologia Estetyczna*, 1(96): 19-22.
6. Chabior A. (2009). Wartość fototypu skóry w przewidywaniu odczynu fototoksycznego po doustnym i kąpielowym zastosowaniu psoralenu u pacjentów przed planowaną PUVA-terapią. *Przegląd Dermatologiczny*, 96, 255-263.
7. Cotellessa C., Peris K., Fargnoli MC., Mordenti C., Giacomello RS., Chimenti S. (2003). Microabrasion versus microabrasion followed by 15% trichloroacetic acid for treatment of cutaneous hyperpigmentations in adult females. *Dermatologic Surgery*, 29(4):352-6; discussion 356.
8. Czarnota A. (2005). Chemoeksfoliacja – substancje stosowane w peelingach medycznych oraz wskazania do ich stosowania. *Kosmetologia Estetyczna*, 2(6), 147-152.
9. Dawgul M., Barańska-Rybak W. (2009). Zastosowanie peelingu chemicznego w dermatologii. *Polish Journal of Cosmetology*, 12(1): 2-14.
10. Deda A., Błońska-Fajfrowska B. (2016). Zastosowanie PRX-T33 w terapii starzenia się skóry - obserwacje własne. *Dermatologia Estetyczna*, 18(1), 35-40.

11. Deda A., Wilczyński S., Błońska-Fajfrowska B. (2016). Preparat PRX-T33 do chemicznej stymulacji skóry - skuteczność przeciwstarzeniowa. Doświadczenia własne. *Dermatologia Estetyczna*, 18(4-5), 292-298.
12. Diehl C. (2017). Chemical peeling in dermatology Part I. History, definition, classification, description, indications with proofs of efficacy. *Український журнал дерматології, венерології, косметології*. 1, 34-4.
13. Garg S., Thami GP., Bhalla M., Kaur J., Kumar A. (2019). Comparative Efficacy of a 35% Glycolic Acid Peel Alone or in Combination With a 10% and 20% Trichloroacetic Acid Spot Peel for Melasma: A Randomized Control Trial. *Dermatologic Surgery*, 45(11), 1394-1400.
14. Gozali MV., Zhou B. (2015). Effective treatments of atrophic acne scars. *Journal of Clinical and Aesthetic Dermatology*, 8(5), 33-40.
15. Hassan KM., Benedetto AV. (2013). Facial skin rejuvenation: ablative laser resurfacing, chemical peels, or photodynamic therapy? Facts and controversies. *Clinical Dermatolpgy*, 31(6), 737-740.
16. Holzer G., Pinkowicz A., Radakovic S., Schmidt JB., Tanew A. (2017). Randomized controlled trial comparing 35% trichloroacetic acid peel and 5-aminolaevulinic acid photodynamic therapy for treating multiple actinic keratosis. *British Journal of Dermatology*; 176(5),1155-1161.
17. Kapuścińska A, Nowak IA. (2015). Zastosowanie kwasów organicznych w terapii trądziku i przebarwień skóry. *Postepy Higieny i Medycyny Doświadczalnej (online)*,69, 374-383.
18. Khater M., Nasr M., Salah S., Khattab FM. (2020). Clinical evaluation of the efficacy of trichloroacetic acid 70% after microneedling vs intradermal injection of 5-fluorouracil in the treatment of nonsegmental vitiligo; A prospective comparative study [published online ahead of print, 2020 May 7]. *Dermatologic Therapy*, e13532.
19. Kubiak M., Mucha P., Rotsztejn H. (2020). Comparative study of 15% trichloroacetic acid peel combined with 70% glycolic acid and 35% trichloroacetic acid peel for the treatment of photodamaged facial skin in aging women. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 19(1),137-146.
20. Lee KC., Wright M., Kulesza J., Brody HJ., Wambier C., International Peeling Society. (2020). Reviving the call for weight by volume standardization of trichloroacetic acid peel solutions. *Journal of the American Academy of Dermatology*; 82,1542-1544.
21. Macierzyńska A. (2010). Powikłania po peelingach chemicznych. *Polish Journal of Cosmetology*, 13(2): 82-87.
22. O'Connor AA., Lowe PM., Shumack S., Lim AC. (2017). Chemical peels: A review of current practice. *Australasian Journal of Dermatology*, 59(3), 171-181.
23. Pathak A., Mohan R., Rohrich RJ. (2020). Chemical Peels: Role of Chemical Peels in Facial Rejuvenation Today. *Plastic and Reconstructive Surgery*, 145(1):58e-66e.
24. Pawlik A. (2017). Zastosowanie kwasu trójchloorooctowego TCA w kosmetologii. *Kosmetologia Estetyczna*, 3(6),273-275.
25. Puri N. (2015). Efficacy of Modified Jessner's Peel and 20% TCA Versus 20% TCA Peel Alone for the Treatment of Acne Scars. *Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery*, 8(1), 42-45.

26. Roguś-Skorupska D., Chodorowska G. (2005). Peelingi w dermatologii. Borgis - Nowa Medycyna 2.
27. Soleymani T., Lanoue J., Rahman Z. (2018). A Practical Approach to Chemical Peels: A Review of Fundamentals and Step-by-step Algorithmic Protocol for Treatment. Journal of Clinical and Aesthetic Dermatology, 11(8),21–28.
28. Starkman SJ., Mangat DS. (2020). Chemical Peel (Deep, Medium, Light). Facial Plastic Surgery Clinics of North America, 28(1), 45–57.
29. Waldman A., Bolotin D., Arndt KA., Dover JS., Roy G., Chapas A., Iyengar S., Kilmer S., Krakowski AC., Lawrence N. Prather HB., Rohrer TE. Schlosser BJ., Kim John YS., Shumaker PR., Spring LK., Alam M. (2017). ASDS Guidelines Task Force: Consensus Recommendations Regarding the Safety of Lasers, Dermabrasion, Chemical Peels, Energy Devices and Skin Surgery During and After Isotretinoin Use. Dermatologic Surgery 43(10), 1249-1262.

Wykaz stron internetowych :

30. PQ Age Evolution® Promoitalia, <https://webpromoitalia.com/en/home/>
31. PRX-T33® WiQOmed Italy, <https://en.wiqomed.com/indicazioni-prx-t33/>
32. BioRePeelCl3® Cmed Aesthetics Italy, <https://www.cmedaesthetics.com/trattamento-viso/>

3. WPLYW NADMIERNEJ PODAŻY CUKRU NA ZDROWIE. WYBRANE ZAGADNIENIA

Karolina Kosmala

Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Wydział medyczny, kierunek lekarsko-dentystyczny

ul. Aleksandra Fredry 10

61-701 Poznań

Email: karolina.kosmala25@gmail.com

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

W procesie spożywania pokarmu do ludzkiego organizmu dostarczane są niezbędne do życia składniki odżywcze: węglowodany, białko, tłuszcze, witaminy oraz składniki mineralne, dzięki którym może on właściwie funkcjonować. Należy jednak pamiętać o właściwej ilości i jakości spożywanego pokarmu oraz zachowaniu odpowiednich proporcji między jego składnikami.

Węglowodany stanowią główne źródło energii dla ludzkiego organizmu, ale ich nadmierna podaż może być przyczyną licznych problemów zdrowotnych. W dietetyce dzieli się je na węglowodany przyswajalne (trawione i wchłaniane w przewodzie pokarmowym człowieka, powodujące wzrost stężenia glukozy we krwi, np. skrobia i cukry proste – w tym znany wszystkim „cukier biały” czyli sacharoza lub inaczej cukier rafinowany) oraz nieprzyswajalne (niewchłaniane, nie podnoszą stężenia glukozy we krwi, znane jako „błonnik”) [Gawęcki, Berger, Brzozowska, 2011].

W zależności od rodzaju i ilości węglowodanów zawartych w produktach będziemy mieli do czynienia z różnym wzrostem glikemii (tzw. „glikemia poposiłkowa”, definiowana jako wzrost stężenia glukozy we krwi po spożyciu posiłku) [American Diabetes Association, 2001; Gawęcki i in., 2011]. W celu ułatwienia planowania diety wprowadzono pojęcie indeksu glikemicznego (IG), który oznacza wzrost stężenia glukozy we krwi po spożyciu żywności zawierającej 50g węglowodanów w porównaniu ze wzrostem glikemii po spożyciu 50g glukozy. Jego wartość wyrażana jest w procentach i odnosi się do wzrostu glikemii wywołwanego przez czystą glukozę (IG glukozy=100%). W rezultacie spożywanie produktów o wyższych wartościach IG będzie wiązało się z większymi wartościami poposiłkowych glikemii. W praktyce jednak większe zastosowanie ma wartość ładunku glikemicznego (GL), który jest iloczynem indeksu glikemicznego i zawartości węglowodanów przyswajalnych w danym produkcie lub posiłku. Może być on wyrażany

w przeliczeniu na zwyczajowo spożywane porcje danego produktu, dzięki czemu ułatwia obliczenie łącznego ładunku glikemicznego sporządzonej potrawy [Gawęcki i in., 2011].

W dzisiejszych czasach często mamy jednak do czynienia z wysoko przetworzoną żywnością oraz produktami słodzonymi wysokofruktozowym syropem kukurydzianym [Lebiedzińska, 2008]. W wyniku tego przeciętna podaż cukrów w codziennej diecie znacznie przekracza zalecane wartości [Johnson i in., 2009]. Takie postępowanie może nieść za sobą poważne konsekwencje zdrowotne i przyczyniać się do wystąpienia licznych schorzeń.

2. Materiały i metody

W artykule wykorzystane zostały materiały dostępne w serwisach PubMed i Google Scholar (wyniki wyszukiwania słów takich jak: „węglowodany”, „cukrzyca”, „otyłość”, „cukier”, „napoje słodzone cukrem”, „indeks glikemiczny”, „ładunek glikemiczny”, „starzenie skóry”, „trądzik pospolity”, „glikemia” w języku polskim i angielskim).

Celem niniejszej pracy było przybliżenie problemu nadmiernej podaży cukrów w diecie oraz przedstawienie jej szkodliwego wpływu na kondycję ludzkiego organizmu.

3. Dyskusja

Napoje słodzone cukrem

Mianem cukrów dodanych określa się cukry i syropy, które dodawane są do pożywienia w trakcie obróbki lub przygotowania. W 2009 r. Amerykańskie Towarzystwo Kardiologiczne określiło, że ich głównym źródłem w diecie są napoje bezalkoholowe i inne napoje słodzone cukrem (sugar-sweetened beverages; SSB). W swoim raporcie opisują, że w latach 2001-2004 średnie spożycie cukrów dodanych wyniosło 22.2 łyżeczki dziennie, co odpowiada 355 kaloriom; wartość ta była najwyższa dla grupy wiekowej 14 do 18 lat i wyniosła 34.3 łyżeczki dziennie (549 kalorie). Warto podkreślić, iż organizacja ta zaleca ograniczyć spożycie cukru do 25g/dzień dla kobiet i 37.5g/dzień dla mężczyzn [Johnson i in., 2009].

Spożycie SSB na świecie wzrosło znacząco w ostatnich dekadach, idąc w parze ze zwiększoną zapadalnością na otyłość. Biorąc pod uwagę choroby towarzyszące, zmniejszoną jakość życia i wydatki finansowe z nią związane, dla wielu krajów programy profilaktyki tej jednostki chorobowej są priorytetem. Wykazano, iż dostępność SSB zwiększa się istotnie wraz ze wzrostem rozwoju ekonomicznego kraju oraz została powiązana ze współczynnikami chorobowości na nadwagę i otyłość. Określono, iż wzrost dostępności SSB o 10% powoduje średnio o 0.4 więcej dorosłego z nadwagą lub otyłością na 100 mieszkańców [Ferretti i Mariani, 2019]. Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization, WHO) promuje walkę z otyłością, wspierając wprowadzanie podatku cukrowego, będącego rodzajem podatku akcyzowego nakładanego na napoje słodzone cukrem, w celu zmniejszenia ich sprzedaży i w efekcie konsumpcji. Badania przeprowadzone w Filadelfii potwierdziły jego skuteczność [Roberto i in., 2019]. Dowiedziono też, iż istnieje zależność pomiędzy spadkiem spożycia cukru i spowolnieniem rocznego wzrostu zapadalności na otyłość [Faruque i in., 2019].

Regularne spożywanie SSB może powodować insulinooporność, zaburzenia funkcji komórek trzustki, nadciśnienie tętnicze, gromadzenie się tkanki tłuszczowej oraz

dyslipidemię, prowadzącą do odkładania się blaszek miażdżycowych w naczyniach, a tym samym przyczyniając się do rozwoju zespołu metabolicznego i cukrzycy typu 2 [Malik, Popkin, Bray, Després, Hu, 2010]. Ponadto został zaobserwowany wzrost jednego ze wskaźników stanu zapalnego, białka C-reaktywnego, u młodych mężczyzn regularnie spożywających SSB w czasie trzech tygodni [Aeberli i in., 2011].

Na podstawie przeglądu literatury z ostatniej dekady stwierdzono, że spożycie SSB zwiększa ryzyko zachorowania na zespół metaboliczny, cukrzycę typu 2 oraz choroby sercowo-naczyniowe [Deshpande, Mapanga, Essop, 2017].

Również w Europie potwierdzony został związek pomiędzy spożywaniem SSB a występowaniem cukrzycy typu 2. Warto podkreślić, że tej korelacji nie wykazano dla soków, nektarów oraz napojów słodzonych sztucznie. [InterActConsortium, 2013] Podobne wnioski zostały wysnute rok później [Greenwood i in. 2014].

Konsumpcja przez dzieci o masie ciała mieszczącej się w odpowiedniej dla wieku normie, napojów pozbawionych kalorii zamiast SSB zmniejsza przyrost masy ciała i akumulację tkanki tłuszczowej [De Ruyter, Olthof, Seidell, Katan, 2012]. Jednak z powodu braku badań nad ich długoterminowym wpływem na zdrowie bez konfliktu interesów, nie należy promować tego typu napojów jako elementów zdrowej diety. [Borges i in., 2017]

Cukrzyca

Cukrzyca jest grupą chorób metabolicznych charakteryzujących się hiperglikemią wynikającą z defektu działania insuliny [Hołowiecki, 2017]. Przewlekła hiperglikemia powoduje zaburzenie funkcji oraz uszkodzenie organów takich jak nerki, serce czy aparat narządu wzroku. Wykazano, że cukrzyca oraz jej powikłania są czynnikiem ryzyka wystąpienia nie tylko chorób somatycznych, ale także psychicznych takich jak depresja. [De Groot, Anderson, Freedland, Clouse, Lustman, 2001; De Groot i in., 2010].

Ocenia się, że około 8.8% populacji światowej (415 milionów ludzi) cierpi na cukrzycę, w Polsce na cukrzycę choruje 2.86 miliona osób. Prognozy wskazują, że do roku 2040 liczba osób chorujących na cukrzycę wzrośnie do 642 milionów co będzie wynikać z urbanizacji, zmiany nawyków żywieniowych oraz stylu życia [Chawla, Chawla, Jaggi, 2016; Shan, Li, Khamaisi, Qiang, 2017].

Główne typy cukrzycy to cukrzyca typu I spowodowana zniszczeniem komórek β trzustki w procesie autoimmunologicznym, cukrzyca typu II wynikająca z postępującego upośledzenia wydzielania insuliny, cukrzyca o znanej etiologii oraz cukrzyca ciążowa – rozpoznawana podczas ciąży.

Objawy cukrzycy są związane z typem oraz dynamiką przebiegu choroby, stąd charakteryzują się nieswoistością oraz dużym zróżnicowaniem. Wśród najczęstszych objawów klinicznych cukrzycy wymienia się wielomocz, osłabienie i senność spowodowane odwodnieniem, wzmożone pragnienie i, rzadziej, chudnięcie. [Hołowiecki, 2017]

Powikłania cukrzycy mają charakter ostry i/lub przewlekły. Do powikłań ostrych należą kwasica i śpiączka ketonowa spowodowana nagłym i znacznym niedoborem insuliny, zespół hiperglikemiczno-hiperosmolalny rozwijający się najczęściej u chorych na cukrzycę typu 2 z zachowanym resztkowym wydzielaniem insuliny, kwasicę mleczanową oraz hipoglikemię polekową. [Hołowiecki, 2017]

Przewlekłe powikłania dzieli się tradycyjnie na mikroangiopatyczne do których zalicza się; powikłania oczne, nerkowe, neuropatię cukrzycową oraz makroangiopatyczne wynikające głównie z przyspieszonego procesu miażdżycowego. Należy zauważyć, że podział ten jest umowny, procesy makro- i mikroangiopatyczne są ze sobą ściśle powiązane, patogeneza powikłań cukrzycy jest złożona, a jej podstawą jest hiperglikemia. [Chawla i in., 2016]

Cukrzyca wywołuje patognomiczne zmiany w mikrokrażeniu, powodując pogrubienie kapilarnej błony podstawnej w tętniczkach kłębuszków nerkowych, siatkówki, myocardium, skórze oraz mięśniach. Skutkuje to nieprawidłowym funkcjonowaniem omawianych naczyń prowadząc do wystąpienia nadciśnienia tętniczego, opóźnienia gojenia się ran oraz tkankowej hipoksemii [Chawla i in., 2016], czego przykładem jest stopa cukrzycowa.

Za rozwój omawianych powikłań naczyniowych odpowiadają, pozostając we wzajemnej zależności, końcowe produkty glikacji, stres oksydacyjny, proliferacja *vasa vasorum*, aktywacja śródbłonkowej syntazy tlenu azotu oraz aktywacja kinazy białkowej. Końcowe produkty glikacji (*Advanced glycation end-products*, AGE's) są heterogenną grupą cząsteczek powstałą na skutek nieenzymatycznej glikacji białek. W wyniku tego procesu dochodzi do zaburzenia ich budowy oraz funkcjonowania.

Stres oksydacyjny wywołany przez nadprodukcję reaktywnych form tlenu ROS (*reactive oxygen species*) powoduje między innymi podniesioną aktywność szlaku poliolowego, nieenzymatycznej glikacji białek oraz prowadzi do aktywacji kinazy białkowej. Hiperglikemia powoduje powstawanie reaktywnych form tlenu, które z kolei powodują uszkodzenie mitochondrialnego DNA [Chawla i in., 2016].

W rozwoju powikłań cukrzycy badacze podkreślają rolę subklinicznego stanu zapalnego. Zauważono, iż hiperglikemia zwiększa adhezję monocytów do śródbłonka naczyń. Proces ten, w połączeniu z tworzeniem wolnych rodników oraz AGE's, odpowiada za niszczenie śródbłonka. Poziomy markerów stanu zapalnego, takich jak CRP, fibrynogen czy plazminogen rosną wraz z postępem cukrzycy [Chawla i in., 2016].

Główną przyczyną śmierci w cukrzycy są choroby układu sercowo-naczyniowego. Należy podkreślić, że za patomechanizm w rozwoju choroby niedokrwiennej serca u cukrzyków odpowiada nie tylko hiperglikemia, ale również wysokie ciśnienie tętnicze krwi oraz hiperlipidemia [Nickerson i Dutta, 2012]. Należy w tym momencie wspomnieć o zespole metabolicznym, który nie stanowi odrębnej jednostki chorobowej, a jest zbiorem powiązanych ze sobą czynników ryzyka rozwoju cukrzycy typu 2 oraz miażdżycy [Rochlani, Pothineni, Kovelamudi, Mehta, 2017]. Głównym czynnikiem etiologicznym zespołu metabolicznego jest dodatni bilans energetyczny, który prowadzi do rozwoju nadwagi oraz otyłości [Hołowiecki, 2017].

Depresja występuje u cukrzyków od dwóch do trzech razy częściej w porównaniu do populacji zdrowej. Wykazano również, że u osób cierpiących zarówno na cukrzycę jak i depresję, poprawa stanu psychicznego prowadzi do lepszej kontroli glikemii, a lepsza kontrola glikemii skutkuje poprawą stanu psychicznego. Należy zwrócić uwagę na fakt, że osoby cierpiące na depresję mają większe ryzyko rozwinięcia cukrzycy typu drugiego [Bădescu i in., 2016; De Groot i in. 2001; De Groot i in., 2010].

Udowodniono, że ścisła kontrola glikemii zmniejsza częstość występowania powikłań mikroangiopatycznych, dlatego też u pacjentów objętych omawianą chorobą należy

przewodzą wielowektorowe leczenie oparte o farmakoterapię, wysiłek fizyczny, zdrową dietę oraz w razie potrzeby – psychoterapię [De Groot i in., 2010; Nickerson i Dutta, 2012].

Związek pomiędzy spożyciem cukru a występowaniem próchnicy zębów

Według Światowej Organizacji Zdrowia (World Health Organization, WHO) próchnica zębów jest najbardziej powszechną chorobą niezakaźną na świecie [WHO, 2017]. Występuje u ludzi w każdym wieku, od niemowląt do osób starszych. W przebiegu próchnicy dochodzi do demineralizacji części nieorganicznej, a następnie do rozpadu części organicznej twardych tkanek zęba. Dalszy rozwój procesu próchnicowego może prowadzić do zapalenia miazgi, zapalenia tkanek okołowierzchołkowych [Piątowska, 2009], a nawet do konieczności ekstrakcji zęba. Aby zmniejszyć zapadalność oraz zapobiegać skutkom choroby, takim jak np. ból, kosztowne leczenie czy utrata uzębienia, warto wiedzieć co przyczynia się do powstawania choroby oraz jak wygląda jej profilaktyka.

Jednym z głównych czynników warunkujących powstawanie próchnicy jest cukier [FDI World Dental Federation, 2016]. Na występowanie i przebieg próchnicy zębów ma również wpływ wiele innych czynników. Do najważniejszych z nich, oprócz cukru stanowiącego substrat, należą: bakterie próchnicotwórcze, przede wszystkim *Streptococcus mutans*, podatność tkanek zęba oraz czas [Stodolak i Fuglewicz, 2014]. Ubytki próchnicowe powstają na skutek działania kwasów produkowanych przez bakterie próchnicotwórcze. Wytworzone kwasy, a przede wszystkim kwas mlekowy, mrówkowy i octowy powodują obniżenie pH płytki nazębnej. Do produkcji kwasów zaś niezbędne jest dostarczenie bakteriom substratu. Z dostarczonego z pożywieniem cukru bakterie produkują również polisacharydy zewnątrzkomórkowe, wchodzące w skład płytki nazębnej.

Do cukrów wykorzystywanych przez bakterie do produkcji kwasów w procesie fermentacji należą: monosacharydy – glukoza i fruktoza, disacharydy – sacharoza, maltoza i laktoza oraz polisacharydy – glukan, fruktan, mutan i skrobia [Jańczuk, Kaczmarek, Lipski, 2018, s. 197]. Spośród wymienionych najbardziej kariogennym węglowodanem jest sacharoza. Z kolei najmniejszy potencjał próchnicotwórczy charakteryzuje skrobię. Ważny jest też podział cukrów na: cukry wewnętrzne, cukry mleczne oraz cukry wolne (niemleczne zewnętrzne cukry). Cukry wewnętrzne to cukry występujące w strukturze warzyw i owoców, cukry mleczne są obecne w mleku i produktach mlecznych, a cukry wolne obejmują cukry dodane do pożywienia i napojów oraz występujące naturalnie w miodzie, syropach i sokach owocowych [FDI World Dental Federation, 2016]. Dwie pierwsze grupy nie mają istotnego wkładu w rozwój próchnicy. Najważniejszy czynnik ryzyka próchnicy zębów stanowią cukry wolne i dla tej właśnie grupy cukrów WHO wydało wytyczne, aby ograniczyć ich spożycie do 10% całkowitej pobranej energii, a nawet sugeruje dalszą ich redukcję do mniej niż 5% całkowitej energii dostarczanej z pożywienia [Moynihan, 2016].

Na związek pomiędzy spożyciem cukru a występowaniem próchnicy wpływają również częstość oraz forma przyjmowanych cukrów. Wykazano wzrost intensywności próchnicy u dzieci spożywających słodczy kilka razy w tygodniu w stosunku do tych, które słodczy jadły okazjonalnie, bądź raz w tygodniu [Chorzewska, Wasilczuk, Marczuk-Kolada, Obidzińska, Łuczaj-Cepowicz, Kuźmiuk, 2015]. Ponadto zjedzenie większej ilości słodczy jednorazowo jest mniej niebezpieczne niż częste spożywanie mniejszych porcji słodczy [Jańczuk, 2018]. Wysoki potencjał próchnicotwórczy charakteryzuje pokarmy, które na długo

zalegają w jamie ustnej, czyli o konsystencji kleistej. Częste spożywanie cukrów oraz przyjmowanie ich w formie lepkiej wiąże się z dłuższym czasem obniżonego pH płytki nazębnej. Spadek pH poniżej wartości krytycznej, która wynosi 5,5 powoduje utratę substancji mineralnych ze szkliwa (demineralizację), ponieważ szkliwo rozpuszcza się w środowisku o wartości pH 5-6 [Touger-Decker i van Loveren, 2003].

Wpływ nadmiernego spożycia cukru na skórę

Nadmierne spożycie cukru może być przyczyną problemów dermatologicznych. W badaniu z 2016 roku dowiedziono, że istnieje pozytywna korelacja między dietą bogatą w pokarmy o wysokim indeksie glikemicznym, a występowaniem trądziku pospolitego [Čerman i.in, 2016]. W innych badaniach sprawdzano również wpływ zmiany diety na taką o niskim indeksie i ładunku glikemicznym na zmiany skórne u pacjentów z trądzikiem pospolitym. W jednym z nich (badanie randomizowane) grupa badana zmniejszyła spożycie produktów o wysokim indeksie glikemicznym (IG) na korzyść pokarmów bogatych w białko lub o niższym IG. Dla uczestników badania sporządzono specjalne plany żywieniowe. Grupa kontrolna miała natomiast spożywać pokarmy typowe dla ich normalnej diety tj. o wysokim i średnim IG. Przestrzeganie diety przez uczestników było monitorowane (wywiady telefoniczne, ocena dziennego ładunku glikemicznego, próbki moczu). Obliczano wskaźnik glikemii korzystając ze wzoru $\sum$ (indeks glikemiczny danego produktu x udział węglowodanów ogółem w danym produkcie) oraz ładunek glikemiczny ze wzoru $\sum$ (indeks glikemiczny danego produktu x zawartość węglowodanów/100). Lekarz dermatolog oceniał występowanie i nasilenie zmian trądzikowych za pomocą zmodyfikowanej techniki liczenia zmian Cunliffe-Leeds. Wykazano, że po 12 tygodniach dieta o niskim ładunku glikemicznym w znacznym stopniu wpływa na zmniejszenie zmian skórnych w przebiegu trądziku pospolitego w porównaniu z dietą o wysokim ładunku glikemicznym [Smith, Mann, Braue, Mäkeläinen, Varigos, 2007].

W innym badaniu, oceniono wpływ diety o niskim indeksie i ładunku glikemicznym na biochemiczne czynniki będące związane z występowaniem trądziku u osób dorosłych, w porównaniu do standardowej diety. Po tej, trwającej 2 tygodnie, randomizowanej i kontrolowanej próbie stwierdzono, że dieta o niskim indeksie i ładunku glikemicznym znacząco wpływa na zmniejszenie stężenia Insulinopodobnego czynnika wzrostu-1 (IGF-1), który jest jednym z czynników biorących udział w patogenezie trądziku [Burris, Shikany, Rietkerk, Woolf, 2018].

Ponadto w jednej z prac opisano zarówno kliniczne, jak również histopatologiczne efekty stosowania diety o niskim ładunku glikemicznym przez okres 10 tygodni w leczeniu trądziku pospolitego. Dowiedziono, że przynosi ona poprawę stanu wspomnianej choroby, a w badaniu histopatologicznym próbek skóry stwierdzono zmniejszenie stanu zapalnego i zmniejszenie wielkości gruczołów łojowych [Kwon i.in, 2012].

Nie bez znaczenia jest również wpływ nadmiernego spożycia cukru na proces starzenia się skóry. Badania pokazują, że między innymi cukier jest ściśle związany z mechanizmem starzenia się skóry. Jego nadmierna podaż powoduje akumulację AGE'sco wiąże się z przyspieszonym starzeniem skóry [Cao, Xiao, Wu, Ge, 2020]. Jednym z białek szczególnie podatnych na glikację jest kolagen [Nguyen i Katta, 2015]. Do przykładowych konsekwencji tego procesu należą międzycząsteczkowe sieciowania kolagenu, przez co staje

się on bardziej sztywny i podatny na bodźce mechaniczne czy zaburzenie procesu wymiany i zastępowania kolagenu funkcjonalnymi cząsteczkami tego białka, gdyż glikowany kolagen odporny jest na degradację przez metaloproteiny macierzy [Avery i Bailey, 2006; DeGroot i.in, 2001].

4. Podsumowanie

Nadmierne spożycie cukrów niewątpliwie zwiększa ryzyko wystąpienia wyżej opisanych schorzeń. Wiedza o jego konsekwencjach jest niezbędna, ponieważ przyczynia się ono do wystąpienia tak popularnych schorzeń jak próchnica czy trądzik pospolity, a nawet przyspiesza proces starzenia skóry. Ponadto, konieczne jest ciągle zwiększanie świadomości społeczeństwa na temat chorób cywilizacyjnych związanych z nadmierną podażą cukrów, z wyszczególnieniem towarzyszących im powikłań. W ostatnim czasie powstało wiele projektów, których celem jest nagłaśnianie i poszukiwanie efektywnych sposobów walki z tym problemem. Należy częściej podkreślać jak ważne są dokonywane przez nas codzienne wybory żywieniowe. To właśnie one mogą uchronić nas przed chorobami, które nie są wyłącznie teoretycznym problemem, ale grożą poważnymi konsekwencjami, które mogą zagrażać życiu lub w znacznym stopniu obniżyć jego jakość.

Bibliografia:

1. Aeberli, I., Gerber, P. A., Hochuli, M., Kohler, S., Haile, S. R., Gouni-Berthold, I., Berthold, H. K., Spinass, G. A., & Berneis, K. (2011). Low to moderate sugar-sweetened beverage consumption impairs glucose and lipid metabolism and promotes inflammation in healthy young men: a randomized controlled trial. *The American journal of clinical nutrition*, 94(2), 479–485. <https://doi.org/10.3945/ajcn.111.013540>
2. American Diabetes Association (2001). Postprandial blood glucose. *American Diabetes Association. Diabetes care*, 24(4), 775–778. <https://doi.org/10.2337/diacare.24.4.775>
3. Avery, N. C., & Bailey, A. J. (2006). The effects of the Maillard reaction on the physical properties and cell interactions of collagen. *Pathologie-biologie*, 54(7), 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.patbio.2006.07.005>
4. Bădescu, S. V., Tătaru, C., Kobylinska, L., Georgescu, E. L., Zahiu, D. M., Zăgrean, A. M., & Zăgrean, L. (2016). The association between Diabetes mellitus and Depression. *Journal of medicine and life*, 9(2), 120–125.
5. Borges, M. C., Louzada, M. L., de Sá, T. H., Laverty, A. A., Parra, D. C., Garzillo, J. M., Monteiro, C. A., & Millett, C. (2017). Artificially Sweetened Beverages and the Response to the Global Obesity Crisis. *PLoS medicine*, 14(1), e1002195. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1002195>
6. Burris, J., Shikany, J. M., Rietkerk, W., & Woolf, K. (2018). A Low Glycemic Index and Glycemic Load Diet Decreases Insulin-like Growth Factor-1 among Adults with Moderate and Severe Acne: A Short-Duration, 2-Week Randomized Controlled Trial. *Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics*, 118(10), 1874–1885. <https://doi.org/10.1016/j.jand.2018.02.009>
7. Cao, C., Xiao, Z., Wu, Y., & Ge, C. (2020). Diet and Skin Aging-From the Perspective of Food Nutrition. *Nutrients*, 12(3), 870. <https://doi.org/10.3390/nu12030870>

8. Çerman, A. A., Aktaş, E., Altunay, İ. K., Arıcı, J. E., Tulunay, A., & Ozturk, F. Y. (2016). Dietaryglycemicfactors, insulin resistance, and adiponectinlevels in acnevulgaris. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 75(1), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2016.02.1220>
9. Chawla, A., Chawla, R., & Jaggi, S. (2016). Microvascular and macrovascular complications in diabetes mellitus: Distinct or continuum?. *Indian journal of endocrinology and metabolism*, 20(4), 546–551. <https://doi.org/10.4103/2230-8210.183480>
10. Chorzewska E., Wasilczuk U., Marczuk-Kolada G., Obidzińska M., Łuczaj-Cepowicz E., Kuźmiuk A. (2015). Wpływ nawyków żywieniowych i wykształcenia rodziców na intensywność próchnicy u dzieci w wieku przedszkolnym, *Nowa Stomatol* 2015; 20(4): 142-148 DOI: 10.5604/14266911.1188965
11. De Groot, J., Verzijl, N., Wenting-Van Wijk, M. J., Bank, R. A., Lefeber, F. P., Bijlsma, J. W., & TeKoppele, J. M. (2001). Age-related decrease in susceptibility of human articular cartilage to matrix metalloproteinase-mediated degradation: the role of advanced glycation end products. *Arthritis and rheumatism*, 44(11), 2562–2571. [https://doi.org/10.1002/1529-0131\(200111\)44:11<2562::aid-art437>3.0.co;2-1](https://doi.org/10.1002/1529-0131(200111)44:11<2562::aid-art437>3.0.co;2-1)
12. De Groot, M., Anderson, R., Freedland, K. E., Clouse, R. E., & Lustman, P. J. (2001). Association of depression and diabetes complications: a meta-analysis. *Psychosomatic medicine*, 63(4), 619–630. <https://doi.org/10.1097/00006842-200107000-00015>
13. De Groot, M., Kushnick, M., Doyle, T., Merrill, J., McGlynn, M., Shubrook, J., & Schwartz, F. (2010). Depression Among Adults With Diabetes: Prevalence, Impact, and Treatment Options. *Diabetes spectrum : a publication of the American Diabetes Association*, 23(1), 15–18. <https://doi.org/10.2337/diaspect.23.1.15>
14. De Ruyter, J. C., Olthof, M. R., Seidell, J. C., & Katan, M. B. (2012). A trial of sugar-free or sugar-sweetened beverages and body weight in children. *The New England journal of medicine*, 367(15), 1397–1406. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1203034>
15. Deshpande, G., Mapanga, R. F., & Essop, M. F. (2017). Frequent Sugar-Sweetened Beverage Consumption and the Onset of Cardiometabolic Diseases: Cause for Concern?. *Journal of the Endocrine Society*, 1(11), 1372–1385. <https://doi.org/10.1210/js.2017-00262>
16. Faruque, S., Tong, J., Lacmanovic, V., Agbonghae, C., Minaya, D. M., & Czaja, K. (2019). The Dose Makes the Poison: Sugar and Obesity in the United States - a Review. *Polish journal of food and nutrition sciences*, 69(3), 219–233. <https://doi.org/10.31883/pjfns/110735>
17. Ferretti, F., & Mariani, M. (2019). Sugar-sweetened beverage affordability and the prevalence of overweight and obesity in a cross section of countries. *Globalization and health*, 15(1), 30. <https://doi.org/10.1186/s12992-019-0474-x>
18. Gawęcki, J., Berger, S., & Brzozowska, A. (2011). *Żywność człowieka*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
19. Greenwood, D., Threapleton, D., Evans, C., Cleghorn, C., Nykjaer, C., Woodhead, C., & Burley, V. (2014). Association between sugar-sweetened and artificially sweetened soft drinks and type 2 diabetes: Systematic review and dose-response

- meta-analysis of prospectivestudies. *British Journal of Nutrition*, 112(5), 725-734. doi:10.1017/S0007114514001329
20. Hołowiecki, J. (2017). *Interna Szczeklika 2017 Podręcznik chorób wewnętrznych*. W G. Piotr, G. Piotr (Red.), *Interna Szczeklika 2017. Medycyna Praktyczna*.
 21. InterActConsortium, Romaguera, D., Norat, T., Wark, P. A., Vergnaud, A. C., Schulze, M. B., van Woudenberg, G. J., Drogan, D., Amiano, P., Molina-Montes, E., Sánchez, M. J., Balkau, B., Barricarte, A., Beulens, J. W., Clavel-Chapelon, F., Crispim, S. P., Fagherazzi, G., Franks, P. W., Grote, V. A., Huybrechts, I., ... Wareham, N. J. (2013). Consumption of sweetbeverages and type 2 diabetesincidence in Europeanadults: results from EPIC-InterAct. *Diabetologia*, 56(7), 1520–1530. <https://doi.org/10.1007/s00125-013-2899-8>
 22. Jańczuk Z., Kaczmarek U., Lipski M. (2018). *Stomatologia zachowawcza z endodoncją*. Warszawa: PZWL, s. 197.
 23. Johnson, R. K., Appel, L. J., Brands, M., Howard, B. V., Lefevre, M., Lustig, R. H., Sacks, F., Steffen, L. M., Wylie-Rosett, J., & American HeartAssociationNutritionCommittee of the Council on Nutrition, Physical Activity, and Metabolism and the Council on Epidemiology and Prevention (2009). Dietarysugarsintake and cardiovascularhealth: a scientificstatement from the American HeartAssociation. *Circulation*, 120(11), 1011–1020. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.192627>
 24. Kwon, H. H., Yoon, J. Y., Hong, J. S., Jung, J. Y., Park, M. S., &Suh, D. H. (2012). Clinical and histologicaleffect of a lowglycaemicload diet in treatment of acnevulgaris in Koreanpatients: a randomized, controlledtrial. *Acta dermato-venereologica*, 92(3), 241–246. <https://doi.org/10.2340/00015555-1346>
 25. Lebiedzińska, A. (2008). Węglowodany w diecie człowieka. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLI, 3, 215-218.
 26. Malik, V. S., Popkin, B. M., Bray, G. A., Després, J. P., & Hu, F. B. (2010). Sugar-sweetenedbeverages, obesity, type 2 diabetesmellitus, and cardiovasculardiseaserisk. *Circulation*, 121(11), 1356–1364. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.876185>
 27. Moynihan P. (2016). Sugars and DentalCaries: Evidence for Setting a RecommendedThreshold for Intake. *Advances in nutrition* (Bethesda, Md.), 7(1), 149–156. <https://doi.org/10.3945/an.115.009365>
 28. Nguyen, H. P., & Katta, R. (2015). Sugar sag: glycation and the role of diet in aging skin. *Skin TherapyLett*, 20(6), 1-5.
 29. Nickerson, H. D., &Dutta, S. (2012). Diabeticcomplications: currentchallenges and opportunities. *Journal of cardiovasculartranslationalresearch*, 5(4), 375–379. <https://doi.org/10.1007/s12265-012-9388-1>
 30. Piątowska D.(2009).*Kariologia współczesna Postępowanie kliniczne*. Warszawa:: Med Tour Press International.
 31. Roberto, C. A., Lawman, H. G., LeVasseur, M. T., Mitra, N., Peterhans, A., Herring, B., &Bleich, S. N. (2019). Association of a BeverageTax on Sugar-Sweetened and ArtificiallySweetenedBeverages With Changes in BeveragePrices and Sales at Chain

- Retailers in a Large Urban Setting. *JAMA*, 321(18), 1799–1810.
<https://doi.org/10.1001/jama.2019.4249>
32. Rochlani, Y., Pothineni, N. V., Kovelamudi, S., & Mehta, J. L. (2017). Metabolicsyndrome: pathophysiology, management, and modulation by naturalcompounds. *Therapeuticadvances in cardiovasculardisease*, 11(8), 215–225.
<https://doi.org/10.1177/1753944717711379>
 33. Shan, P. F., Li, Q., Khamaisi, M., &Qiang, G. F. (2017). Type 2 DiabetesMellitus and MacrovascularComplications. *International journal of endocrinology*, 2017, 4301461.
<https://doi.org/10.1155/2017/4301461>
 34. Smith, R. N., Mann, N. J., Braue, A., Mäkeläinen, H., &Varigos, G. A. (2007). A low-glycemic-load diet improvessymptoms in acnevulgarispatients: a randomizedcontrolledtrial. *The American journal of clinicalnutrition*, 86(1), 107–115.
<https://doi.org/10.1093/ajcn/86.1.107>
 35. Stodolak, A., & Fuglewicz, A. (2014). Zapobieganie próchnicy zębów u dzieci i młodzieży oraz promocja zdrowia jamy ustnej-rola pracowników służby zdrowia. *Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu*, 20(1).
 36. Touger-Decker, R., & Van Loveren, C. (2003). Sugars and dentalcaries. *The American journal of clinicalnutrition*, 78(4), 881S-892S.

Wykaz stron internetowych:

37. FDI World Dental Federation, Sugars and dentalcaries (2016)
https://www.fdiworldddental.org/sites/default/files/media/resources/sugar_toolkit-fdi-2016.pdf, (dostęp, 11.08.2020).
38. WHO – oficjalna strona Światowej Organizacji Zdrowia, Sugars and dentalcaries (2017)
<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/sugars-and-dental-caries>, (dostęp, 11.08.2020).

4. ŚWIADOMOŚĆ ŻYWIENIOWA WYBRANEJ GRUPY POPULACYJNEJ DOTYCZĄCA PRZECIWUTLENIACZY W ŻYWNOŚCI

mgr inż. Aleksandra Purkiewicz

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Wydział Nauki o Żywności

Koła Naukowe Żywienia i Profilaktyki Żywnościowej

ul. Michała Oczapowskiego 2 10-719 Olsztyn

E-mail: ola-purkiewicz@wp.pl

1. Wstęp

Ludzki organizm potrzebuje do prawidłowego funkcjonowania, poza podstawowymi składnikami diety – białkami, węglowodanami i tłuszczami, także innych substancji. Zaliczono do nich składniki mineralne – mikroelementy i makroelementy oraz witaminy i antyoksydanty [Musielńska i Bus, 2015]. Prawidłowa dieta człowieka powinna być zbilansowana pod względem zawartości antyoksydantów [Czyżewska-Majchrzak, 2014]. Żywność pochodzenia roślinnego stanowi bogate źródło związków aktywnych biologicznie, poczynając od odżywczych, po te określane jako antyżywnościowe (BANS). Spośród tych związków dużą część stanowią substancje antyoksydacyjne, zwane przeciwutleniaczami. Antyoksydanty stanowią grupę substancji, które hamują reakcje z tlenem lub ozonem oraz wiążą niektóre prooksydanty. Szczególną właściwością antyoksydantów jest neutralizacja aktywności wolnych rodników [Szajdek i Borkowska, 2004]. Za powstawanie i rozwój chorób cywilizacyjnych odpowiada m.in. nieprawidłowy sposób żywienia, siedzący tryb życia czy nadmierny stres. Odpowiednio zbilansowana dieta połączona z aktywnością fizyczną są skutecznymi czynnikami zapobiegającymi chorobom dietozależnym. Kluczem do utrzymania organizmu w zdrowiu jest świadomość żywieniowa i odpowiednia wiedza na temat żywności i jej składników [Kantorowicz i Więcek, 2016].

Celem pracy była ocena świadomości żywieniowej i zbadanie poziomu wiedzy wybranej grupy populacyjnej na temat przeciwutleniaczy w żywności.

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. Łączna ilość respondentów, która wyraziła chęć wzięcia udziału w badaniu wyniosła 157 osób. Z powodu niepełnych danych w kwestionariuszach, odrzucono 7 z nich i analizę przeprowadzono wśród 150 osób. W badaniu udział wzięło 95 kobiet (66%) oraz 55 mężczyzn (34%). Badana grupa liczyła 48% osób z wykształceniem wyższym, 47% z wykształceniem średnim oraz 5% respondentów posiadało wykształcenie zasadnicze zawodowe. Większy odsetek badanych mieszkał w mieście (75%), w tym 46% w mieście powyżej 100 tysięcy mieszkańców i 29% w mieście poniżej 100 tysięcy mieszkańców. Wieś zamieszkiwał odsetek 25% badanej grupy populacyjnej.

3. Narzędzia badawcze

W badanej próbie populacyjną dokonano analizy wiedzy na temat antyoksydantów w żywności. Jako narzędzie badawcze wykorzystano kwestionariusz ankiety, składający się z dwóch części – pierwszą z nich stanowiła metryczka, drugą - autorskie pytania dotyczące antyoksydantów. Pytania z kwestionariusza przedstawiono w tabeli (tabela 1).

Tabela 1. Pytania na temat antyoksydantów z kwestionariusza ankiety

Czy zna Pani pojęcie <i>przeciwutleniacz/antyoksydant</i> ?	Tak	Nie	
Czy przeciwutleniacze powinny być dodawane do żywności?	Tak	Nie	Nie mam zdania
Czy w produktach spożywczych przeciwutleniacze mogą występować w sposób naturalny?	Tak	Nie	Nie wiem
Czy wzbogaca Pan/Pani swoją dietę suplementami diety?	Tak	Nie	Nie wiem
Jakimi suplementami diety wzbogaca Pan/Pani swoją dietę?			
Które naturalne przeciwutleniacze są dodawane do żywności?	Witamina E, Witamina C, Sól, Mąka, Benzoesan sodu, Butylohydroksyanizol (BHA), Nie wiem		
Czy obecność nieznanymi związków oznaczonych kodem „E” powoduje u Pana/i niechęć do danego produktu?	Tak	Nie	
Na który czynnik zwraca Pan/i największą uwagę na etykietach produktów spożywczych?	Zawartość tłuszczu, Zawartość witamin, Wartość energetyczna (ilość kilokalorii), Obecność „E dodatków”, Nie czytam etykiet		

Źródło: badania własne.

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 $p \leq 0,05$.

4. Wyniki i dyskusja

Pierwsza analiza dotyczyła znajomości pojęcia *przeciwutleniacz*. Odsetek 30% osób, znających termin *przeciwutleniacz* stanowili mężczyźni, a 70% - kobiety. Nieznajomość terminu *przeciwutleniacz* wykazało więcej mężczyzn (62%) w porównaniu do kobiet (38%) (tabela 2).

Tabela 2. Rozkład odpowiedzi na pytanie dotyczące znajomości pojęcia *przeciwutleniacz/antyoksydant* w zależności od płci

Czy zna Pani pojęcie <i>przeciwutleniacz/antyoksydant</i> ?	Tak		Nie	
	Mężczyźni	Kobiety	Mężczyźni	Kobiety
	29,3% n=34	70,7% n=82	61,8% n=21	38,2% n=13

Źródło: badania własne.

Przeprowadzona analiza wykazała, że istotnie więcej kobiet zna termin *przeciwutleniacz/antyoksydant* ($p \leq 0,05$). Kantorowicz i Więcek [2016], badające wiedzę mężczyzn o antyoksydantach podały, że spośród badanych mężczyzn ponad 40% nie znało odpowiedzi na pytanie dotyczących wolnych rodników. Kmieciak i Kobus [2005] w swoich badaniach podają, że 25% badanej przez nie grupy populacyjnej, nie spotkało się z pojęciem *przeciwutleniacz/antyoksydant*. Pojęcie *przeciwutleniacz/antyoksydant* jest dziś na tyle powszechne, że można spotkać się z nim w wielu miejscach – przede wszystkim na etykietach produktów spożywczych oraz w reklamach telewizyjnych. Mimo coraz większego nacisku producentów żywności i władz na zwracanie uwagi na obecność dodatków do żywności w produktach spożywczych, spora część respondentów, szczególnie mężczyzn, nie spotkała się z tym pojęciem. Wynika to głównie z braku zainteresowania składem żywności oraz wpływem na zdrowie i funkcjonowanie organizmu wybranych „E dodatków”. W badaniach własnych, większą świadomością żywieniową charakteryzowały się kobiety. Według innych autorów, kobiety są bardziej skrupulatne w czytaniu etykiet produktów spożywczych, częściej stosują diety oraz zażywają suplementy diety. Mężczyźni, w porównaniu do kobiet propagują gorsze nawyki żywieniowe i nie zwracają uwagi na skład żywności i zawartość dodatków, m.in. przeciwutleniaczy [Kozłowski i in., 2016].

Wyżej opisana analiza została zestawiona również w zależności od poziomu wykształcenia. Rozkład odpowiedzi wśród osób z wykształceniem średnim i wyższym był zbliżony. Odsetek 47% osób z wykształceniem średnim i prawie 47% z wykształceniem wyższym zadeklarowało znajomość terminu *przeciwutleniacz/antyoksydant*, natomiast odpowiedź *nie* zadeklarowało – kolejno 44% oraz 53% respondentów (tabela 3). Wykonana analiza wykazała, że bez względu na poziom wykształcenia, respondentom był znany termin *przeciwutleniacz* ($p > 0,05$). Badano wpływ poziomu wykształcenia na wiedzę dotyczącą konieczności dodawania przeciwutleniaczy do żywności. Osobami, deklarującymi odpowiedź *tak* były w największej ilości osoby z wykształceniem wyższym (65%). Odsetek prawie dwa razy większy osób z wykształceniem średnim (60%), w porównaniu do osób z wykształceniem wyższym (33,3%) uważało, że nie ma konieczności dodawania przeciwutleniaczy do żywności. Ponad 13% wyższy odsetek osób z wykształceniem średnim, w porównaniu do osób z wykształceniem wyższym, nie znało odpowiedzi na zadane pytanie (tabela 4). Następnie, zbadano odpowiedzi respondentów w zależności od poziomu wykształcenia na temat występowania w sposób naturalny przeciwutleniaczy w produktach spożywczych. Większy odsetek osób z wykształceniem wyższym (63%), w porównaniu do osób posiadających wykształcenie średnie (36%), zadeklarował, że przeciwutleniacze mogą występować w sposób naturalny w produktach spożywczych. Wyższy, o ponad 20%, odsetek osób z wykształceniem średnim (61%), w porównaniu do osób z wykształceniem wyższym

(39%), zadeklarowało odpowiedź przeczącą na zadane pytanie. Ponad dwuipółkrotnie więcej osób z wykształceniem średnim nie znało odpowiedzi na postawione pytanie (tabela 5).

Wykonane analizy potwierdzają, że osoby z wykształceniem średnim oraz wyższym mają większą wiedzę na temat przeciwutleniaczy ($p \leq 0,05$). Wyniki badań własnych potwierdzają badania innych autorów. Szczepańska i in. [2013] podaje, że w odniesieniu do wiedzy na temat zachowań żywieniowych, istotnie największą wiedzę posiadały osoby z wykształceniem wyższym. Odmienne wyniki uzyskały Duda i Wichura-Demska [2008], które w swoich badaniach dotyczących wiedzy na temat racjonalnego żywienia nie stwierdziły statystycznie istotnego wpływu poziomu wykształcenia na poziom wiedzy respondentów.

Tabela 3. Rozkład odpowiedzi na pytanie dotyczące definicji pojęcia przeciwutleniacz/antyoksydant w zależności od poziomu wykształcenia

Czy zna Pani pojęcie przeciwutleniacz/antyoksydant?	Tak			Nie		
	Średnie	Wyższe	Zasadnicze zawodowe	Średnie	Wyższe	Zasadnicze zawodowe
	47,4 % n=55	46,6% n=54	6% n=7	44,1% n=15	52,9% n=18	2,9% n=1

Źródło: badania własne.

Tabela 4. Rozkład odpowiedzi na pytanie dotyczące konieczności dodatku przeciwutleniaczy do żywności w zależności od poziomu wykształcenia

Czy przeciwutleniacze powinny być dodawane do żywności?

Tak	Średnie	31,7 % n=19
	Wyższe	65,0% n=39
	Zasadnicze zawodowe	3,3% n=2
Nie	Średnie	60,0% n=27
	Wyższe	33,3% n=15
	Zasadnicze zawodowe	6,7% n=3
Nie wiem	Średnie	53,3% n=24
	Wyższe	40,0% n=18
	Zasadnicze zawodowe	6,7% n=3

Źródło: badania własne.

Tabela 5. Rozkład odpowiedzi na pytanie dotyczące naturalnego występowania przeciwutleniaczy w produktach spożywczych w zależności od poziomu wykształcenia

Czy w produktach spożywczych przeciwutleniacze mogą występować w sposób naturalny?

Tak	Średnie	35,8 % n=29
	Wyższe	63,0% n=51
	Zasadnicze zawodowe	1,2% n=1
Nie	Średnie	60,6% n=20
	Wyższe	39,4% n=13
	Zasadnicze zawodowe	-
Nie wiem	Średnie	58,3% n=21
	Wyższe	22,2% n=8
	Zasadnicze zawodowe	19,4% n=7

Źródło: badania własne.

Dalszą część badania stanowiła analiza odpowiedzi na pytanie dotyczące włączania do diety suplementów. Ponad 43% kobiet zadeklarowało przyjmowanie suplementów diety, z kolei wśród mężczyzn odsetek ten był prawie dwukrotnie niższy (21,8%) (Tabela 6).

Tabela 6. Rozkład odpowiedzi na pytanie dotyczące wzbogacania diety preparatami farmaceutycznymi w zależności od płci

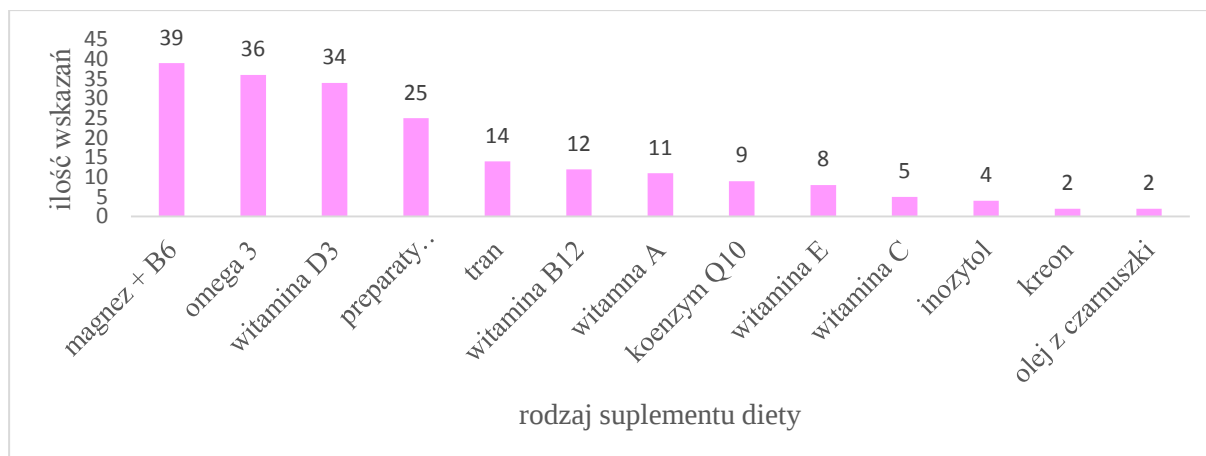
Czy wzbogaca Pan/Pani swoją dietę suplementami diety?	Tak		Nie	
	Mężczyźni	Kobiety	Mężczyźni	Kobiety
	21,8%	43,2%	78,2%	56,8%
	n=12	n=41	n=43	n=54

Źródło: badania własne.

Wyniki badań własnych podają, że po preparaty farmaceutyczne częściej sięgają kobiety. Wykazano istotną zależność między przyjmowaniem wraz z dietą preparatów farmaceutycznych a płcią ($p \leq 0,05$). Powszechnie używane suplementy diety mają za zadanie uzupełnić deficyt różnego rodzaju składników odżywczych – witamin, minerałów czy aminokwasów, w całodziennej racji pokarmowej. Ich spożycie powinno być uzasadnione, ponieważ ich bezkrytyczne przyjmowanie może powodować m.in. przedawkowanie wybranych składników pokarmowych, co może powodować inicjację dietozależnych jednostek chorobowych (np. choroby niedokrwiennej serca, nadciśnienia tętniczego, cukrzycy, osteoporozy, otyłości czy kamicy żółciowej) [Sigłowa i in., 2009]. Podobne wyniki w badaniach uzyskała Sigłowa i in. [2009], która podaje, że to płeć żeńska z większą częstotliwością zażywa preparaty farmaceutyczne.

Respondentów zapytano o rodzaje preparatów farmaceutycznych, stosowanych przez nich w suplementacji żywienia. Spośród 53 osób deklarujących przyjmowanie suplementów diety, najwięcej z nich (n=39) przyjmowało magnez z witaminą B6. Duża część respondentów przyjmowała kwasy tłuszczowe omega 3 (n=36), witaminę D3 (n=34) oraz preparaty witaminowe typu Falvit (kompleksy witamin) (n=25). Pozostałe środki

farmaceutyczne – witaminy B12, A, E i C, koenzym Q₁₀, inozytol, kreon i kapsułkowany olej z czarnuszki – były stosowane rzadziej. (Rys. 1).

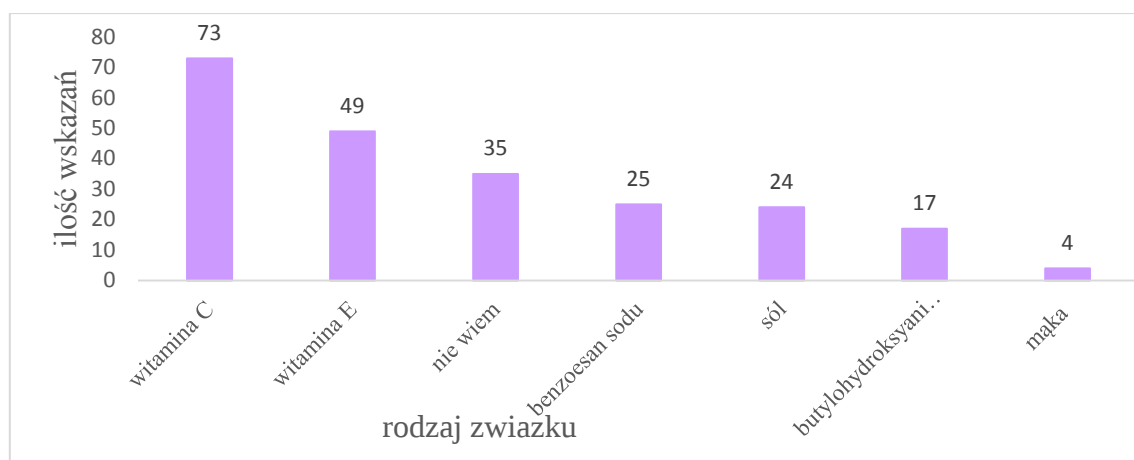


Rysunek 1. Spożycie preparatów farmaceutycznych w badanej grupie populacyjnej

Źródło: badania własne.

Niedobory witamin (C, B₁, B₂ i B₆) i składników mineralnych (wapnia, potasu, magnezu, żelaza, cynku, miedzi) należą do najczęściej występujących niedoborów składników odżywczych. Niedobory można eliminować na dwa sposoby – poprzez zmianę diety na bardziej urozmaiconą i bogatszą w produkty spożywcze o wysokiej gęstości odżywczej bądź poprzez stosowanie suplementów diety. W pierwszej kolejności, wskazana jest próba eliminacji niedoborów pokarmowych odpowiednio zbilansowaną dietą, bogatą w składniki odżywcze i antyoksydanty [Stoś i in. 2019]. Najczęściej przyjmowane farmaceutyki przez respondentów (magnez, kwasy tłuszczowe omega-3 oraz witamina D₃ i preparaty witaminowe zawierające kompleks wszystkich witamin), można w prosty sposób można dostarczyć wraz z dietą. Dobrym źródłem magnezu jest m.in. kakao i gorzka czekolada, kasza gryczana czy nasiona roślin strączkowych [Iskra 2013]. Poziom cennych kwasów tłuszczowych z rodziny omega-3, w tym kwasu eikozapentaenowego (EPA) i dokozaheksaenowego (DHA) najlepiej uzupełnić poprzez spożycie tłuszczu ryb morskich - łososia, śledzia, makreli, pstrąga, tuńczyka czy flądry, albo olejów roślinnych - słonecznikowego, wiesiołkowego, kukurydzianego czy rzepakowego. Oleje roślinne, poza kwasami tłuszczowymi omega-3, zawierają również duże ilości kwasów tłuszczowych omega 6. Stosunek kwasów omega-6 do kwasów omega-3 jest jednym ze wskaźników jakości zdrowotnej diety. Powinien on wynosić 4-5:1, a w przeciętnym sposobie odżywiania proporcja ta wynosi około 15-20:1 [Materac i in. 2013]. Zbyt wysoka podaż kwasów tłuszczowych omega-6 zakłóca korzystne przeciwzakrzepowe i przeciwzapalne działanie kwasów omega-3, dlatego należy kontrolować ich spożycie [Dutkowska i Rachoń, 2015]. Witamina D₃ występuje m.in. w tłustych rybach, oleju wielorybim i nabiale, ponadto syntetyzowana jest w skórze pod wpływem promieni słonecznych [Olędzka, 2013]. Mimo tego, że produkty spożywcze bogate są w składniki odżywcze, część respondentów preferowała dostarczenie ich w postaci kapsułek i tabletek. Takie preparaty charakteryzują się ograniczoną biodostępnością, ponadto ich nadmiar może obciążać narządy i prowadzić do poważnych schorzeń [Pressman i in., 2017].

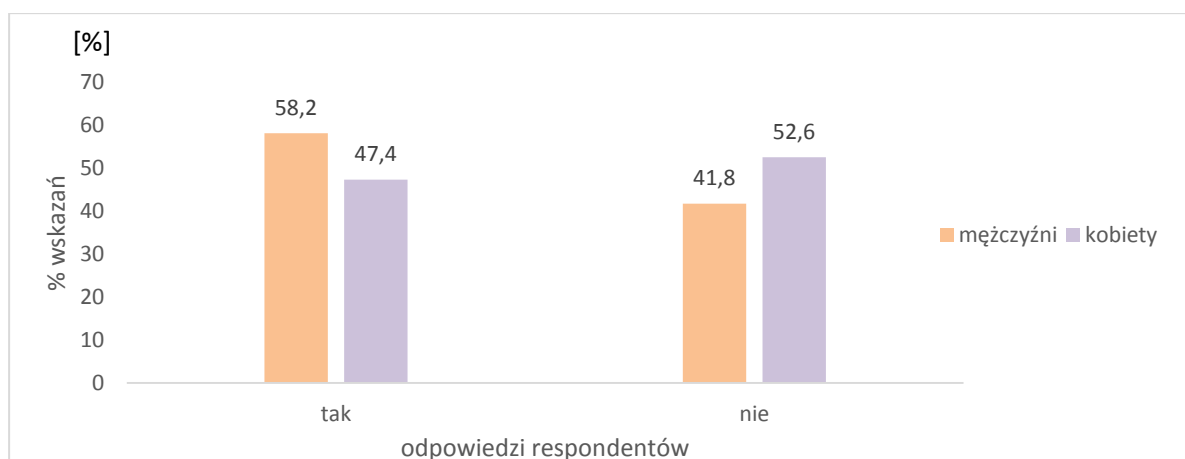
Respondentów zapytano o występowanie w żywności antyoksydantów pochodzenia naturalnego. Spośród wymienionych związków mogli wybrać więcej niż jeden. Najwięcej osób rozpoznało witaminy antyoksydacyjne jako naturalny przeciwutleniacz zawarty w żywności – witaminę C (n=73) i witaminę E (n=49). Kolejno 25 i 24 osoby wskazały, że benzoesan sodu oraz sól są naturalnymi przeciwutleniaczami. Najmniej osób jako naturalny przeciwutleniacz wskazało butylohydroksyanizol (BHA) (n=17) oraz mąkę (n=4) (Rys. 2). Część respondentów nie była w stanie wskazać, które związki należą do przeciwutleniaczy pochodzenia roślinnego. Benzoesan sodu oraz sól należą do związków z grupy konserwantów, a nie przeciwutleniaczy [Rogodzińska i Wichrowska, 2011]. BHA, mimo tego, że zaliczany jest do grupy przeciwutleniaczy, jest to związek syntetyczny, a nie naturalny [Kita i in., 2011].



Rysunek 2. Występowanie naturalnych przeciwutleniaczy w żywności

Źródło: badania własne.

Respondentów zapytano, czy obecność nieznanych “E dodatków” zniechęca ich do zakupu produktów żywnościowych. Prawie 60% mężczyzn i około 40% kobiet zadeklarowało, że obecność nieznanych dla nich dodatków do żywności zniechęca ich do zakupu żywności (Rys. 3). Producenci żywności są zobligowani do zamieszczania na etykietach produktów spożywczych nazwy bądź numeru E każdego dodatku do żywności oraz informacji o zastosowaniu danej substancji [Tymoszuć, 2012]. Dodatki do żywności obecne w produktach żywnościowych są dokładnie analizowane przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) oraz poddawane są badaniom toksykologicznym i spożywane w racjonalnych ilościach nie stanowią zagrożenia dla zdrowia [Pilarski i Pilarska, 2019].



Rysunek 3. Występowanie nieznanych związków oznaczonych kodem "E" w produktach

Źródło: badania własne.

Badano również deklarowane przez respondentów zainteresowanie informacjami podawanymi na etykietach produktów spożywczych. Wśród mężczyzn największy odsetek (25,4%) zwracał uwagę na wartość energetyczną żywności, z kolei wśród kobiet najczęściej wybieraną odpowiedzią była *obecność „E dodatków”* (45,2%). Najmniejszy odsetek mężczyzn (5,5%) wskazał odpowiedź *zawartość witamin*, natomiast kobiety najmniejszą uwagę zwracały na zawartość witamin. Kobiety stanowiły wyższy odsetek czytających etykiety wśród wszystkich składników żywnościowych. Niemal 40% mężczyzn przyznało, że nie czyta etykiet w ogóle. Wśród kobiet odsetek ten był znacznie niższy – około 12% (Tabela 7).

Tabela 7. Rozkład odpowiedzi na pytanie dotyczące czytania etykiet produktów spożywczych

Na który czynnik zwraca Pan/i największą uwagę na etykietach produktów spożywczych?					
Płeć	Zawartość tłuszczu	Zawartość witamin	Wartość energetyczna	Obecność dodatków"	"E Nie czytam etykiet
Mężczyzna	7,3% n=4	5,5% n=3	25,4% n=14	21,8% n=12	40,0% n=22
Kobieta	9,5% n=9	6,3% n=6	27,4% n=26	45,2% n=43	11,6% n=11

Źródło: badania własne.

Według wyników badań własnych, kobiety bardziej skrupulatnie podchodzą do czytania etykiet i zwracają większą uwagę na zawartość danych składników w produktach żywnościowych, w tym „E dodatków”. Odnotowano istotną zależność pomiędzy czytaniem etykiet produktów żywnościowych a płcią ($p \leq 0,05$). Kmiecik i Kobus [2005] podają, że mężczyźni najczęściej zwracali uwagę na obecność „E dodatków” na produktach spożywczych, natomiast kobiety na zawartość witamin. Badania autorek również wykazują, że to mężczyźni częściej bagatelizują informacje podane na etykietach artykułów

żywnościowych. Czytanie etykiet produktów spożywczych przez konsumentów ma różne uzasadnienia - chęć zdrowego odżywiania i unikania zbędnych cukrów i tłuszczów dodanych, profilaktyka chorób przewlekłych lub zalecenia lekarskie [Lichtenstein i in. 2006]. Su i in. [2013] podają, że to kobiety częściej analizują etykiety produktów spożywczych. Powodem tego jest m.in. większa skrupulatność kobiet i wewnętrzna potrzeba wyboru dobrej jakości żywności dla członków rodziny. Ponadto, wg autorów, kobiety częściej wykazują większe niezadowolenie z własnego wyglądu, co jest swego rodzaju motywacją do czytania etykiet produktów spożywczych i zmiany sylwetki poprzez zmianę diety.

5. Wnioski

1. Badana grupa populacyjna nie ma odpowiedniej wiedzy na temat przeciwutleniaczy w żywności.
2. Wiedza respondentów na temat przeciwutleniaczy oraz świadomość żywieniowa badanej grupy zależy od płci i poziomu wykształcenia. Większą wiedzę posiadały kobiety i osoby z wykształceniem wyższym.
3. Kobiety kładą większy nacisk na racjonalne żywienie – częściej niż mężczyźni zażywają suplementy diety oraz bardziej skrupulatnie zwracają uwagę na etykiety produktów spożywczych.

Bibliografia:

1. Czyżewska-Majchrzak Ł. (2004). Ocena stężenia wybranych antyoksydantów drobnocząsteczkowych i stanu odżywienia u osób stosujących diety wegetariańskie. Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, 8.
2. Duda G., Wichura-Demska A. (2008). Wpływ wybranych czynników socjodemograficznych na poziom wiedzy osób zdrowych dotyczącej racjonalnego żywienia. *Nowiny Lekarskie*, 77(4), 290-293.
3. Dutkowska A., Rachoń D. (2015). Rola kwasów tłuszczowych n-3 oraz n-6 w prewencji chorób układu sercowo-naczyniowego. *Choroby Serca i Naczyń*, 12(3), 154-159.
4. Iskra M., Krasińska B., Tykarski A. (2013). Magnez – rola fizjologiczna, znaczenie kliniczne niedoboru w nadciśnieniu tętniczym i jego powikłaniach oraz możliwość uzupełniania w organizmie człowieka. *Arterial Hypertension*, 17 (6), 447-459.
5. Kantorowicz M., Więcek M. (2016). Poziom świadomości żywieniowej mężczyzn na temat źródeł antyoksydantów i znaczenia równowagi prooksydacyjno-antyoksydacyjnej organizmu dla zdrowia. *Państwo i Społeczeństwo*, XVI(4), 27-36.
6. Kita A., Tajner-Czopek A., Pęksa A., Rytel E., Lisińska G. (2011). Wpływ dodatku przeciwutleniaczy do oleju smażalniczego na zawartość akrylamidu w smażonych produktach ziemniaczanych. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 5 (78), 37-46.
7. Kmiecik D., Kobus J. (2005). Badanie postaw konsumentów wobec przeciwutleniaczy. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(43), 308-317.
8. Kozłowski P., Kożuch K., Kozłowska M., Kozłowska K. (2016). Różnice w zachowaniu żywieniowym kobiet i mężczyzn z nadmierną masą ciała i otyłością. *Journal of Education, Health and Sport*, 6(7), 391-398.
9. Lichtenstein A.H., Appel L.J., Brands M., Carnethon M., Daniels S., Franch H.A., Carnethon M., Daniels S, Franch H.A., Franklin B., Kris-Etherton P., Harris W.S.,

- Howard B., Karanja N., Lefevre M., Rudel L., Sacks F., Van Horn L., Winston M., Wylie-Rosett J. (2006). Diet and lifestyle recommendations revision 2006: a scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee. *Circulation*, 114(1), 82–96.
10. Materac E., Marczyński Z., Bodek K.H. (2013). Rola kwasów tłuszczowych omega-3 i omega-6 w organizmie człowieka. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLVI (2), 225-233.
11. Musielińska R., Bus B. (2015). Przegląd wybranych antyoksydantów w aspekcie bezpieczeństwa ich stosowania. *Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa*, III, 93 – 112.
12. Olędzka R. (2013). Witamina D w świetle badań ostatnich lat. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLVI (2), 121-131.
13. Pilarski K., Pilarska A.A. (2019). Dodatki do żywności, ABC Prawidłowego Żywienia, 4, 112-114.
14. Pressman P., Ckemens R., Hayes A.W. (2017). Bioavailability of micronutrients obtained from supplements and food: A survey and case study of the polyphenols. *Toxicology Research and Application*, 1, 1-7.
15. Rogodzińska I., Wichrowska D. (2011). Najpopularniejsze dodatki utrwalające stosowane w nowoczesnej technologii żywności. *Inż. Ap. Chem.*, 50, 2, 19-21.
16. Sigłowa A., Bertrandt B., Conder M., Bertrandt K., Lisiecka A., Kubiak P., Urbańska A. (2009). Suplementacja diety wśród studentów. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 4(65), 236-249.
17. Stoś K., Wierzejska R., Siuba-Strzeleńska M. (2019). Suplementy diety-czy potrzebujesz? (red.) Jarosz M., Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa, 8.
18. Su D., Zhou J., Jackson H.L., Soliman G.A., Huang T.T., Yarooh A.L. (2015). A Sex-Specific Analysis of Nutrition Label Use and Health, Douglas County, Nebraska, 2013, *Prev Chronic Dis*, 12, 1-14.
19. Szajdek A., Borkowska J. (2004). Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (41), 5 – 28.
20. Szczepańska E., Brończyk – Puzoń A., Skrzypek M. (2013). Wiedza a wybrane zachowania żywieniowe pacjentów z otyłością w zależności od poziomu ich wykształcenia. *Probl Hig Epidemiol*, 94(4), 802-806.
21. Tymoszuć E., Szpakowska M. (2012). Dodatki do żywności w świetle polskich i unijnych unormowań prawnych. *Zarządzanie i Finanse*, 10 (3), 224-236.

5. WYKORZYSTANIE KAMERY TERMOWIZYJNEJ W MEDYCYNIE I FIZJOTERAPII – PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

Agnieszka Weremczuk

FizjoX

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Wydział Biologii Środowiskowej

Studenckie Koło Naukowe Biologów Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie

Sekcja Biokosmetologii

Wola Uchańska 57, 22-510 Uchanie

E-mail: agnieszkawerem001@gmail.com

Opiekun Naukowy:

Damian Kwaśniewski

FizoX Damian Kwaśniewski

Podzamcze 161, 21-010 Łęczna

Email: xfizjo@gmail.com

1. Wstęp

Tkanki miękkie bez wątpienia są strukturami, które pełnią w organizmie ludzkim ważną rolę. Zespół mięśni, ścięgien i innych elementów tworzących strukturę tkanki miękkiej z racji swojego składu jest bardzo często narażony na uszkodzenia różnego pochodzenia [Wytrzązek M. i Huber J., 2011].

Najczęściej dochodzi do różnego rodzaju urazów podczas uprawiania sportu. Jak podają statystyki z 2006 roku z wyżej wymienionego powodu ucierpiało aż 7,5 miliona osób, były to głównie uszkodzenia tkanek miękkich – mięśni. Wśród sportowców uprawiających swoje pasje przez wiele lat problem uszkodzenia tkanek miękkich znacznie pogłębia się, gdyż w nadto obciążanych obszarach ciała dochodzi do uszczerbków, które na przestrzeni lat powodują duże komplikacje ze strukturami mięśniowymi, powięziowymi czy więzadłowymi. Nie tylko grono sportowców narażone jest na urazy, może do nich dojść podczas błażej codziennej czynności, np. wchodzenie po śliskich schodach, wyjście na spacer z bardzo porywczym psem a nawet mycie okien czy prace ogrodowe. Istnieje naprawdę bardzo wiele metod, które pozwalają zbadać i obserwować dolegliwości związane z tkankami miękkimi. Jedną z nich jest metoda termowizji zapoczątkowana przez Fredericka Williama Hershela, który to pod koniec XVIII wieku odkrył promieniowanie podczerwone. Od tamtego czasu przez szereg lat metoda ta była ciągle udoskonalana. W obecnych czasach jest bardzo szeroko wykorzystywana. Kamerę wykorzystuje się obecnie w obszarze spożywczym, mechanice samochodowej, astronautyce i astronomii oraz medycynie. Jednym z działów medycyny, który stosuje tą nowoczesną metodę jest fizjoterapia. W dziale diagnostyki a także badaniach naukowych wykorzystuje ją coraz szersze grono fizjoterapeutów oraz innych naukowców.

2. Materiał i metody

Praca została przygotowana w oparciu o przegląd piśmiennictwa. Interpretacji zostały poddane artykuły czasopism polskich i zagranicznych.

Zadaniem tkanki miękkiej jest otaczanie i łączenie narządów wewnętrznych organizmu. Jest to struktura, na którą składają się takie tkanki jak: tkanka mięśniowa, więzadła, ścięgna, skóra, tkanka tłuszczowa, naczynia limfatyczne, krwionośne, nerwowe oraz torebki stawowe [National Cancer Institute [w:] Internet: <http://www.cancer.gov> [dostęp: 20.05.2016r.]

Mięśnie poprzecznie prążkowane szkieletowe

Do utrzymania ustalonej pozycji ciała oraz wykonywania różnych czynności wpływa poprawne działanie układu mięśniowego. Mięsień działa przekształcając energię chemiczną w mechaniczną, która w następstwie prowadzi do skurczu a kolejno do skrócenia się. Zdolność do ich długości oraz skracania jest uwarunkowane budową mięśnia [Nowotny J., 2004].

By tkanka ludzka mogła poprawnie funkcjonować musi być dobrze ukrwiona, to od tego zależy poprawność ich czynności. By tak się stało należy zadbać o ich prawidłowe odżywienie i dotlenienie. Dobrze dotlenione i unerwione tkanki mają podwyższoną temperaturę w porównaniu z pozostałymi strukturami organizmu [Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str. 363-372].

Powięź

Za łącznik wszystkich części naszego ciała imitujący sieć odpowiada powięź. To nieskończenie wiele włókien, które nie do końca zostały jeszcze poznane. Istotnym elementem jest, że jedna część tej struktury wpływa na jej inny, odlegle położony fragment. Jest to efektem tensgregacji – to zasadnicza rola jaką pełni powięź. Stanowi to że napięcia z jednego elementu w obrębie ciała, mogą być przenoszone na inne struktury. Określone jest to tak zwanymi : systemami mięśniowo – powięziowymi. Istotny wpływ mają zakończenia nerwowe, które występują w tym odcinku a mianowicie są to : narządy ścięgniste Golgiego i ciała Ruffiniego oraz wolne zakończenia nerwowe. Powięź można zaliczyć również do narządu zmysłu, gdyż jego dominującą rolą jest propriocepcja [Schultz R. L. i Feitis R., 2009].

Gdy została już przybliżona anatomiczna podstawa budowy ludzkiego ciała, należy nakreślić techniki, które są stosowane podczas pracy z pacjentem.

Rozluźnianie powięziowo-mięśniowe jest techniką, która pozwala na zmniejszenie restrykcji w obrębie struktur mięśniowych, powięziowych czy więzadłowych. Za fundament ich stosowania uważa się: ograniczenie ruchomości tkanek miękkich, ból czy profilaktyka urazów sportowych. Istnieją też przeciwwskazania do wykonania takiej terapii a mianowicie są to: zmiany skórne, choroby zakaźne, zaburzenia czucia czy niestabilne choroby serca. Należy również zwrócić szczególną uwagę na osoby z takimi dolegliwościami jak: cukrzyca czy niskie ciśnienie tętnicze. Jest to bardzo istotne, gdyż podczas przeprowadzania terapii może dojść do spadku poziomu krwi, bądź obniżyć jej ciśnienie. Podstawą tej terapii jest korekcja dysfunkcji w obrębie tkanek miękkich, a celem terapii jest zrównoważenie napięć

w organizmie pacjenta, poprawa sylwetki oraz eliminacja dolegliwości bólowych [Wytrzązek M. i Huber J., 2011].

Technika ta opiera się na wstępnej, palpacyjnej ocenie oporu tkankowego [Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str. 363-372].

Rozpoczęcie opracowania danego obszaru polega na działaniu na skórze, następnie opracowuje się co raz głębsze warstwy powięzi, aż do rozciągania mięśni. Po kilkudziesięciu sekundach pracy z tkankami następuje ich rozluźnienie, a terapeuta przesuwa się do nowo osiągniętej granicy ich ruchomości. Zabieg ten jest analogicznie powtarzany aż do uzyskania tzw. czucia końcowego - definiowanego jako miękkie, sprężyste, odczuwane niejako relaksacja [Czajkowska D., Lisiński P. i Samborski W., 2013)].

Nie należy używać żadnych środków prowadzących do zwiększenia poślizgu, gdyż uniemożliwiają one uchwycenie tkanki i powodują zbyt gwałtowne przesuwanie się dłoni terapeuty po skórze [Earls J. i Myers T. W., 2010].

Rozluźnianie mięśniowo-powięziowe powoduje poprawę funkcji i przywrócenie równowagi układu mięśniowo-powięziowego. Dominującą jej zaletą jest możliwość zastosowania bez konieczności ingerencji w obszarze bólowym. Podczas manualnego opracowania na oddalonych rejonach, można wpływać pośrednio na miejsce docelowe, opierając się na zasadzie tensegracji-czyli przenoszenia napięć. Dzięki temu terapię można stosować także w przypadku miejscowego stanu zapalnego, czy bólu, przekraczającego wytrzymałość pacjenta [Wytrzązek M. i Huber J., 2011].

Terapia punktów spustowych

Terapia punktów spustowych to technika, która działa na podstawie wykorzystania różnych form kompresji i ruchów w różnych kierunkach we wrażliwych miejscach tkanek miękkich w granicach tolerancji bólowej pacjenta. Celem tej terapii jest uśmierzanie bólu u pacjenta oraz poprawa ślizgu tkanek względem siebie [Chaitow L. i Fritz S., 2010].

Za jedno z wrażliwszych miejsc występujących w mięśniach bądź powięzi odpowiada punkt spustowy. Jest to punkt o wzmożonym napięciu, będące bolesne pod wpływem siły ucisku zewnętrznego lub wynikającego z napięcia okolicznych tkanek. Głównym powodem pojawiania się punktów spustowych są: czynniki wrodzone, przeciążenia, mikrourazy, niska aktywność fizyczna, nieodpowiednie nawyki posturalne, schorzenia narządów wewnętrznych, zmiany odruchowe, błędy w treningu sportowym czy czynniki żywieniowe [Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str. 363-372].

Na skutek przyczyn opisanych wyżej dochodzi do uwrażliwienia punktu, co w następstwie powoduje wydzielanie substancji P, interleukiny-1, bradykininy i prostaglandyn np: w miejscu uszkodzenia. To z kolei powoduje wzmożoną wrażliwość zakończeń nerwowych, odpowiedzialnych za percepcję bólu. Poza tym, opisane substancje powodują lokalne obrzmienie naczyń krwionośnych, w konsekwencji doprowadza do nabrzmienia tkanek. W wyniku czego nasila się ucisk na okoliczne naczynia, co skutkuje niedotlenieniem fragmentu mięśnia. Przez co dochodzi do upośledzenia funkcji okolicznych tkanek, co z kolei zamyka błędne koło i potęguje nieprawidłowości. Zatem pacjent zmaga się z coraz większymi dolegliwościami bólowymi [David G. Simons i in., 1999]. Ischemia

(ciągła lub przerywana) punktu do kości. Uważana jest za podstawową techniką leczenia punktów spustowych bądź -uchwycenia szczypcowo, między kciukiem i drugim palcem. Co w następstwie powoduje chwilowe wstrzymanie lokalnego krążenia, po czym następuje wzmożony napływ natlenowanej krwi. Dochodzi wtedy do lepszego odżywienia i uwodnienia tkanek, czego następstwem jest zwiększenie elastyczności i rozluźnienia tkanek [Chaitow L. i Fritz S., 2010].

Masaż głębokich to wyjątkowa i nietypowa forma terapii na różnych warstwach tkanek ludzkiego organizmu. Za ogólne zadania masażu uważa się: jest wydłużenie, zwiększenie elastyczności i poprawę zdolności tkanek do pracy. Również można likwidować zrosty tkankowe poprzez zastosowanie techniki masażu tkanek głębokich. Metoda wywodzi się od integracji strukturalnej, posturologii, osteopatii, rozluźniania mięśniowo-powięziowego i terapii sensomotorycznych. Podczas rozpoczęcia terapii należy dokonać szczegółowej analizy napięcia systemu mięśniowo-powięziowego. Powinno się sprawdzić ruchomość tkanek w trójwymiarze. Oznacza to, że należy sprawdzić konsystencję tkanek, obszar ich przemieszczania w kierunku cranialnym, sacralnym oraz kierunkach bocznych. Każdorazowo trzeba także sprawdzić jaka jest odczuwalna temperatura tkanek. O pomocnym urządzeniu w tym teście w kolejnych rozdziałach pracy. A następnym z etapów jest potwierdzenie założenia, że dysfunkcje występują w obrębie tkanek miękkich, różnicując objawy z dolegliwościami ze strony układu nerwowego [Ciechomski J., 2014].

Techniki energii mięśniowej (TEM) wywodzą się głównie z metod osteopatycznych. Domeną tej metody leczenia są kontrolowane przez pacjenta napięcia izometryczne i izotoniczne. Ten rodzaj terapii można stosować w przypadku obecności wszelkiego rodzaju przykurczów mięśniowych, zmniejszonej elastyczności mięśni oraz ograniczeń ruchomości w obrębie stawu. Zastosowany skurcz izometryczny z użyciem wyhamowania recyprokalnego stosuje się z wykorzystaniem skurczu mięśni antagonistów. W trakcie wykonywania terapii pacjent wykonuje ruch w kierunku oporu tkankowego przeciwko oporowi stawianemu przez terapeutę, wynoszącemu około 30% siły maksymalnej leczonej grupy mięśniowej. Ten rodzaj terapii jest bardzo owocny podczas leczenia napiętych zwłókniałych mięśni [Chaitow L. i in., 2011].

Wyżej opisane techniki są wykorzystywane w różnego rodzaju stanach zapalnych, zarówno ostrych jak i przewlekłych. Wykorzystuje się je również w terapii sportowej, pourazowej czy pooperacyjnej. Podczas zastosowania tej terapii nie ma zbyt dużych przeciwwskazań jednak należy odmówić zabiegu pacjentowi z osteoporozą czy zakrzepicą, gdyż jest to bezwzględny powód do braku możliwości wykonania zabiegu. Skuteczność tych technik odnosi się do np.: do relaksacji mięśni, reedukacji ich funkcji, dezaktywacji punktów spustowych i poprawy krążenia [Soboń-Strączek M. i Piechowicz J., 2014].

Kamera termowizyjna w medycynie

Termowizja to badanie polegające na ocenie temperatury powierzchniowej ciała rozkładającej się na całym badanym obszarze organizmu. Przy użyciu kamery termowizyjnej ukazuje się promieniowanie podczerwone, którego ludzkie oko nie jest w stanie zobaczyć. A dzięki zastosowaniu tej kamery medycy mogą zaobserwować zmiany objęte stanami zapalnymi lub chorobowymi. Badanie z wykorzystaniem kamery termowizyjnej to wykorzystanie matrycy posiadającej możliwość odbioru promieniowania podczerwonego.

A następnie odebranie sygnału odebranie sygnału promieniowania a następnie obrobienie go i przedstawienie w formie wykresu w postaci rozkładu temperatury. Najważniejszym elementem w diagnozie jest odpowiednie odczytanie barw kolorów z przedstawianego wykresu. Tam gdzie występuje kolor pomarańczowy oraz czerwony oznacza, że w tym miejscu organizm wydziela większe ilości ciepła, natomiast gdy zauważymy na wykresie odcienie niebieskiego można wywnioskować zmniejszoną ciepłotę ciała w tym miejscu [Witoś M., Demczuk-Włodarczyk E. i Podbielska H., 2009].

Istnieją dwa rodzaje kamer termowizyjnych: pierwszy z nich wyposażony jest w detektory pomiarowe i służy do wykonywania dokładnego pomiaru temperatury ciała. Zaś drugim rodzajem jest kamera posiadająca detektory obserwacyjne służące do obserwacji zmian rozkładu promieniowania podczerwieni. Za powierzchniowy rozkład temperatury na ciele ludzkim i jednocześnie na wynik badania termograficznego odpowiada wiele różnych czynników. Najważniejszym elementem prawidłowego i wiarygodnego wykonania badania jest odpowiedni dobór sprzętu pomiarowego a także inne czynniki: właściwe przygotowanie pomieszczenia, w którym odbędzie się badania oraz sami badani pacjenci. Dokładne warunki przeprowadzania medycznych pomiarów termograficznych określają standardy, które zostały wypracowane przez stowarzyszenie termologiczne. Precyzyjne wytyczne zawarte w dokumentach pozwalają na dokładną i poprawną interpretację wyników pomiarowych [http://www.uci.agh.edu.pl/uczelnia/tad/Techniki_obrazowania_medycznego/8].

Istnieją wytyczne do danych technicznych pomieszczenia w którym odbywa się badanie termowizyjne nie są odgórnie narzucone, jednak zawierają kilka standardów. Pomieszczenie powinno zapewniać komfort pacjentom jak i osobie wykonującej badanie. Minimalna wielkość pomieszczenia powinna wynosić nie mniej niż 12 m. Jest to obszar, który pozwala na swobodne rozmieszczenie aparatów pomiarowych. W gabinecie gdzie przeprowadzane są badania powinien zostać ograniczony przepływ powietrza ze względu na fakt, iż zwiększona cyrkulacja powietrza może wpłynąć na nierównomierny rozkład temperatury [Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str. 363-372].

Jeśli chodzi o przygotowanie pacjenta do badania to powinien on osobiście wypełnić kwestionariusz osobowy. Ten dokument ma na celu wykluczenie przeciwwskazań do zabiegu i eliminację pacjenta z grupy badanej. Drugą formalnością której powinien dokonać pacjent jest podpisanie zgody na wykonanie zabiegu pomiarowego. Przed przystąpieniem do badania pacjent powinien mieć czas do zaaklimatyzowania się do warunków panujących w gabinecie zabiegowym. Aby badanie wyszło całkowicie wiarygodne pacjent musi zastosować się do kilku wytycznych: na kilka godzin przed wykonaniem badania nie powinno się brać w intensywnych ćwiczeniach fizycznych, pić alkoholu, stosować leków mogących podnieść temperaturę ciała oraz stosować zabiegów z dziedziny fizykoterapii. Podczas badania pacjent powinien znajdować się w odległości nie większej niż 1,3 m, a fotografowany obszar ciała powinien być ustawiony prostopadłe do obiektywu kamer wykonującej pracę. Należy zwrócić uwagę przy procesie zapisywania zdjęć oraz ustawienie ostrości kamery. Badanie termograficzne jest bezpieczne i w żaden sposób nie obciąża organizmu pacjenta. Jest bezbolesne a organizm nie jest narażony na szkodliwe promieniowanie oraz jakiegokolwiek uszkodzenia mechaniczne. Nie ma również możliwości przenoszenia chorób poprzez to

badanie, ponieważ jest ono bezinwazyjne i aparat nie ma bezpośredniego kontaktu z ciałem pacjenta [Kowalski I., 2011].

W badaniach prowadzonych przez Patryka Różalskiego z zespołem określono możliwość wykorzystania kamery termowizyjnej w praktyce fizjoterapeutycznej [Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str. 363-372].

Określono, że temperatura tkanek symetrycznych części kręgosłupa lędźwiowego różni się. W obszarze o obniżonej temperaturze znaleziono większą liczbę punktów spustowych. Obszar problematyczny miał średnią temperaturę niższą o 0,3 stopnia Celsjusza. Przy pomocy badania palpacyjnego zostało stwierdzone zwiększone napięcie mięśni przykręgosłupowych oraz mięśnia czworobocznego lędźwi po stronie prawej w porównaniu do strony przeciwnej. Po prawej stronie została stwierdzona również zmniejszona ruchomość powięzi w stosunku do strony lewej. Wykryte zostały liczne mięśniowo-powięziowe punkty spustowe m.in. w mięśniu biodrowo – żebrowym, czworobocznym lędźwi, wielodzielnym oraz najdłuższym grzbietu. Punkty te sporadycznie reagowały promieniowaniem do kończyny dolnej a palpacyjne przeszukiwanie opierało się na mapach punktów spustowych wg Leona Chaitowa. Obraz termowizyjny sprzed terapii wykazuje nieznacznie zmniejszoną temperaturę tkanek w okolicy mięśni czworobocznych lędźwi po stronie prawej, co może świadczyć, wg wyżej opisanych zależności, o obecności punktów spustowych w obrębie tych struktur. Przedstawia to koncepcja terapii punktów spustowych, która zakłada, że w obrębie ich występowania jest mniejsze ukrwienie, a za tym, mniejsza temperatura tkanek [Chaitow L., Fritz S., *Masaż leczniczy. Badanie i leczenie mięśniowo- powięziowych punktów spustowych*, tłum. Gnat R., red. Saulicz R. (2010)].

Po zastosowanej terapii tkanek miękkich wyraźnie zwiększyła się temperatura tego obszaru. Co zgodnie z założeniami stanowiło o poprawie ukrwienia rejonu wzmożonego ułożenia punktów spustowych. Wzmożone ukrwienie może wpływać na poprawę odżywienia danego rejonu tkankowego, dzięki czemu dochodzi do zmniejszenia się punktów spustowych oraz zmniejszenia ograniczonej ruchomości tkanek. To z kolei wg koncepcji Chaitowa prowadzi do zniwelowania błędnego koła, które w założeniu przy zmniejszonym odżywieniu tkanek powoduje zwiększanie się objętości punktów spustowych. Te z kolei mogą uciskać kolejne naczynia krwionośne. To dalej może prowadzić do wzmożonego zaburzenia ukrwienia. Wyżej wymienione czynniki wpływają na zmianę temperatury okolicznych tkanek. W zależności od zastosowanej aparatury jesteśmy w stanie określić temperatury punktowe bądź obszary temperatur. W celu określenia ocieplania danego punktu można zastosować wyliczenie temperatury miejscowej. Celem sprawdzenia ocieplenia całego obszaru, np.: tkanek okalających kręgosłup lędźwiowy można wybrać funkcję kamery, która zmierzy temperaturę całego obszaru. Może być on określony w formie czworokąta bądź okręgu [Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str. 363-372].

3. Podsumowanie

Podsumowując, można stwierdzić, że badania z wykorzystaniem kamery termowizyjnej mają wysoki potencjał diagnostyczny oraz mogą być wykorzystywane w prowadzeniu badań naukowych w medycynie i fizjoterapii.

Planując badania czy też element diagnostyczny z wykorzystaniem kamery termowizyjnej należy stosować się do ściśle określonych norm i zasad, które obowiązują w termografii. Na podstawie przeanalizowanych materiałów z piśmiennictwa można uznać, iż termografia daje ogromne możliwości wykorzystania diagnostycznego w medycynie. Wykorzystując kamerę termowizyjną można określić temperaturę określonych struktur ciała. W związku z powyższym pośrednio jesteśmy w stanie określić np. obszar większego ukrwienia określonych tkanek. Co może prowadzić do wniosków dotyczących odżywienia i prawidłowości pracy konkretnych tkanek. Ujmując dane obszary w ramy termiczne można stwierdzić czy w badanym obszarze ma miejsce toczący się aktywny stan zapalny, następuje niedokrwienie tkankowe bądź czy zastosowano tam terapię. Z przeanalizowanych badań wynika, że tkanki objęte terapią powięziową czy też mięśniową wykazują wyższą temperaturę niż tkanki nieobjęte powyższymi czynnościami.

Bibliografia:

1. Chaitow L., Fritz S., Masaż leczniczy. Badanie i leczenie mięśniowo- powięziowych punktów spustowych, tłum. Gnat R., red. Saulicz R. (2010). Elsevier Urban & Partner, Wrocław, s. 19- 24.
2. Chaitow L. i.in., Techniki energii mięśniowej, tłum. Kokosz M., red. Saulicz E. (2011). Elsevier Urban & Partner, Wrocław, s. 1- 3.
3. Ciechomski J. (2014). Masaż głęboki. Założenia teoretyczne konceptu, Praktyczna fizjoterapia i rehabilitacja, s. 12-19.
1. 4.Czajkowska D., Lisiński P., Samborski W. (2013) Terapia manualna w leczeniu zespołu bólu mięśniowopowięziowego w przebiegu bruksizmu, Dental forum, nr 1/2013, s. 57-64, s. 61.
4. David G. Simons i in. (1999). Myofascial Pain and Dysfunction: The Trigger Point Manual, Vol. I, Wyd. II, Williams & Wilkins, Baltimore, USA, s. 9.
5. Earls J., Myers T. W. (2010). Fascial Release. Structural Balance, Lotus Publishing, Chichester, Anglia, North Atlantic Books, Berkeley, California (USA), s. 27.
6. Kasperczyk T. (1994) Wady postawy ciała. Diagnostyka i leczenie, Kasper, Karków.
7. Kowalski I. (2011). Urządzenia pomiarowe i diagnostyczne w nowoczesnej rehabilitacji zaburzeń postawy ciała, Praktyczna fizjoterapia i rehabilitacja, s. 18-20.
8. Różalski P. i in. *Możliwość monitorowania efektów terapii tkanek miękkich z wykorzystaniem kamery termowizyjnej*. Słupsk, 2017 str : 363-372.
9. Schultz R. L., Feitis R. (2009). Nieskończona sieć. Anatomia powięzi w działaniu, przeł. Polański A., VIRGO, Warszawa, s. 8-10.
10. Soboń- Strączek M., Piechowicz J. (2014). Techniki energizacji mięśni w terapii przeciwprzykurczeniowej, Rehabilitacja w praktyce, s. 31-38.
11. Witoś M., Demczuk- Włodarczyk E., Podbielska H. (2009). Termowizyjna ocena zmian temperatury w okolicy grzbietowej pod wpływem masażu relaksacyjnego gorącymi kamieniami, Acta Bio-Optica et Informatica Medica. Inżynieria Biomedyczna, s. 239-243.
12. Wytrążek M., Huber J. (2011). Rozluźnianie mięśniowo- powięziowe według Manheim, Rehabilitacja w praktyce, s. 43-48.
13. http://www.uci.agh.edu.pl/uczelnia/tad/Techniki_obrazowania_medycznego/8

6. ZESPÓŁ CORNELII DE LANGE- OPIS PRZYPADKU

Agnieszka Maj¹, Dominika Gniewek²

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
E-mail: dominika.gniewek@wp.pl

Streszczenie: Naukowcy wyróżnili do tej pory ponad 12 500 chorób rzadkich. Występują one najczęściej u mniej niż 1:2000 żywych urodzeń. Większość z nich objawia się już we wczesnym dzieciństwie. Obraz kliniczny rzadkich schorzeń genetycznych manifestuje się przede wszystkim niepełnosprawnością intelektualną o różnym stopniu nasilenia oraz wadami wielu narządów. W przypadku większości zaburzeń nie istnieje specyficzna metoda leczenia zaburzenia, a jedynym sposobem na poprawę jakości życia osoby chorej jest sprawowanie nad nią opieki przez wielu specjalistów. W artykule tym zostanie przedstawiony przypadek noworodka z zespołem Cornelli de Lange.

1. Wstęp

Zespół Cornelli de Lange (CdLS) został opisany po raz pierwszy w roku 1933[1] przez holenderskiego pediatrę. Zespół ten czasami nazywany jest także Zespołem Brachmann de Lange (BDLS) [2].

Częstość występowania tego zespołu waha się w granicach od 1:10 000 do 1:100 000 żywych urodzeń [3]. Nie ma różnic rasowych w jego występowaniu. Nieco częściej zespół ten występuje u dziewczynek niż u chłopców. Większość dzieci z tym zespołem nie dożywa drugiego roku życia. Przyczyna ich zgonu bywa najczęściej zapalenie płuc. Występują u nich zaburzenia ze strony układu krążenia, oddechowego oraz pokarmowego [4].

Zespół Cornelli de Lange jest wielosystemową chorobą genetyczną, która charakteryzuje się opóźnieniem w rozwoju fizycznym i psychicznym, niską wagą urodzeniową, hirsutyzmem, zaburzeniami w rozwoju kończyn górnych, zaburzeniami w funkcjonowaniu układu pokarmowego, upośledzeniem widzenia, zaburzeniami w układzie moczowo-płciowym, obecnością przepukliny przeponowej, wadami przegrody międzykomorowej serca, charakterystycznym wyglądem twarzy, problemami w nauce oraz zaburzeniami psychicznymi [5].

Wygląd twarzy dziecka jest bardzo charakterystyczny. Widoczne jest małogłowie, dobrze zarysowane i łukowate brwi rosnące wzdłuż podstawy nosa, długie zakręcone rzęsy, krótka szyja z niską przednią i tylną linią włosów, uogólniony hirsutyzm, cienkie wargi, mikrognacją, mały nos, nisko osadzone uszy oraz usta w kształcie półksiężyca [6].

Podstawy genetyczne oraz molekularne tej choroby nie są jeszcze poznane. Jednakże uważa się, że jest to wynik szeregu mutacji genetycznych [7]. Prawidłowe rozpoznanie CDLS osiąga wartość około 10% w przypadkach wystąpienia zaburzeń chromosomalnych pod postacią na przykład duplikacji długiego ramienia chromosomu 3 [8] lub zaburzeń w organizacji chromosomów [9].

W artykule tym zostanie opisany przypadek 15 tygodniowego niemowlęcia z zespołem Cornelia de Lange.

2. Opis przypadku

15 tygodniowe niemowlę zostało przyjęte do Poradni Genetycznej we Wrocławiu. Dziecko prezentowało szereg wrodzonych wad.

Dziecko z CIII PII, urodzone o czasie, siłami natury. Waga urodzeniowa wynosiła 1800 g, a długość ciała 47 cm. Obwód głowy zmierzony na poziomie guzów potylicznych wynosił 30 cm. Przy wypisie parametry te wynosiły odpowiednio 2700 g, 49 cm oraz 39 cm. Dziecko posiadało rodzeństwo, chłopiec w wieku 6 lat, bez oznak zespołu Cornelia de Lange. Oboje rodziców zaprzeczyło występowaniu zaburzeń genetycznych w rodzinach. Dziecko trafiło do szpitala w 18 dobie po porodzie z powodów utrzymujących się problemów z karmieniem. Od tej pory wdrożono karminie przez PEG gotowymi mieszkankami przemysłowymi.

W obrazie klinicznym widoczna była pojedyncza, dobrzeznaczona i krzaczasta brew, długie mocno podkręcone brwi, wysoko zlokalizowana przednia, jak i tylna linia włosów, mały nos z dużą rynienką podnosową, nos był mocno zadarty, kąciaki ust były skierowane ku dołowi, a czerwień wargowa była bardzo wąska. Charakterystyczną cechą opisywanego zespołu jest także wysoko wysklepione podniebienie twarde, mała szczeka oraz duża zuchwa i małogłowie. Zarówno przednie, jak i tylne ciemiączko było znacznie poszerzone. Dziecko posiadało nadmierne owłosienie, a skóra była marmurkowata. Także twarz była bardzo owłosiona. Zniekształcone były także małżowiny uszne. Płacz dziecka był bardzo cichy. Uwagę zwracała obecność dużej przepukliny pępkowej, szyja była krótka, a oba nadgarstki zgięte.

Prześwietlenie prawej ręki uwidocznilo zanik kości łokciowej oraz i monodaktylię. Z kolei prześwietlenie lewej kończyny górnej było prawidłowe, ale wykształciły się na niej tylko trzy palce. Stopy nie uległy deformacji.

Grube, ciemne włosy były widoczne także na plecach. Łączyło się to z uogólnioną nadmiernym owłosieniem przy porodzie.

Podstawowe badania krwi, moczu oraz wydzielania tarczycy były prawidłowe. Wykonana tomografia komputerowa głowy, układu sercowo-naczyniowego oraz oddechowego także nie wykazywały zmian. Badanie USG także nie wykazało odchyłeń od standardów.

Wykonano także badanie narządów rodnych, które ukazało obustronny brak jąder w mosznie oraz spodziectwo.

Na rycinie 1 przedstawiono zdjęcia ze zbiorów autorów przedstawiające opisywanego pacjenta.



Rycina 1. 15 tygodniowe niemowlę z Zespołem Cornellii de Lange

3. Dyskusja

CDLS jest dość rzadko rozpoznawane. Nie są znane przyczyny powstawania tego zespołu oraz możliwości występowania powikłań w przyszłości. Przypuszcza się, że przyczyną rozwoju zespołu Cornellii de Lange mogą być zaburzenia w metabolizmie [10]. Nie zanotowano wpływu czynników środowiskowych na jego rozwój. Pomimo tego, że zespół ten jest dziedziczony autosomalnie recesywnie, zostały zasugerowane także zaburzenia chromosomalne [11].

Rozpoznanie Zespołu Cornellii de Lange jest stawiane na podstawie charakterystycznego wyglądu twarzy [12] oraz charakterystycznych cech fizycznych, takich jak opóźnienie rozwoju prenatalnego oraz postnatalnego, mikrocefalii, problemów z jedzeniem, dużych zmian w budowie kończyn.

Z punktu widzenia fizjologicznego pacjent prezentował małogłowie, nadmierne owłosienie całego ciała, krótką szyję, zgięcie obu nadgarstków, brak prawej kości łokciowej, zniekształcone małżowiny uszne oraz obustronny brak jąder w mosznie wraz ze spodziectwem.

4. Wnioski

Opisywany zespół pomimo tego, iż występuje rzadko jest dobrze opisany. Kluczem do postawienia rozpoznania jest charakterystyczny wygląd twarzy dziecka, zaburzenia rozwoju kończyn oraz opóźnienie rozwoju psycho- motorycznego.

Bibliografia:

1. Jones KL. *Smith's Recognizable Patterns of Human Malformation*. Sixth. Elsevier Saunders, Philadelphia; 2006.
2. Allanson JE, Hennekam RC, Ireland M. De Lange syndrome: subjective and objective comparison of the classical and mild phenotypes. *J Med Genet*. 1997;34:645–50.
3. Russell KL, Ming JE, Patel K, Jukofsky L, Magnusson M, Krantz ID. Dominant paternal transmission of Cornelia de Lange syndrome: a new case and review of 25 previously reported familial recurrences. *Am J Med Genet*. 2001;104:267–76.
4. Opitz JM. The Brachmann-de Lange syndrome. *Am J Med Genet*. 1985;22:89–102.
5. van Allen MI, Filippi G, Siegel-Bartelt J, Yong SL, McGillivray B, Zuker RM, Smith CR, Magee JF, Ritchie S, Toi A, Reynolds JF. Clinical variability within Brachmann-de Lange syndrome: a proposed classification system. *Am J Med Genet*. 1993;47:947–58. doi: 10.1002/ajmg.1320470704.
6. Preus M, Rex AP. Definition and diagnosis of the Brachmann-de Lange syndrome. *Am J Med Genet*. 1983;16:301–12.
7. Krantz ID, McCallum J, DeScipio C, Kaur M, Gillis LA, Yaeger D, Jukofsky L, Wasserman N, Bottani A, Morris CA, Nowaczyk MJ, Toriello H, Bamshad MJ, Carey JC, Rappaport E, Kawauchi S, Lander AD, Calof AL, Li HH, Devoto M, Jackson LG. Cornelia de Lange syndrome is caused by mutations in NIPBL, the human homolog of *Drosophila melanogaster* Nipped-B. *Nat Genet*. 2004;36:631–5.
8. Tonkin ET, Wang TJ, Lisgo S, Bamshad MJ, Strachan T. NIPBL, encoding a homolog of fungal Scc2-type sister chromatid cohesion proteins and fly Nipped-B, is mutated in Cornelia de Lange syndrome. *Nat Genet*. 2004;36:636–41.
9. Rollins RA, Morcillo P, Dorsett D. Nipped-B, a *Drosophila* homologue of chromosomal adherins, participates in activation by remote enhancers in the cut and Ultrabithorax genes. *Genetics*. 1999;152:577–93.
10. Strachan T. Cornelia de Lange syndrome and the link between chromosomal function, DNA repair and developmental gene regulation. *Curr Opin Genet Dev*. 2005;15:258–64. doi: 10.1016/j.gde.2005.04.005.
11. Musio A, Selicorni A, Focarelli ML, Gervasini C, Milani D, Russo S, Vezzoni P. X-linked Cornelia de Lange syndrome owing to SMC1L1 mutations. *Nat Genet*. 2006;38:528–530.
12. Deardorff MA, Kaur M, Yaeger D, Rampuria A, Korolev S, Pie J, Gil-Rodríguez C, Arnedo M, Loeys B, Kline AD, Wilson M, Lillquist K, Siu V, Ramos FJ, Musio A, Jackson LS, Dorsett D, Krantz ID. Mutations in cohesin complex members SMC3 and SMC1A cause a mild variant of Cornelia de Lange syndrome with predominant mental retardation. *Am J Hum Genet*. 2007;80:485–494.



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