

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce
Zagadnienia przyrodnicze, inżynieryjne i techniczne



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2025

Redakcja naukowa

dr hab. Jacek Leśny, prof. UPWR

dr Jędrzej Nyćkowiak

dr n. med. Karol Kłosiński

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-67991-29-2)

ISBN (wydanie online 978-83-67991-33-9)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-67991-32-2)

Data wydania: maj 2025

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

Spis treści

1. Pozostałości pestycydów jako istotne zagrożenie	7
<i>Buczkowska Marta, Rachwał Oliwia, Niedbała Weronika</i>	
2. Bioinformatyka w badaniach nad biopestycydami: nowoczesne narzędzia w ekologicznej ochronie roślin	15
<i>Bujnowska Emilia, Ramatowska Emilia, Wołejko Elżbieta, Jabłońska-Trypuć Agata, Wydro Urszula</i>	
3. Nanotechnologia w biopestycydach: nowe perspektywy dla zrównoważonej ochrony roślin	20
<i>Bujnowska Emilia, Ramatowska Emilia, Wołejko Elżbieta, Jabłońska-Trypuć Agata, Wydro Urszula</i>	
4. Oznaczanie zawartości wapnia w butelkowanych wodach pitnych	28
<i>Arkadiusz Dec, Marlena Duraj-Lelonek, Elżbieta Rucka, Marta Romanek, Agnieszka Krzus, Bernadeta Nowak, Gabriela Mucha, Adam Drzymała, Jadwiga Nęcza</i>	
5. Etyczna i moralna odpowiedzialność zooterapeuty – dobrostan zwierząt terapeutycznych	36
<i>Joanna Grzegorzczak, Patrycja Jóźwiak, Agnieszka Ziemiańska, Kamila Janicka</i>	
6. Małe zwierzęta, wielkie efekty: psychologiczny wpływ kawii domowych i królików domowych na osoby z różnymi potrzebami terapeutycznymi	43
<i>Grzegorzczak Joanna, Jóźwiak Patrycja, Janicka Wiktoria, Janicka Kamila</i>	
7. Przebieg i diagnostyka postaci pozajelitowej toksoplazmozy u kota	50
<i>Wiktoria Jankowska, Joanna Kowalik, Klaudiusz Szczepaniak</i>	
8. Obecność psów i kawii domowych na zajęciach - wsparcie czy rozproszenie uwagi?	56
<i>Jóźwiak Patrycja, Grzegorzczak Joanna, Ziemiańska Agnieszka, Janicka Kamila</i>	
9. Najczęstsze choroby kawii domowych i koszatniczek: diagnostyka, profilaktyka i leczenie	64
<i>Jóźwiak Patrycja, Grzegorzczak Joanna, Janicka Kamila</i>	
10. Oznaczanie zawartości witaminy C w owocach i sokach owocowych	70
<i>Agnieszka Krzus, Arkadiusz Dec, Marlena Duraj-Lelonek, Elżbieta Rucka, Marta Romanek, Bernadeta Nowak, Gabriela Mucha, Adam Drzymała, Jadwiga Nęcza</i>	
11. First Confirmed Finding of a Raccoon (<i>Procyon lotor</i> L., 1758) in Ślesin near Nakło nad Notecią: A Serious Challenge to Native Wildlife in Conservation Zones in Central Poland	79
<i>Lipa Wojciech, Okoniewski Grzegorz, Trojankiewicz Magdalena, Działuk Artur</i>	
12. Zastosowanie biosorbentów do oznaczania filtrów UV oraz parabenów w próbkach wody	86
<i>Narloch Izabela, Wejnerowska Grażyna</i>	
13. Biosorbenty jako zielona alternatywa do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego	93
<i>Narloch Izabela, Wejnerowska Grażyna</i>	
14. Mechanizm działania olejków eterycznych jako bioherbicydy i biofungicydy	100
<i>Emilia Ramatowska, Emilia Bujnowska, Elżbieta Wołejko, Agata Jabłońska-Trypuć, Urszula Wydro</i>	
15. Choroby grzybowe owsa zwyczajnego (<i>Avena sativa</i> L.)- przegląd zagrożeń fitopatologicznych, mechanizmów infekcji i strategii zwalczania	106
<i>Paulina Wac, Iga Kowalczyk, Iga Kamińska, Paula Milniczuk, Edyta Paczos- Grzęda</i>	

16. Charakterystyka wybranych markerów molekularnych wykorzystywanych w naukach roślinnych	112
<i>Paulina Wac, Iga Kamińska, Paula Milniczuk, Iga Kowalczyk, Edyta Paczos- Grzęda</i>	
17. Krótki przegląd materiałów elektrodowych dla elektrolizerów alkaicznych	118
<i>Wiktor Andrzej Kuklewski</i>	
18. Zrównoważone projektowanie miejskie: Strategie ekologiczne w architekturze i urbanistyce XXI wieku.	125
<i>Łukasz Jakub, Bilewicz Maria, Nowak Małgorzata, Soldat Agnieszka</i>	
19. Badania dzianych materiałów 3D typu spacer w aplikacjach do tłumienia drgań niskich częstotliwości	132
<i>Pawliczak Zbigniew, Frydrysiak Michał</i>	
20. Tekstroniczny moduł chłodzący w odzieży roboczej pracowników zwiększający komfort użytkowy i bezpieczeństwo pracy	142
<i>Oliwia Plewińska, Michał Frydrysiak</i>	
21. Ind jako ważny pierwiastek krytyczny	150
<i>George Yandem, Magdalena Jabłońska-Czapla</i>	

Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika kolekcję monografii naukowych dotyczących szerokiego spektrum nauk. Znajdują się tutaj prace dotyczące nauk medycznych i nauk o zdrowiu, nauk przyrodniczych, technicznych i inżynierskich oraz szeroko pojętych nauk humanistycznych i społecznych.

W prezentowanych monografiach poruszany jest bardzo szeroki przekrój zagadnień, jednak każda z osobna składa się z kilkunastu rozdziałów, dających jednocześnie bardzo dobry przegląd tematyki naukowej jaką zajmują się studenci studiów doktoranckich lub ich najmłodsi absolwenci, którzy uzyskali już stopień doktora.

Czytelnikom życzymy wielu przemyśleń związanych z tematyką zaprezentowanych prac. Uważamy, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa „Młodzi Naukowcy”, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy. Dzięki temu, z pewnością wielu autorów niniejszych prac, z czasem zaczną publikować prace naukowe w prestiżowych czasopismach. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nauki, jak i każdego autora, budując jego potencjał naukowy i osobisty.

Redakcja

1. Pozostałości pestycydów jako istotne zagrożenie

Pesticide residues as a significant threat

Buczkowska Marta⁽¹⁾, Rachwał Oliwia⁽¹⁾, Niedbała Weronika⁽²⁾

⁽¹⁾ Katedra Chorób Przewlekłych i Zagrożeń Cywilizacyjnych, Wydział Zdrowia Publicznego w Bytomiu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

⁽²⁾ II SKN przy Katedrze Chorób Przewlekłych i Zagrożeń Cywilizacyjnych, Wydział Zdrowia Publicznego w Bytomiu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach

Opiekun naukowy: dr n. o zdrowiu Marta Buczkowska:

Buczkowska Marta: mbuczkowska@sum.edu.pl

Słowa kluczowe: pestycydy w środowisku i żywności, zdrowie, EFSA, RASFF

Streszczenie

Pestycydy są szeroko stosowane na globalną skalę, z rocznym zużyciem szacowanym na około 3 miliardy kg. Mimo że te związki chemiczne stanowią efektywne narzędzie w zwalczaniu agrofagów, ich właściwości chemiczne mogą prowadzić do niezamierzonych skutków ubocznych, oddziałując nie tylko na organizmy docelowe, lecz również wykazując wysoką toksyczność wobec organizmów niecelowych, w tym człowieka. Ekspozycja człowieka na pestycydy może zachodzić bezpośrednio lub pośrednio, przy czym w kontekście populacji ogólnej, kluczowe znaczenie ma ekspozycja pośrednia, wynikająca m.in. z obecności pozostałości tych związków w produktach spożywczych. Główną przyczyną obecności pozostałości pestycydów w żywności jest ich niewłaściwe stosowanie podczas uprawy roślin. Przeanalizowane w niniejszej pracy raporty EFSA, RASFF i GIS, a także aktualne publikacje naukowe dotyczące pestycydów, wskazują, iż związki te są powszechnie obecne w naszym otoczeniu, w tym w konsumowanych produktach spożywczych. Mimo, że w wielu przypadkach nie przekraczają one dopuszczalnych poziomów, nie oznacza to, że produkty są całkowicie wolne od pestycydów. Kluczowe jest, aby konsumenci byli świadomi ewentualnych zagrożeń i implementowali strategie redukujące ekspozycję.

1. Wstęp

Pestycydy to związki chemiczne stosowane do eliminacji szkodników, takich jak owady, gryzonie, grzyby czy chwasty. Klasyfikuje się je według przeznaczenia, toksyczności, trwałości w środowisku i budowy chemicznej, która determinuje ich toksyczność wobec określonych organizmów. Najczęściej stosowane są insektycydy, fungicydy i herbicydy, stanowiące odpowiednio 52%, 23% i 18% globalnego zużycia pestycydów.

Historia pestycydów sięga czasów biblijnych, kiedy wykorzystywano związki nieorganiczne (Cu, As, S) i ekstrakty roślinne (rotenon, nikotyna). Dynamiczny rozwój przemysłu pestycydowego nastąpił w latach 40.–60. XX wieku wraz z wprowadzeniem syntetycznych związków organicznych. Wysoka toksyczność i trwałość tych substancji wymusiły zmiany polityki, prowadząc do wprowadzenia biodegradowalnych i selektywnych preparatów w latach 70. oraz integrowanych programów ochrony roślin w latach 90.

Według FAO, globalne zużycie pestycydów w 2022 r. wyniosło 1,8 kg·ha⁻¹ użytków rolnych, co oznacza wzrost o 50% w porównaniu z latami 90. Najwyższe zużycie odnotowano w obu Amerykach (3,7 kg·ha⁻¹) i Oceanii (2,1 kg·ha⁻¹), a w Europie, dzięki restrykcyjnej polityce, wyniosło ono 1,6 kg·ha⁻¹, jedynie o 3% więcej niż w latach 90. Pomimo programów redukcji, pozostałości pestycydów są nadal wykrywane w środowisku, organizmach żywych i żywności, wiążąc się z ryzykiem zaburzeń neurologicznych, immunologicznych, hormonalnych i nowotworów, szczególnie u dzieci, kobiet w ciąży i osób starszych (FAO 2022).

Rosnące przekroczenia dopuszczalnych poziomów pestycydów w żywności wymagają intensywnych analiz naukowych. Niniejsza praca ma na celu przegląd aktualnych doniesień i raportów dotyczących pozostałości pestycydów oraz ich wpływu na zdrowie człowieka.

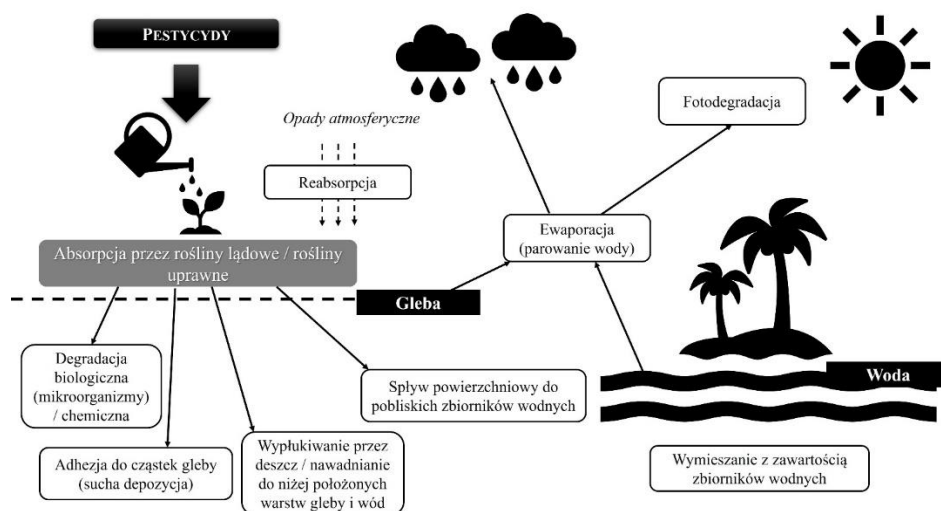
2. Ekspozycja człowieka na pestycydy

Człowiek może być narażony na pestycydy na drodze bezpośredniej lub pośredniej. Do ekspozycji bezpośredniej najczęściej dochodzi w wyniku narażenia zawodowego dotyczącego w szczególności rolników, pracowników przemysłu chemicznego oraz pracowników firm zajmujących się zwalczaniem szkodników w gospodarstwach domowych. Natomiast przyczyną ekspozycji pośredniej może być żywność i woda pitna a także obecność pozostałości pestycydów w środowisku. Ekspozycja pośrednia ma szczególne znaczenia w przypadku populacji ogólnej, nienarażonej zawodowo (Tudi i in. 2022).

2.1 Zanieczyszczenie środowiska pestycydami

Pestycydy, stosowane na całym świecie w ilości około 3 miliardów kg rocznie, są źródłem poważnych zagrożeń środowiskowych ze względu na swoją stabilność i toksyczność. W 1986 r. ustalono, że ponad 99% użytych pestycydów pozostaje niewykorzystane, zanieczyszczając środowisko [26]. Odkrycie to doprowadziło do intensywnych badań i wprowadzenia w 1995 r. Konwencji Sztokholmskiej dotyczącej trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), obejmującej m.in. pestycydy takie jak aldryna, dieldryna, DDT, czy heptachlor. W 2009 r. do listy TZO dodano kolejne pestycydy, w tym chlordekon, lindan i pentachlorofenol (Baweja i in. 2020).

Obecnie pestycydy i ich metabolity wykrywane są we wszystkich elementach środowiska (Rys.1). Choć ekosystemy posiadają zdolność do samooczyszczania, nadmiar zanieczyszczeń może przeciążać ich potencjał detoksykacyjny.



Rys. 1. Możliwe drogi przemieszczania się pestycydów w środowisku (Baweja i in. 2022).

Oszacowanie trwałości pestycydów w środowisku jest kluczowe dla opracowania strategii ich odpowiedzialnego stosowania, mającego na celu minimalizację narażenia człowieka i organizmów żywych. Pestycydy nietrwałe, takie jak dikamba, aldikarb czy kaptan, mają okres półtrwania poniżej 30 dni, podczas gdy związki trwałe, o czasie półtrwania powyżej 100 dni, w tym TZO, stanowią największe zagrożenie. Trwałość tych związków zależy od czynników abiotycznych (temperatura, pH, światło), biotycznych (obecność mikroorganizmów) oraz właściwości fizykochemicznych pestycydów. Procesy degradacji mogą zwiększać rozpuszczalność pestycydów, choć ich produkty pośrednie bywają bardziej toksyczne.

Średnia globalna zawartość pestycydów w glebach rolnych wynosi $0,62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, z najwyższymi wartościami w Nowej Zelandii ($30,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Wielkiej Brytanii ($14,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Cyprze ($5,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i Holandii ($3,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Kraje Europy Wschodniej charakteryzują się niższymi poziomami pozostałości pestycydów w porównaniu z resztą Europy. Ponadto 90% pozostałości

pestycydów pozostaje w fazie zaadsorbowanej, zwłaszcza na terenie Chin, Europy i Ameryki Północnej. Najczęściej wykrywane substancje to: glifosat, pendimetalina, chloropirifos, parakwat i chlorotalonil (Tang i Maggi 2021).

Badania LUCAS (Vieira i in. 2023) wskazują, że pozostałości pestycydów występują w 74,5% europejskich gleb rolnych, z czego 57% zawiera wiele substancji, a 12% stanowią związki zakazane w UE. Analizy ekotoksyczności ujawniły wysokie ryzyko ekotoksyczne na 1,7% badanych obszarów, co stanowi wzrost w porównaniu do 2015 r., mimo zaostreżenia regulacji, głównie z powodu trwałości wcześniej stosowanych pestycydów i wprowadzania nowych preparatów. Pestycydy negatywnie wpływają na organizmy glebowe – w ok. 70% badań odnotowano zmniejszenie liczebności, biomasy, reprodukcji i różnorodności gatunkowej bezkręgowców, a także zmiany strukturalne. Najbardziej wrażliwe na ich działanie są bakterie utleniające amoniak, archeony i bakterie utleniające siarkę (Baweja i in. 2022; Vieira i in. 2023).

W wodach powierzchniowych pestycydy występują powszechnie, głównie wskutek spływów z obszarów lądowych, podczas gdy w wodach podziemnych dominują ich metabolity. Na świecie pestycydy są wykrywane niemal we wszystkich badanych środowiskach wodnych. W USA (2019–2021) 96% punktów badawczych wykazało obecność pestycydów, a połowa rzek przekraczała dopuszczalne normy głównie dla atrazyny, metolachloru czy imidachlopyrydu (bez uwzględnienia glifosatu) (Stackpoole i in. 2021). W Chinach w wodach powierzchniowych wykryto 83 różne pestycydy, z dominacją m.in. izoprotiolanu, acetamiprydu i azoksystrobiny (Wang i in. 2021). W Brazylii aż 80% stosowanych pestycydów to substancje zakazane w krajach OECD. W wodzie pitnej często wykrywane są pestycydy zaliczane do TZO. W 50% punktów monitoringu stwierdzono obecność czterech TZO jednocześnie, a w 33% próbek przekroczono limity ustanowione przez UE. W przypadku dopuszczonych pestycydów, suma stężeń przekraczała unijne normy w 97% badanych obszarów, mimo że pojedyncze wartości mieściły się w dopuszczalnych granicach (Panis i in. 2022).

Badania Europejskiej Agencji Środowiska (2016–2021) wykazały przekroczenia norm dla wód powierzchniowych w 10–25% punktów monitoringu oraz wód podziemnych w 4–9% na terenie Europy. Najwięcej przekroczeń zanotowano na Węgrzech (60%), w Holandii (53%) i Czechach (52%) dla wód powierzchniowych, oraz na Słowacji (22%) i we Włoszech (16%) dla wód podziemnych. W Polsce przekroczenia stwierdzono w 2% punktów wód powierzchniowych i 1% wód podziemnych. Najczęściej wykrywanymi związkami były glifosat i imidachlopyryd, obecne w 40–50% próbek z obszarów rolniczych, oraz zakazana od 2007 r. atrazyna, która w 25% punktów występowała w stężeniach ponadnormatywnych, co stanowi potwierdzenie jej bardzo wysokiej trwałości w środowisku (EEA 2024).

Istotnym problemem związanym z obecnością pestycydów w ekosystemach wodnych jest ich negatywny wpływ na organizmy wodne. Przewlekłe narażenie na te związki zaburza wzrost, rozmnażanie oraz wzorce zachowań organizmów. Na przykład, glifosat hamuje fotosyntezę, ograniczając wzrost glonów i roślin wodnych, natomiast atrazyna powoduje zaburzenia endokrynologiczne, prowadząc do problemów rozwojowych i reprodukcyjnych u kręgowców wodnych. Ponadto pestycydy o wysokiej lipofilności mogą kumulować się w tkankach organizmów, co skutkuje biomagnifikacją na kolejnych poziomach troficznych łańcucha pokarmowego (Baweja i in. 2022).

Zanieczyszczenie atmosfery pestycydami, choć głównie punktowe i związane z miejscem ich stosowania, może obejmować większe obszary wskutek przenoszenia drobin przez ruch powietrza. Skala tego zjawiska zależy od warunków środowiskowych (np. prędkość wiatru, wilgotność, temperatura) oraz właściwości związków (np. lotność). Badania w Austrii wykazały obecność 27% zarejestrowanych substancji czynnych (67 związków i 4 metabolity) w próbkach powietrza, z dominacją fungicydów (45%), herbicydów (36%) i insektycydów (19%). W parkach narodowych zidentyfikowano 10 substancji obecnych we wszystkich próbkach, przy czym 13% wykrytych związków było niedopuszczonych do stosowania w Austrii. Zanieczyszczenie atmosfery pestycydami pozostaje jednak słabo zbadanym problemem (Zaller i in. 2022).

Zanieczyszczenie środowiska pestycydami skłania poszczególne kraje do wprowadzania kolejnych restrykcji w zakresie ich użytkowania. W UE, w ramach Europejskiego Zielonego Ładu, planuje się do 2030 r. zmniejszenie stosowania pestycydów chemicznych o 50% oraz ograniczenie

użycia najbardziej niebezpiecznych związków o kolejne 50%. Kluczowe znaczenie ma jednak zwiększenie świadomości społecznej, szczególnie wśród rolników, na temat skutków stosowania pestycydów (EEA 2024).

2.2 Pozostałości pestycydów w żywności

Najczęstszą przyczyną występowania pozostałości pestycydów w żywności, jest ich niewłaściwe stosowanie podczas uprawy roślin, zwłaszcza nieprzestrzeganie okresów karencji, zalecanych dawek, stosowanie niewłaściwych technik podczas oprysków czy wykorzystywanie nieodpowiedniego sprzętu. Kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa konsumentów ma okres karencji, czyli minimalny czas od zastosowania pestycydu do zbioru roślin, zależny od rodzaju środka i rośliny. Wprowadzanie do upraw zbyt dużych dawek preparatów, najczęściej stanowi mniejszy problem, z uwagi na aspekt ekonomiczny. Dodatkowym źródłem pestycydów w produktach spożywczych może być również ich wykorzystywanie podczas przechowywania i transportu żywności (Straw i in. 2023).

Rolnicy stosujący zasady dobrej praktyki ochrony roślin oraz wytyczne z etykiet preparatów biobójczych zapewniają wysoki poziom bezpieczeństwa upraw, choć każde użycie pestycydów wiąże się z pewnym stopniem narażenia. Poziom wiedzy rolników na temat zasad stosowania pestycydów jest jednak zróżnicowany globalnie. W UE świadomość konieczności przestrzegania wytycznych jest stosunkowo wysoka, choć 4–9% rolników przyznaje się do odstępstw, np. w zakresie dawkowania czy warunków oprysków. W krajach takich jak państwa azjatyckie intensywna produkcja rolna, wspierana sprzyjającymi warunkami klimatycznymi dla rozwoju szkodników, utrudnia wdrażanie odpowiednich praktyk. Brak edukacji w tym zakresie prowadzi do niekontrolowanego stosowania pestycydów, często bez świadomości ich konsekwencji środowiskowych i zdrowotnych (Khatun i in. 2023; Straw i in. 2023).

Pozostałości pestycydów w żywności – aspekty prawne

Regulacje dotyczące pozostałości pestycydów są kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa żywności i ochrony zdrowia publicznego, a ich opracowywaniem zajmują się organizacje międzynarodowe i krajowe. Światowe standardy w tym zakresie tworzy Komisja Kodeksu Żywnościowego, powołana przez FAO i WHO w latach 60. XX wieku. Rezultatem jej prac jest *Codex Alimentarius* – zbiór powszechnie uznawanych standardów, wytycznych i zaleceń dotyczących jakości i bezpieczeństwa żywności. Choć Kodeks Żywnościowy często stanowi podstawę legislacji żywnościowej na świecie, sam nie ma charakteru prawnie wiążącego (EUR-Lex 2024).

W Europie funkcjonuje scentralizowany system regulacji i nadzoru nad pozostałościami pestycydów w żywności, koordynowany przez instytucje unijne. Dopuszczenie substancji czynnych do stosowania w środkach ochrony roślin wymaga zatwierdzenia przez Komisję Europejską, na podstawie opinii EFSA. Chociaż EFSA pełni rolę doradczą, jej ekspertyzy stanowią fundament unijnego prawodawstwa i są kluczowe dla ochrony konsumentów przed zagrożeniami w łańcuchu żywnościowym. Kryteria akceptacji substancji czynnych oraz wymagania proceduralne i normatywne związane z ich stosowaniem określono w Rozporządzeniu (WE) nr 1107/2009 Parlamentu Europejskiego i Rady. Szczegółowy wykaz zatwierdzonych substancji wraz z warunkami ich użytkowania zawiera Rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) nr 540/2011. Natomiast kluczowym aktem prawnym regulującym najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości pestycydów w żywności i paszach pozostaje Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady. Produkt uznaje się za bezpieczny pod względem pozostałości pestycydów, jeśli stężenie substancji czynnej nie przekracza najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP). NDP to prawnie ustalona granica zawartości pestycydów, określona na podstawie oceny ryzyka uwzględniającej toksyczność substancji, poziom spożycia produktów oraz różnorodność demograficzną konsumentów. W przypadku braku szczegółowych wytycznych stosuje się „poziom wzorcowy” wynoszący poniżej 0,01 mg/kg. Produkty zawierające więcej niż jedną dopuszczoną substancję czynną są zgodne z wymogami, jeśli indywidualne wartości NDP nie zostały przekroczone (EUR-Lex 2024). Kontrola pozostałości pestycydów odbywa się w ramach unijnego programu EU-MACP oraz krajowych programów kontroli (MANCP). Przekroczenie NDP nie zawsze oznacza zagrożenie zdrowotne, ponieważ NDP to limit handlowy, a nie toksykologiczna wartość referencyjna. Ocena realnego ryzyka zdrowotnego wymaga indywidualnej analizy przez odpowiednie jednostki eksperckie (EFSA 2024).

Jeśli ocena wskaże zagrożenie, np. w wyniku przekroczenia NDP, wykrycia substancji zakazanej lub niezarejestrowanej w UE, generowane są powiadomienia w ramach Systemu Wczesnego Ostrzegania o Niebezpiecznej Żywności i Paszach (RASFF). RASFF działa od 2002 r., a od 2019 r. jest częścią zintegrowanego systemu zarządzania kontrolami urzędowymi (IMSOC) (EUR-Lex 2024; RASFF 2024).

W Polsce, zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/625, prowadzone są urzędowe kontrole żywności, w tym monitorowanie pozostałości pestycydów w produktach spożywczych. Od 2004 r. Polska jako członek sieci RASFF regularnie zgłasza powiadomienia o niebezpiecznych produktach spożywczych za pośrednictwem Krajowego Punktu Kontaktowego (KPK), zarządzanego przez Głównego Inspektora Sanitarnego (GIS) (GIS 2024; RASFF 2024).

Pozostałości pestycydów w żywności – raporty EFSA, iRASFF oraz GIS

Kluczowym źródłem danych dotyczących narażenia europejskich konsumentów na pozostałości pestycydów w żywności są raporty EFSA i RASFF (EFSA 2024; RASFF 2024).

Zgodnie z raportami EFSA z lat 2018-2022, odsetek próbek spełniających normy NDS dla poszczególnych pestycydów, utrzymywał się na poziomie powyżej 94%, przy czym najwyższy wynik (96,3%) odnotowano w 2022 roku. Przekroczenia NDS wynosiły od 3,7% w 2022 roku do 5,1% w 2020 roku, wskazując na względną stabilność poziomu bezpieczeństwa żywności w badanym okresie.

Raport EFSA prezentuje też dane z programu EU-MACP dotyczące 12 wybranych produktów spożywczych (np. brzoskwinie, jabłka, truskawki, pomidory, sałata, wino, jęczmień, owoce), badanych cyklicznie co 3 lata. W 2022 r. wskaźnik przekroczenia NDP wyniósł 1,6%, co stanowi spadek względem 2019 r. (2,0%) i niewielki wzrost w porównaniu do 2016 r. (1,5%). Największy spadek odnotowano dla brzoskwiń, truskawek, jabłek, szpinaku, wina i tłuszczu, a wzrost dla kapusty, pomidorów, sałaty, jęczmienia i owsa. W 32,1% próbek wykryto obecność więcej niż jednego pestycydu, najczęściej w jabłkach (18,6%), truskawkach (17,5%) i brzoskwiniach (16,9%). Produkty ekologiczne miały niższy odsetek przekroczeń NDP (2,4%) w porównaniu z produktami konwencjonalnymi, przy czym najwięcej przekroczeń dotyczyło gryki i zbóż. Narażenie dietetyczne na pozostałości pestycydów w Europie oceniono jako niskie. Przyczynami przekroczeń mogą być stosowanie niedopuszczonych substancji, nieprzestrzeganie dobrych praktyk rolniczych, zanieczyszczenia krzyżowe, naturalna obecność pestycydów (np. związki miedzi w gryce) lub TZO (EFSA 2024).

W 2023 r. system RASFF zarejestrował 4 695 powiadomień o niebezpiecznych produktach, w tym 4 199 dotyczących żywności, z czego najwięcej, 936, odnosiło się do przekroczenia dopuszczalnego poziomu pozostałości pestycydów, głównie w kategorii „owoce i warzywa” (560). Najczęściej wykrywano chlorpiryfos (299), acetamipryd (75) oraz tlenek etylenu i 2-chloroetanol (67). Dla porównania, w 2018 r. odnotowano 237 powiadomień dotyczących pozostałości pestycydów, co stanowiło ok. 75% mniej niż w 2023 r. Najwięcej zgłoszeń dotyczyło owoców i warzyw, szczególnie słodkiej papryki i cytryn z Turcji, herbaty z Chin, ryżu z Indii oraz suszonych jagód goi z Chin (Tab.1) (RASFF 2024).

W roku 2023 Polska przesłała do systemu RASFF łącznie 310 powiadomień, z których 63 dotyczyły pozostałości pestycydów. Najmniejszą liczbę powiadomień w kategorii pozostałości pestycydów KPK przekazał w latach 2018 i 2019, wynoszącą odpowiednio 10 oraz 0 zgłoszeń (Tab.1) (GIS 2024).

3. Skutki zdrowotne narażenia na pestycydy

Pestycydy, choć skuteczne w zwalczaniu szkodników, często oddziałują nie tylko na organizmy docelowe, lecz także wykazują wysoką toksyczność wobec organizmów postronnych, w tym ludzi. WHO oszacowała, że w 1990 r. pestycydy powodowały około miliona przypadków ostrych zatruc rocznie, z czego 20 000 zakończyło się śmiercią. Od lat 60. XX wieku powiązano je również z 14 milionami zgonów w wyniku samobójstw. Rzeczywista liczba zatruc może być jednak znacznie wyższa, gdyż wiele przypadków nie jest zgłaszanych. Globalne szacunki dotyczące skutków

zdrogotnych ostrego narażenia na pestycydy nie były aktualizowane od ponad trzech dekad (Andrejewicz i in. 2024).

Tab. 1. Dane z lat 2018-2023, z RASFF dla Europy i Polski, odnoszące się do powiadomień pierwotnych o niebezpiecznej żywności i paszach, z uwzględnieniem pozostałości pestycydów (GIS 2024; RASFF 2024).

RASFF – Europa		
Rok	Powiadomienia pierwotne dot. żywności i pasz, n	Powiadomienia pierwotne dot. pestycydów, n (%)
2018	3699	237 (6,41)
2019	4118	253 (6,14)
2020	3862	667 (17,27)
2021	4607	1231 (26,72)
2022	4361	990 (22,70)
2023	4695	936 (19,94)
RASFF – Polska		
Rok	Powiadomienia pierwotne dot. żywności i pasz, n	Powiadomienia pierwotne dot. pestycydów, n (%)
2018	131	10 (7,63)
2019	203	0 (0)
2020	184	17 (9,24)
2021	343	41 (11,95)
2022	332	42 (12,65)
2023	310	63 (20,32)

Skutki zdrowotne narażenia na pestycydy zależą od rodzaju i dawki związku chemicznego, drogi ekspozycji, czasu trwania narażenia oraz indywidualnej wrażliwości organizmu. Ostre zatrucia występują głównie u osób zawodowo narażonych na bezpośredni kontakt z tymi preparatami i mogą pojawić się w ciągu kilku minut do kilku godzin od ekspozycji. Krótkoterminowe skutki obejmują podrażnienia oczu (ból, pieczenie), reakcje skórne (wysypka, podrażnienie) oraz zaburzenia żołądkowo-jelitowe (ból brzucha, nudności, wymioty, biegunki). Dodatkowo mogą wystąpić objawy ze strony układu oddechowego, w tym kaszel, duszność i świszczący oddech. Początkowe łagodne symptomy neurologiczne, takie jak bóle i zawroty głowy, mogą przekształcić się w ataksję i drgawki. Najpoważniejszym skutkiem nieleczonych zatruc jest zgon, zwykle spowodowany niewydolnością oddechową (Tudi i in. 2022). Przypadki ostrego narażenia udokumentowano m.in. wśród pracowników plantacji kawy w Brazylii i bananów w Kostaryce. Badania epidemiologiczne wykazały również istotny związek między narażeniem dzieci z rodzin rolniczych na insektycydy fosforoorganiczne a zwiększonym ryzykiem astmy (Shah 2020).

Długoterminowe skutki zdrowotne ekspozycji na pestycydy zostały potwierdzone w licznych badaniach naukowych. Do najpoważniejszych konsekwencji zalicza się kancerogenność, toksyczność reprodukcyjną i rozwojową, immunotoksyczność oraz zaburzenia neurologiczne i endokrynologiczne. Rakotwórcze działanie pestycydów dotyczy m.in. nowotworów układu nerwowego, pokarmowego, krwiotwórczego, moczowego, rozrodczego, płuc, tarczycy i skóry. Nowotwory mózgu stwierdzono zarówno u dzieci, jak i dorosłych eksponowanych na pestycydy. U dzieci ryzyko wzrasta nawet trzykrotnie w wyniku zawodowej ekspozycji rodziców, a u dorosłych charakteryzuje się wysoką śmiertelnością, sięgającą 70%. Ryzyko wystąpienia białaczki, po ekspozycji na pestycydy, rośnie nawet 2-krotnie, szczególnie u dzieci, których matki były na nie narażone. Przypadki białaczki odnotowano również u pracowników przemysłu chemicznego mających kontakt z preparatami takimi jak Agent Orange. Śmiertelność z powodu białaczki u osób narażonych na pestycydy była trzykrotnie wyższa niż w grupie kontrolnej. Ponadto, ekspozycja na fumiganty wiązała się z pięciokrotnie większym ryzykiem chłoniaków niezłośliwych (Eddleston 2020; Shah 2020).

Odległe efekty narażenia na pestycydy obejmują negatywny wpływ na ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy. Dzięki niewielkim rozmiarom cząsteczek i dużej lipofilności, pestycydy mogą przekraczać barierę krew-mózg, indukując stres oksydacyjny, na który neurony są szczególnie podatne. Wynika to z wysokiej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w osłonkach mielinowych, ograniczonej aktywności antyoksydacyjnej oraz intensywnego metabolizmu glukozy i tlenu. Stres oksydacyjny prowadzi do dysfunkcji mitochondriów, inicjuje procesy lityczne i powoduje śmierć komórek na drodze apoptozy, co leży u podstaw chorób neurodegeneracyjnych [99]. Przewlekłe narażenie na pestycydy, zwłaszcza fosforoorganiczne i karbaminianowe, wiąże się z obniżeniem sprawności neuropsychologicznej, zaburzeniami poznawczymi, depresją oraz zwiększonym ryzykiem chorób neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Alzheimera, Parkinsona i stwardnienie zanikowe boczne. Badania wskazują, że narażenie na pestycydy może nawet dwukrotnie zwiększyć częstość występowania choroby Alzheimera w populacjach zamieszkujących obszary o wysokim zużyciu tych substancji. Dodatkowo, podwyższone stężenie metabolitów DDT we krwi zwiększa ryzyko tej choroby ponad czterokrotnie. Ponadto wykazano, że obecność pestycydów w wodach gruntowych (np. atrazyny, symazyny, alachloru) zwiększa ryzyko choroby Parkinsona o 3% na każdy 1 µg pestydu na litr wody. Związki fosforoorganiczne i chloroorganiczne również silnie korelują z podwyższonym ryzykiem rozwoju tej choroby (Mostafalou i Abdollahi 2017; Shah 2020).

Narażenie na pestycydy wiąże się z toksycznością reprodukcyjną, obejmującą niepłodność, obniżenie jakości nasienia, wady wrodzone i zaburzenia hormonalne. U kobiet zaobserwowano wydłużony czas zajścia w ciążę oraz zwiększone ryzyko wystąpienia endometriozy. U mężczyzn stwierdzono spadek liczby i ruchliwości plemników oraz nieprawidłowości w ich budowie. Szczególnie niebezpieczna jest ekspozycja na pestycydy w życiu płodowym, gdyż związki te łatwo przenikają przez łożysko. Korelowano ją z niską masą urodzeniową noworodków, wadami cewy nerwowej, rozszczepem kręgosłupa, wadami brzuszными, cewki moczowej i jąder. W początkowych etapach ciąży pestycydy mogą działać poronnie, zaburzając równowagę progesteronu i estrogenu. Związki te przenikają także do mleka matki, przedłużając ich wpływ na organizm dziecka [101]. Ekspozycja płodów i dzieci na pestycydy może prowadzić do zaburzeń rozwojowych, takich jak ADHD (zespół nadpobudliwości psychoruchowej z deficytem uwagi) i ASD (spektrum zaburzeń autystycznych). Ryzyko ADHD, szczególnie po kontakcie z pestycydami fosforoorganicznymi, wzrasta od 1,5 do 6,5-krotnie w zależności od badania. Ryzyko ASD jest najwyższe u dzieci, których matki były narażone na związki chloroorganiczne w drugim trymestrze ciąży, i zwiększa się ponad trzykrotnie (Shah 2020; Tudi i in. 2022).

Zaburzenia metaboliczne, takie jak cukrzyca i otyłość, są istotnym problemem zdrowotnym związanym z narażeniem na pestycydy. Insektycydy chloroorganiczne, dzięki zdolności przenikania przez błony biologiczne i akumulacji w tkance tłuszczowej, mogą indukować stan zapalny, szczególnie w tkankach wrażliwych na insulinę. Badania wykazały, że ekspozycja na dichlorodifenyldichloroetylen (DDE) wiąże się z 1,3–13-krotnie wyższym ryzykiem cukrzycy. Podobnie, pentachlorofenol istotnie zwiększa ryzyko hiperglikemii na czczo. Narażenie na DDE, DDT i oksychlordan korelowano ze wzrostem BMI i większym ryzykiem otyłości. Insektycydy fosforoorganiczne mogą zaburzać metabolizm glukozy w tkankach wydzielających insulinę oraz wrażliwych na insulinę, prowadząc do stanów przedcukrzycowych. Ekspozycja na paration, forat, fonofos i trichlorfon była powiązana z 2,5-krotnie wyższym ryzykiem hiperglikemii (Eddleston 2020; Mostafalou i Abdollahi 2017).

4. Podsumowanie

Narażenie na pestycydy wiąże się z różnorodnymi skutkami zdrowotnymi, od ostrych zatrueć po długoterminowe efekty, takie jak kancerogenność, toksyczność reprodukcyjna oraz zaburzenia neurologiczne, metaboliczne i immunologiczne. Szczególne zagrożenie stanowią te substancje dla dzieci, kobiet w ciąży i osób starszych, zwłaszcza w przypadku pestycydów o wysokiej toksyczności i zdolności do bioakumulacji, które mają trwały wpływ na środowisko i organizmy żywe.

Minimalizacja zagrożeń wymaga wdrożenia zasad zrównoważonego rolnictwa, w tym stosowania selektywnych i biodegradowalnych pestycydów oraz promowania metod biologicznych

i integrowanej ochrony roślin. Kluczowe jest także zwiększenie edukacji rolników i egzekwowanie międzynarodowych regulacji, takich jak standardy EFSA czy Kodeks Żywnościowy, które wspierają kontrolę pozostałości pestycydów w żywności. Tego typu działania są niezbędne dla ochrony zdrowia publicznego i ograniczenia narażenia konsumentów.

5. Literatura

- Andrejewicz U, Jakubowska A, Metera D, Perzyna J, (red.) (2024) Atlas pestycydów. Fakty na temat toksycznych substancji chemicznych w rolnictwie. Warszawa: Heinrich Böll Stiftung
- Baweja P, Kumar S, Kumar G. (2020). Fertilizers and Pesticides: Their Impact on Soil Health and Environment. In: Giri B, Varma A. (eds) Soil Health. Soil Biology 59:265-285; Springer. DOI: 10.1007/978-3-030-44364-1_15
- Eddleston M. (2020) Poisoning by pesticides. *Medicine* 48(3):214-217. DOI: 10.1016/j.mpmed.2019.12.019
- EUR-Lex. Baza aktów prawnych Unii Europejskiej. URL: <https://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=pl> (dostęp dnia: 20.12.2024 r.)
- European Environment Agency (EEA) (2024). URL: <https://www.eea.europa.eu/en> (dostęp dnia: 20.12.2024 r.)
- European Food Safety Authority (EFSA). URL: <https://www.efsa.europa.eu/en> (dostęp dnia: 22.12.2024 r.)
- FAO (2022) Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators – Global, regional and country trends, 1990–2020. FAOSTAT Analytical Briefs 46; Rome. DOI: 10.4060/cc0918en
- Główny Inspektorat Sanitarny (GIS). URL: <https://www.gov.pl/web/gis> (dostęp dnia: 21.12.2024 r.)
- Khatun P, Islam A, Sachi S, Islam MZ, Islam P. (2023) Pesticides in vegetable production in Bangladesh: a systemic review of contamination levels and associated health risks in the last decade. *Toxicology Reports* 11:199-211. DOI:10.1016/j.toxrep.2023.09.003
- Mostafalou S, Abdollahi M. (2017) Pesticides: an update of human exposure and toxicity. *Arch Toxicol* 91(2): 549-599. DOI:10.1007/s00204-016-1849-x
- Panis C, Candiotti L, Gaboardi SC, et al. (2022) Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. *Environ Int* 165:2-9. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107321
- Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF). Reports and publications. URL: https://food.ec.europa.eu/food-safety/eu-agri-food-fraud-network/reports-and-publications_en (dostęp dnia: 19.12.2024 r.)
- Shah R. (2020) Pesticides and human health. [In:] Nuro A. Emerging contaminants. InTechOpen.
- Stackpoole SM, Shoda ME, Medalie L, Stone WW. (2021) Pesticides in US Rivers: regional differences in use, occurrence, and environmental toxicity, 2013 to 2017. *Sci Total Environ* 787:2-9. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147147
- Straw EA, Kelly E, Stanley DA. (2023) Self-reported assessment of compliance with pesticide rules. *Ecotoxicol* 254:1-8. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2023.114692
- Tang FHM, Maggi F. (2021) Pesticide mixtures in soil: a global outlook. *Environ Res Lett* 16:2-8. DOI: 10.1088/1748-9326/abe5d6
- Tudi M, Li H, Li H, et al. (2022) Exposure Routes and Health Risks Associated with Pesticide Application. *Toxics* 10(6):335. DOI:10.3390/toxics10060335
- Vieira D, Franco A, De Medici D. et al. (2023) Pesticides residues in European agricultural soils : results from LUCAS 2018 soil module. Publications Office of the European Union. DOI: 10.2760/86566
- Wang T, Zhong M, Lu M, et al. (2021) Occurrence, spatiotemporal distribution and risk assessment of current- use pesticides in Surface water: a case study near Taihu Lake, China. *Sci Total Environ* 782:2-11. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146826
- Zaller JG, Kruse-Platz M, Schlechtriemen U, et al. (2022) Pesticides in ambient air, influenced by surrounding land use and weather, pose a potential threat to biodiversity and humans. *Sci Total Environ* 838:2-9. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156012

2. Bioinformatyka w badaniach nad biopestycydami: nowoczesne narzędzia w ekologicznej ochronie roślin

Bioinformatics in biopesticide research: modern tools for ecological plant protection

Bujnowska Emilia, Ramatowska Emilia, Wołejko Elżbieta, Jabłońska-Trypuć Agata, Wydro Urszula

Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Elżbieta Wołejko, prof. PB, dr hab. Agata Jabłońska-Trypuć, dr inż. Urszula Wydro

Bujnowska Emilia: emilia.bujnowska@sspb.pl

Słowa kluczowe: olejki eteryczne (PEO), mechanizmy działania, pestycydy, profilowanie transkryptomyczne

Streszczenie

W obliczu współczesnych wyzwań, rolnictwo wymaga opracowania skutecznych i ekologicznych metod ochrony roślin, które mogłyby zastąpić tradycyjne środki chemiczne. W tym kontekście olejki eteryczne (PEO) stają się coraz bardziej popularnym składnikiem biopestycydów, dzięki swojej wysokiej efektywności i przyjazności dla środowiska. Kluczowym elementem przyspieszającym rozwój tej dziedziny jest bioinformatyka, która umożliwia szczegółowe badanie interakcji PEO z biologicznymi obiektami docelowymi oraz optymalizację ich zastosowań. Zaawansowane narzędzia, takie jak dokowanie molekularne, modelowanie in silico oraz profilowanie transkryptomyczne, odgrywają istotną rolę w procesie odkrywania nowych biopestycydów. Badania in silico pozwalają zrozumieć mechanizmy działania PEO, takie jak zakłócanie funkcjonowania mitochondriów, indukowanie apoptozy czy hamowanie aktywności kluczowych enzymów. Z kolei profilowanie transkryptomyczne umożliwia identyfikację genów różnej ekspresji (DEG) związanych z detoksykacją ksenobiotyków, metabolizmem energetycznym oraz sygnalizacją komórkową. Przykładem mogą być badania nad wołkiem kukurdzowym (*Sitophilus zeamais*), które wykazały zmiany w ekspresji ponad 3500 genów w odpowiedzi na działanie PEO, podkreślając ich zróżnicowane działanie biologiczne. Dzięki integracji bioinformatyki z badaniami nad PEO możliwy jest rozwój innowacyjnych, bezpiecznych i ekologicznych metod ochrony roślin. Biopestycydy na bazie PEO mogą stać się fundamentem nowoczesnych strategii rolniczych, wspierając globalne bezpieczeństwo żywnościowe oraz zrównoważony rozwój.

1. Wstęp

Współczesne rolnictwo stoi przed ogromnym wyzwaniem, jakim jest znalezienie skutecznych, a zarazem ekologicznych metod ochrony roślin. Tradycyjne środki chemiczne, choć skuteczne, coraz częściej budzą obawy związane z ich toksycznością, negatywnym wpływem na środowisko oraz rosnącą odpornością szkodników na ich działanie. W tym kontekście roślinne biopestycydy, zwłaszcza te oparte na olejkach eterycznych (PEO), zyskują coraz większe uznanie jako zrównoważona alternatywa. Jednym z kluczowych elementów, które umożliwiają postęp w tej dziedzinie, jest wykorzystanie zaawansowanych narzędzi bioinformatycznych, które rewolucjonizują sposób, w jaki analizujemy i rozwijamy biopestycydy.

Bioinformatyka, łącząca biologię, chemię oraz techniki obliczeniowe, otwiera nowe możliwości w badaniach nad PEO. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych algorytmów, modeli matematycznych i metod in silico, naukowcy mogą dokładniej analizować interakcje pomiędzy aktywnymi składnikami olejków a ich biologicznymi obiektami docelowymi. Pozwala to na identyfikację mechanizmów działania biopestycydów, co jest kluczowe zarówno w projektowaniu nowych preparatów, jak i w optymalizacji już istniejących. Narzędzia bioinformatyczne umożliwiają

również przewidywanie potencjalnych skutków ubocznych oraz ocenę bezpieczeństwa stosowania takich substancji, co przyspiesza proces ich wprowadzania na rynek. Jednym z najważniejszych zastosowań bioinformatyki w badaniach nad biopestycydami jest analiza strukturalna oraz molekularna aktywnych składników PEO. Dzięki wykorzystaniu technik takich jak dokowanie molekularne czy modelowanie molekularne, możliwe jest przewidywanie, w jaki sposób substancje te będą oddziaływać z kluczowymi celami biologicznymi, takimi jak receptory czy enzymy obecne w organizmach szkodników. Badania *in silico* pozwalają na szybkie i ekonomiczne testowanie różnych konfiguracji chemicznych, eliminując potrzebę kosztownych i czasochłonnych eksperymentów laboratoryjnych. W rezultacie naukowcy mogą wytypować najbardziej obiecujące związki już na wczesnym etapie badań, co znacząco zwiększa efektywność procesu odkrywania nowych biopestycydów.

Kolejnym istotnym obszarem, w którym bioinformatyka odgrywa kluczową rolę, jest analiza danych transkryptomicznych. Profilowanie transkryptomu owadów czy roślin narażonych na działanie PEO dostarcza cennych informacji o mechanizmach odpowiedzi na te substancje. Dzięki technologiom takim jak sekwencjonowanie RNA (RNA-Seq), możliwe jest precyzyjne określenie genów, które ulegają aktywacji lub wyciszeniu pod wpływem biopestycydów. Pozwala to nie tylko na lepsze zrozumienie molekularnych podstaw ich działania, ale także na projektowanie bardziej skutecznych preparatów, które będą celowały w kluczowe procesy biologiczne szkodników.

Równie ważne jest zastosowanie bioinformatyki w identyfikacji potencjalnych mechanizmów oporności szkodników na biopestycydy. Analiza genomów oraz proteomów organizmów docelowych pozwala na wykrycie mutacji lub adaptacji, które mogą wpływać na skuteczność działania PEO. Dzięki temu możliwe jest projektowanie preparatów, które będą omijać znane mechanizmy oporności, co przyczynia się do zwiększenia ich długoterminowej skuteczności.

2. Opis zagadnienia

2.1 Zastosowanie bioinformatyki

Badania nad znaczeniem stosowania olejków eterycznych (PEO) jako biopestycydów rozwijają się w niezwykle dynamicznym tempie, co jest w dużej mierze zasługą postępu w dziedzinie bioinformatyki. Narzędzia bioinformatyczne otwierają zupełnie nowe możliwości badawcze, pozwalając na szczegółową analizę interakcji PEO lub ich aktywnych składników z biologicznymi obiektami docelowymi. Dzięki temu możliwe jest nie tylko zrozumienie mechanizmów działania tych substancji, ale również ich potencjalne zastosowanie w leczeniu chorób wieloczynnikowych, co dodatkowo zwiększa znaczenie badań nad PEO w takich dziedzinach jak farmakologia (Guo i in. 2020).

W ostatnich latach, dzięki zastosowaniu zaawansowanych narzędzi obliczeniowych oraz metodologii *in silico*, naukowcy z całego świata przyczynili się do znacznego rozwoju tej dziedziny. Przykładem jest badanie przeprowadzone przez Loza-Mejía i współpracowników, w którym wykorzystano wirtualne przeszukiwanie metodą dokowania molekularnego w celu oceny potencjału owadobójczego związków aktywnych z roślin rodzaju pantofelnik dwukwiatowy (*Calceolaria*) wobec białek docelowych owadów. Wyniki tych badań dostarczyły cennych danych na temat mechanizmów działania tych związków oraz ich potencjalnej skuteczności w walce z określonymi gatunkami szkodników (Loza-Mejía i in. 2018).

Kolejnym znaczącym osiągnięciem w naszych badaniach było szczegółowe zbadanie interakcji pomiędzy głównymi składnikami bioaktywnymi ekstraktów z drzew *Tabebuia* (*Tabebuia heptaphylla*) a specyficznym białkiem wiążącym substancje zapachowe, znanym jako receptor AaegOBP1, występującym u komarów tygryskich (*Aedes aegypti*). Analiza tych interakcji wykazała, że składniki ekstraktów mają zdolność oddziaływania z tym receptorem, co przekłada się na ich skuteczne działanie odstraszające wobec tego uciążliwego gatunku owadów. Wyniki te otwierają nowe możliwości w zakresie opracowywania ekologicznych strategii kontroli populacji komarów, które są znane z przenoszenia groźnych chorób.

Równolegle, nasze badania wykazały, że substancje czynne zawarte w PEO „Negramina” charakteryzują się zdolnością do skutecznego eliminowania mszyc, co potwierdzono poprzez ich

interakcję z termowrażliwymi kanałami owadów (TRP). Mechanizm ten stanowi przykład innowacyjnego wykorzystania narzędzi bioinformatycznych w projektowaniu nowoczesnych i efektywnych środków owadobójczych, które mogą być wykorzystywane w zrównoważonym rolnictwie. Badania te podkreślają znaczenie integracji biologii molekularnej i bioinformatyki w tworzeniu skutecznych rozwiązań mających na celu ochronę upraw oraz ograniczenie szkodliwości insektów.

Badania nad potencjalnymi zastosowaniami PEO obejmują również ich działanie przeciwko grzybom patogennym, takim jak szara pleśń (*Botrytis cinerea*). Na przykład badania dokowania molekularnego potwierdziły terapeutyczne właściwości mięty pieprzowej (*Mentha piperita*), co sugeruje jej możliwe zastosowanie w walce z infekcjami roślin wywoływanymi przez te patogeny. W innym badaniu skupiono się na roli receptorów tyraminy owadów w mediacji reakcji na PEO. W przeciwieństwie do tych badań Sierra i współpracownicy opisali mechanizm detoksykacji komarów wobec toksycznych składników PEO, takich jak p-cymen. Badania te wykazały, że białka chemosensoryczne (CSP) obecne w larwach komarów tygrysiich odgrywają kluczową rolę w hamowaniu działania larwobójczego PEO pochodzącego z eukaliptusa kamaldulskiego (*Eucalyptus camaldulensis*).

Tego rodzaju badania *in silico* stają się coraz bardziej nieocenionym narzędziem w dziedzinie biopestycydów. Dzięki nim możliwe jest efektywne modelowanie i testowanie hipotez dotyczących przyszłych mechanizmów fizjologicznych, bez potrzeby angażowania dużych zasobów finansowych i czasowych. Dodatkowo, badania te pozwalają na przeprowadzanie licznych symulacji, co umożliwia precyzyjne określenie interakcji pomiędzy PEO a ich biologicznymi celami. Jak podkreślają Sierra i współpracownicy oraz Liao i inni, techniki te są kluczowe dla dalszego rozwoju tej dziedziny, umożliwiając naukowcom eksplorację nowych możliwości w zakresie projektowania innowacyjnych i ekologicznych środków ochrony roślin (Sierra i in. 2021; Liao i in. 2016).

Dzięki zastosowaniu bioinformatyki, badania nad PEO zyskują nowy wymiar, umożliwiając lepsze zrozumienie ich działania oraz przyspieszając proces tworzenia skutecznych, bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska biopestycydów.

2.2 Profilowanie transkryptomu w celu objaśnienia skuteczności owadobójczej PEO:

W ostatnich latach profilowanie transkryptomu owadów zyskało na znaczeniu jako jedna z najczęściej stosowanych metod w badaniu molekularnych podstaw działania owadobójczego wielu gatunków olejków eterycznych (PEO). Technologia ta umożliwia analizę ekspresji genów na niespotykaną dotąd skalę i z wyjątkową precyzją. Badania te dostarczają szczegółowych informacji na temat mechanizmów odpowiedzi genetycznej organizmów na działanie PEO, co stanowi kluczowy krok w zrozumieniu ich potencjału biopestycydowego (Sierra i in. 2021; Liao i in. 2016).

Zastosowanie sekwencjonowania RNA (RNA-Seq) całkowicie zrewolucjonizowało analizę transkryptomu, pozwalając nie tylko na ilościową ocenę ekspresji genów, ale także na identyfikację nowych, wcześniej nieznanych genów w tempie, które jeszcze niedawno było nieosiągalne. Przykładowo, porównawcza analiza transkryptomu wołka kukurdzowego (*Sitophilus zeamais*) w odpowiedzi na PEO z niedźwiedziego drzewa perfumowego (*Melaleuca linariifolia*) wykazała, że 3562 geny o różnej ekspresji (DEG) były zaangażowane w procesy detoksykacji insektycydów oraz funkcjonowanie mitochondriów. Spośród tych genów 2836 wykazało zwiększoną ekspresję, podczas gdy u 726 genów ekspresja została wyraźnie zmniejszona (Sierra i in. 2021; Liao i in. 2016).

Mapowanie DEG umożliwiło identyfikację kluczowych genów, takich jak cytochrom P450 (CYP450), S-transferaza glutationowa (GST), karboksyloesteraza oraz transportery ABC, które odgrywają istotną rolę w respiracji oraz metabolizmie ksenobiotyków. Co ciekawe, zastosowanie PEO nie tylko zwiększyło ekspresję tych genów, ale również wpłynęło na zmniejszenie ekspresji genów odpowiedzialnych za oddychanie mitochondrialne, przepływ elektronów oraz syntezę energii w mitochondriach. Wyniki te potwierdzają, że PEO mogą wpływać na różnorodne procesy metaboliczne, prowadząc do zakłóceń funkcji życiowych owadów, co czyni je obiecującym narzędziem w ochronie roślin.

Dalsze badania, takie jak eksperymenty Liao i in., wykazały, że fumigacja PEO melaleuka skrzętnolistnego (*Melaleuca alternifolia*) wywołała ekspresję 2208 DEG. Wśród nich szczególną

uwagę zwrócił enzym NAD⁺/NADH (dehydrogenaza nikotynamidowa), który został zidentyfikowany jako główny cel działania PEO u owadów. Zastosowanie tego olejku prowadziło do poważnych uszkodzeń mitochondriów, zablokowania transportu elektronów w mitochondrialnym łańcuchu oddechowym oraz do ostatecznej śmierci owadów. Co więcej, efekt działania PEO *M. alternifolia* na mitochondria patogenów roślinnych, takich jak *Botrytis cinerea*, powodował zmniejszenie aktywności enzymów mitochondrialnych oraz zaburzenia cyklu kwasów trikarboksylowych (TCA), co dodatkowo podkreśla jego szerokie zastosowania jako biopestycyd (Liao i in. 2018).

Muturi i in. z kolei oszacowali larwobójcze działanie PEO pochodzącego z *Commiphora erythraea* przeciwko trzem gatunkom komarów: *Culex restuans*, komarom brzęczącym (*Culex pipiens* L.) i *Aedes aegypti*. Analizy PCR wykazały, że działanie PEO znacząco zwiększyło ekspresję genów CYP450 (CYP6M11 i CYP6N12) oraz GST (GST-2), które są zaangażowane w detoksykację ksenobiotyków. GST, jako potencjalny cel molekularny, okazał się również kluczowy w badaniach nad PEO z trawy cytrynowej (*Cymbopogon citratus*), choć mechanizmy działania tego enzymu wymagają dalszych badań (Muturi i in. 2020).

Analiza RNA-Seq pozwoliła także na identyfikację szlaków sygnałowych i genów zaangażowanych w apoptozę, sygnalizację adrenergiczną, regulację poziomu wapnia (Ca²⁺) oraz metabolizm komórkowy. Na przykład u kleszczy poddanych działaniu PEO z trawy cytrynowej zaobserwowano wzrost ekspresji genów odpowiedzialnych za neurotoksyczność i cytotoksyczność, co skutkowało indukcją apoptozy oraz zaburzeniami fizjologicznymi, prowadzącymi do śmierci organizmów docelowych.

Badania nad transkryptomem i PEO, takie jak te przeprowadzone przez Hegedusa i in., wskazują również na kluczowe geny, takie jak katepsyna i lipaza, które odgrywają istotną rolę w rozwoju i rozmnażaniu larw. Ich regulacja za pomocą PEO z bylicy pospolitej (*Artemisia vulgaris* L.) oraz innych roślinnych źródeł PEO otwiera nowe możliwości w zwalczaniu owadów szkodników (Gao i in. 2020). Aby jednak w pełni wykorzystać potencjał transkryptomiki, konieczne są dalsze badania, które pozwolą na identyfikację nowych molekularnych celów działania PEO oraz rozwój bardziej precyzyjnych i przyjaznych środowisku biopestycydów (Huang i in. 2018; Hegedus i in. 2002).

3. Podsumowanie

Badania nad roślinnymi biopestycydami, w szczególności tymi opartymi na olejkach eterycznych (PEO), pokazują, że mogą one stać się efektywną i zrównoważoną alternatywą dla tradycyjnych środków chemicznych stosowanych w ochronie roślin. Dzięki innowacyjnym technologiom, takim jak bioinformatyka, naukowcy są w stanie dokładniej analizować mechanizmy działania PEO, co otwiera nowe możliwości w projektowaniu skutecznych preparatów. Narzędzia bioinformatyczne, w tym modelowanie molekularne, dokowanie molekularne oraz zaawansowane analizy transkryptomiczne, umożliwiają głębokie zrozumienie interakcji pomiędzy PEO a biologicznymi obiektami docelowymi, co znacząco przyspiesza proces opracowywania biopestycydów.

Profilowanie transkryptomiczne, jako kluczowa technologia, rewolucjonizuje badania nad odpowiedzią organizmów na działanie PEO. Dzięki zastosowaniu sekwencjonowania RNA (RNA-Seq) naukowcy zidentyfikowali geny różnej ekspresji (DEG) związane z kluczowymi procesami biologicznymi, takimi jak detoksykacja ksenobiotyków, funkcjonowanie mitochondriów, oddychanie komórkowe oraz sygnalizacja wapniowa. Na przykład badania nad wołkiem kukurdużowym (*Sitophilus zeamais*) w odpowiedzi na PEO z niedźwiedziego drzewa perfumowego (*Melaleuca linariifolia*) ujawniły zmiany w ekspresji ponad 3500 genów, co wskazuje na kompleksowe oddziaływanie PEO na metabolizm organizmów docelowych. Zidentyfikowane geny, takie jak cytochrom P450 (CYP450), S - transferaza glutationowa (GST) oraz transportery ABC, odgrywają kluczową rolę w procesach detoksykacji i metabolizmu, co potwierdza skuteczność PEO w zakłócaniu funkcji życiowych szkodników.

Co więcej, badania *in silico* umożliwiły lepsze zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za działanie PEO, takich jak indukcja apoptozy, zakłócenia mitochondrialnego

łańcucha oddechowego oraz zmiany ultrastrukturalne w mitochondriach szkodników. Fumigacja PEO, na przykład melaleuka skrętnolistnego (*Melaleuca alternifolia*), spowodowała nie tylko znaczące uszkodzenia mitochondriów u owadów, ale również zahamowanie cyklu kwasów trikarboksylowych (TCA), co ostatecznie prowadziło do śmierci organizmów docelowych. Takie odkrycia potwierdzają, że PEO mogą działać na wiele poziomów molekularnych jednocześnie, co czyni je wyjątkowo skutecznymi biopestycydami. Badania nad PEO objęły również analizę mechanizmów oporności organizmów docelowych. Identyfikacja genów zaangażowanych w adaptację i detoksykację, takich jak białka chemosensoryczne (CSP) czy enzymy związane z metabolizmem ksenobiotyków, umożliwia projektowanie biopestycydów zdolnych do omijania mechanizmów obronnych szkodników. Dzięki temu biopestycydy na bazie PEO mają szansę zachować swoją skuteczność nawet przy długotrwałym stosowaniu. Choć osiągnięto już znaczące postępy, wciąż pozostaje wiele wyzwań do rozwiązania. Należy kontynuować badania nad molekularnymi mechanizmami działania PEO, a także ich wpływem na organizmy nietargetowe i środowisko. Ważne jest również dalsze rozwijanie technologii analizy transkryptomicznej, aby zidentyfikować nowe cele molekularne oraz zoptymalizować procesy produkcji i aplikacji biopestycydów.

Bioinformatyka stanowi fundamentalne narzędzie w rozwoju roślinnych biopestycydów, umożliwiając nie tylko głębsze zrozumienie mechanizmów ich działania, ale także projektowanie bardziej precyzyjnych, bezpiecznych i ekologicznych środków ochrony roślin. Integracja nowoczesnych technologii z badaniami nad PEO przyczynia się do tworzenia innowacyjnych rozwiązań, które wspierają zrównoważone rolnictwo, minimalizują negatywny wpływ na środowisko i przyczyniają się do zapewnienia globalnego bezpieczeństwa żywnościowego. W miarę jak postęp technologiczny nadal rozwija bioinformatykę i jej zastosowania, PEO mają szansę stać się filarem nowoczesnych strategii ochrony roślin, odpowiadając zarówno na potrzeby środowiskowe, jak i rolnicze.

4. Literatura

- Guo S i in. (2020) Investigating the multi-target pharmacological mechanism of danhong injection acting on unstable angina by combined network pharmacology and molecular docking. *BMC Compl. Med. Ther.*: 20, 66.
- Hegedus D i in. (2002) Changes in cysteine protease activity and localization during midgut metamorphosis in the crucifer root maggot (*Delia radicum*). *Insect Biochem. Mol. Biol.*: 32, 1585–1596.
- Huang Yi in. (2028) Transcriptome profiling reveals differential gene expression of detoxification enzymes in *Sitophilus zeamais* responding to terpinen-4-ol fumigation. *Pestic. Biochem. Physiol.*: 149, 44–53.
- Liao M i in. (2016) Insecticidal activity of *Melaleuca alternifolia* essential oil and RNA-Seq analysis of *Sitophilus zeamais* transcriptome in response to oil fumigation. *PLoS ONE*: 11, e0167748.
- Loza-Mejía MA i in. (2018) In silico studies on compounds derived from calceolaria: Phenylethanoid glycosides as potential multitarget inhibitors for the development of pesticides. *Biomolecules*: 8, 121.
- Muturi EJ i in. (2020) Insecticidal activity of *Commiphora erythraea* essential oil and its emulsions against larvae of three mosquito species. *J. Med. Entomol.*: 13, 1835–1842.
- Sierra i in. (2021) Transcriptomic analysis and molecular docking reveal genes involved in the response of *Aedes aegypti* larvae to an essential oil extracted from *Eucalyptus*. *PLOS Negl. Trop. Dis.*: 15, e0009587.

3. Nanotechnologia w biopestycydach: nowe perspektywy dla zrównoważonej ochrony roślin

Nanotechnology in biopesticides: new perspectives for sustainable crop protection

Bujnowska Emilia, Ramatowska Emilia, Wołejko Elżbieta, Jabłońska-Trypuć Agata, Wydro Urszula

Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Elżbieta Wołejko, prof. PB, dr hab. Agata Jabłońska-Trypuć, dr inż. Urszula Wydro

Bujnowska Emilia: emilia.bujnowska@sspb.pl

Słowa kluczowe: pestycydy, rolnictwo, kontrola szkodników, składniki roślinne

Streszczenie

Rozwój technologiczny w dziedzinie badań nad biopestycydami oparty jest na substancjach pochodzenia roślinnego (PEO). Wskazuje się na rosnącą popularność roślinnych biopestycydów, które sukcesywnie zastępują tradycyjne, środki ochrony roślin. Nowe technologie, takie jak emulsje nanocząstkowe, wprowadzają do tego obszaru wiele korzyści, w tym większą stabilność i zapewnienie bezpieczeństwa użytkowania. Kapsułkowanie PEO w matrycach chemicznych okazuje się skutecznym środkiem do poprawy ich aktywności oraz trwałości. Emulsje nanocząstkowe prezentują przewagę nad emulsjami mikrorozmiarowymi ze względu na ich stabilność oraz możliwość kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych. Dlatego rośnie zainteresowanie wykorzystaniem PEO jako biopestycydów. Z kolei, profilowanie transkryptomu owadów staje się powszechnie stosowaną metodą badawczą, umożliwiającą identyfikację genów zaangażowanych w reakcję na PEO. Szczegółowe badania transkryptomyczne ujawniły wiele reakcji specyficznych dla różnych gatunków w odpowiedzi na te substancje. Badania nad biopestycydami opartymi na PEO rozwijają się dzięki postępowi technologicznemu oraz nowoczesnym narzędziom badawczym. Może to przynieść innowacyjne i ekologiczne rozwiązania w kontroli szkodników owadów. Dzięki wykorzystaniu zaawansowanych technik, naukowcy mogą skuteczniej opracowywać alternatywne metody zwalczania szkodników roślin, które będą zarówno skuteczne, jak i przyjazne dla środowiska.

1. Wstęp

Według szacunków Organizacji Narodów Zjednoczonych (ONZ), populacja świata zwiększa się każdego roku i do 2050 prognozuje się, że osiągnie około 9,7 miliarda (United Nations 2022). Ten wzrost populacji wiąże się z podniesieniem standardów życia wielu ludzi, co powoduje rosnące zapotrzebowanie na dostawy żywności. Jednakże w obliczu kryzysu klimatycznego, któremu obecnie stawia czoła świat, plony roślin są systematycznie obniżane, co również ma wpływ na to, jak efektywnie i skutecznie produkuje się żywność. Dlatego staje się to niezbędne, aby podjąć natychmiastowe działania w celu poprawy wydajności upraw, nie naruszając ekologicznej integralności agroekosystemów (Dayan i in. 2009).

Aktualne badania skupiają się na rolnictwie zrównoważonym, a biopestycydy są powszechnie proponowane w tym celu. Biopestycydy to substancje o unikalnej aktywności biologicznej, które można wykorzystać do kontroli populacji szkodników w uprawach (Glare 2015). Takie substancje mogą być pozyskiwane z różnych organizmów, w tym roślin, nicieni, bakterii, wirusów i grzybów. Spośród tych różnorodnych grup, wykorzystanie botanicznych (roślinnych biopestycydów) zyskuje popularność na całym świecie, aby zapobiec wprowadzaniu syntetycznych toksyn do łańcucha. W celu zwiększenia plonu, pestycydy roślinne, takie jak ekstrakty surowe lub produkty oczyszczone lub częściowo oczyszczone z roślin, mogą być stosowane pojedynczo lub w połączeniu z innymi substancjami. Ze względu na swoją biodegradowalność, brak trwałości,

szybłą degradację, brak szkodliwego wpływu na wody podziemne i właściwości ochronne w rolnictwie, biopestycydy roślinne zostały uznane za przyjazne dla środowiska oraz doskonałą alternatywę dla środków ochrony roślin. Produkty roślinne są głównie ekstrahowane za pomocą różnych procedur izolacji, podczas gdy ekstrakty roślinne są przygotowywane przez rozdrobnienie suszonych części roślin i rozpuszczenie ich w odpowiednich rozpuszczalnikach (Alliance i in. 2017).

2. Opis zagadnienia:

2.1 Zastosowanie nanopreparatów:

W ostatnim czasie poczyniono znaczny postęp podczas opracowywania nowych mieszanin biopestycydów pochodzenia roślinnego. Wraz z wycofywaniem środków ochrony roślin, do których zaliczały się preparaty płynne (np. emulsje i zawiesiny) lub suche (np. pyły, proszki, granulaty, proszki zwilżalne i granulaty dyspergowalne w wodzie), wprowadzenie nowszych technologii pozyskiwania biopestycydów, zwiększyło ich atrakcyjność. Nowsze biopestycydy z ulepszoną stabilnością, trwałością i bezpieczeństwem konsumenta są bardzo korzystne ze względu na ich przewagę konkurencyjną nad tradycyjnymi odpowiednikami. Zastosowanie przemysłowe PEO jest utrudnione ze względu na ograniczenia, takie jak niska rozpuszczalność, niska biodostępność i duża lotność. Dlatego w celu poprawy bioaktywności i stabilności PEO, wielu badaczy sugerowało kapsułkowanie PEO w matrycach chemicznych, które pełnią rolę nośników i ułatwiają kontrolowane uwalnianie olejków. Dlatego rozwój trwałych emulsji, nano- i mikroformulacji, opartych na kapsułkowaniu aktywnego składnika rośliny na matrycę, wydaje się wysoce obiecujący (Campolo i in. 2018; Giunti i in. 2021).

Emulsje nanocząstkowe, będąc stabilne kinetycznie, są lepsze od emulsji mikrorozmiarowych ze względu na ich niską lotność, długotrwałą stabilność i wymaganie niższego stężenia środków powierzchniowo czynnych, w przeciwieństwie do mikroemulsji. Ponadto mają znikomą flokulację i pozwalają na kontrolowane uwalnianie substancji czynnych o działaniu bioherbicydowym, biogrybiczym oraz bioowadobójczym (Giunti i in. 2019; Pavoni i in. 2020) (Tabela 1). Ponieważ PEO są nierozpuszczalne w wodzie, wymagają dużej ilości toksycznych rozpuszczalników w celu ich rozpuszczenia. W celu przezwyciężenia tego problemu, badania zalecające stosowanie metod bezrozpuszczalnikowych do nanokapsułkowania PEO okazały się być ważnymi krokami w procesach badawczych (Lima i in. 2021).

Do tej pory opracowano szeroką gamę nośników polimerowych, które są wykorzystywane do kapsułkowania olejków eterycznych (PEO), zapewniając liczne korzyści technologiczne i praktyczne. Jednym z najważniejszych atutów takich nośników jest możliwość kontrolowanego uwalniania PEO zarówno podczas przechowywania, jak i w trakcie stosowania, co znacząco zwiększa skuteczność tych substancji oraz wydłuża ich trwałość (Chiriac i in. 2021). Techniki kapsułkowania, które są obecnie stosowane, obejmują szeroki wachlarz metod, w tym emulgację, koacerwację z zastosowaniem naturalnych składników, takich jak żelatyna czy guma arabska, suszenie rozpyłowe z użyciem maltodekstryny, kompleksowanie z cyklodekstryną, jonowe żelowanie z chitozanem oraz zaawansowane metody nanostrącania z wykorzystaniem materiałów takich jak poli-D,L-laktydo-koglikolid (PLGA). Każda z tych technik ma swoje specyficzne zalety, umożliwiając dostosowanie procesu kapsułkowania do właściwości PEO oraz celu ich zastosowania. Przeprowadzone badania pokazują, że kapsułkowanie PEO w matrycach polimerowych prowadzi do istotnej poprawy ich bioaktywności. Na przykład, Lopes i współpracownicy wykazali, że ekstrakty roślinne kapsułkowane z użyciem chitozanu lub nośników lipidowych charakteryzują się wyższą cytotoksycznością wobec owadów Sf9 linii komórkowych w porównaniu z dostępnymi na rynku pestycydami. Wyniki te wskazują na znaczny potencjał tych technologii w zwiększaniu skuteczności biopestycydów (Lopes i in. 2020). Podobnie, aktywność przeciwgrzybicza PEO z „Palmarosa” została udokumentowana jako wysoce skuteczna zarówno w warunkach *in vitro*, gdzie zaobserwowano hamowanie wzrostu grzybnia *Aspergillus nomius*, jak i *in situ*, w badaniach na orzechach brazylijskich zanieczyszczonych tym patogenem.

Kolejnym przykładem skuteczności PEO są nanoemulsje cząbbru ogrodowego (*Satureja hortensis* L.), które wykazały działanie chwastobójcze na wybrane chwasty, prowadząc do przerwania

blony komórkowej oraz zakłóceń w procesach fizjologicznych tych roślin. Badania Campolo i współpracowników podkreślają, że rozmiar i stabilność nanoemulsji są silnie zależne od pochodzenia rośliny, co wskazuje na konieczność precyzyjnego doboru surowca roślinnego dla uzyskania optymalnych efektów (Campolo i in. 2020). Dodatkowo, stabilność chemiczna i fizyczna nanoemulsji jest kluczowym czynnikiem, który pozwala na ich skuteczne stosowanie w różnych warunkach środowiskowych, co czyni je wszechstronnym narzędziem w rolnictwie zrównoważonym.

W tabeli 1 przedstawiono informacje na temat badań związanych z kapsułkowaniem PEO u różnych nośników wraz z mechanizmem ich działania na komórki docelowe. Jeśli chodzi o biopestycydy na bazie PEO, popularyzowane są nowe preparaty powstające w wyniku zmieszania aktywnych składników oleju z innymi związkami np. pojedyncza substancja „azadirachtyna” była mniej skuteczna niż ta utworzona w ośrodku z olejem neem. Ponadto, wydają się być interesujące badania właściwości biopestycydów w nanopreparatach wytworzonych zarówno z czystych PEO, jak i ich składników (Lima i in. 2021).

Tab. 1. Lista nanoemulsji/nanocząstek na bazie olejków eterycznych roślinnych (PEO) stosowanych w preparatach z biopestycydów (tj. bioherbicydów, bioinsektycydów i biofungicydów) wraz z ich wpływem na różne cele biologiczne. Skróty: LC50: stężenie śmiertelne, które powoduje śmierć 50% zwierząt doświadczalnych; RC50: efektywna wartość stężenia zapewniająca 50% odpychania.

Źródło PEO lub jego substancji aktywnych	Czynnik kapsułkowania	Metody użyte do kapsułkowania	Cel biologiczny	Efekty
Cząber ogrodowy (<i>Satureja hortensis L.</i>)	Węglowodanow e i białkowe polimery naturalne	Kapsułkowanie	Szarłat szorstki (<i>Amaranthus retroflexus L.</i>) i pomidor koktajlowy (<i>Solanum lycopersicum L.</i>)	Wstrzymanie w kiełkowaniu i rozwoju szarłat szorstkiego. Wstrzymanie było porównywalne do substancji herbicydu
Koper włoski (<i>Foeniculum vulgare Mill.</i>)	Tween 80	Emulgacja ultradźwiękowa	Mozga drobna (<i>Phalaris minor Retz.</i>), Owies (<i>Avena ludoviciana Durieu</i>)	Pojedyncze składniki PEO wskazały rozwój chwastów przy wysokich dawkach
Kminek zwyczajny (<i>Carum carvi L.</i>)	Środek wspomagający adiuwant ATPOLAN BIO 80 EC	Emulgacja	Chwastnica jednostronna (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	Odnotowano uszkodzenia liści a wydajność fotosyntezy chwastów zmniejszyła się przy dawce adiuwantu 2,5%. Brak efektów na roślinie uprawnej

Źródło PEO lub jego substancji aktywnych	Czynnik kapsulkowania	Metody użyte do kapsulkowania	Cel biologiczny	Efekty
Trawa cytronelowa (<i>Cymbopogon nardus</i> L.)	Tween 80	Emulgacja	Spichrzek surynamski (<i>Oryzaephilus surinamensis</i> L.)	Wartość nanoemulsji LC50 była znacznie mniejsza niż ta czystego oleju wykazującego 50% śmiertelności przy mniejszych stężeniach nanoemulsji.
Biedrzynek anyż (<i>Pimpinella anisum</i> L.) Koper włoski <i>Foeniculum vulgare</i> Mill.) i mięta pieprzowa (<i>Mentha piperita</i> L.)	Tween 80	Samoemulgacja	Gajóweczka oliwkowa (<i>Bactrocera oleae</i> Gmelin)	Nie odnotowano żadnych pozostałości toksycznych. Biedrzynek anyż wykazał największy odsetek środków odstraszających zaraz po koprze włoskim i mięcie pieprzowej.
Rozmaryn lekarski (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.), lawenda wąskolistna (<i>Lavandula angustifolia</i>), mięta pieprzowa (<i>Mentha piperita</i> L.)	Lipidy: środki powierzchniowo czynne softisan: Kolliphor RH40 i Labrafil	Stopniowy wzrost temperatury powietrza.	Mszycza ogórkowa (<i>Aphis gossypii</i>) Skośnik pomidorowy (<i>Tuta absoluta</i> Meyrick)	Test biologiczny potwierdził wysoką śmiertelność mszycy ogórkowej po użyciu bogatych w oleje nośników lipidowych. Nie zaobserwowano żadnego wpływu na skośnika pomidorowym
Koper włoski (<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.), mięta pieprzowa (<i>Mentha piperita</i> L.) i pomarańcza chińska (<i>Citrus sinensis</i> L.)	5% Tween	Emulgacja	Kapturek zbożowiec (<i>Rhyzopetha dominica</i> Fabricius)	Wszystkie PEO wykazały działanie odstraszające przeciwko testowanym szkodnikom. Olej z kopru włoskiego wykazał

Źródło PEO lub jego substancji aktywnych	Czynnik kapsulkowania	Metody użyte do kapsulkowania	Cel biologiczny	Efekty
				najmniejszą aktywność.
Pomarańcza chińska (<i>Citrus sinensis</i> L.)	Dwutlenek krzemu (SiO ₂)	Mikrokapsułkowanie	Mszycza ogórkowa (<i>Aphis gossypii</i>)	Zmniejszenie płodności i ilości potomstwa mszycy ogórkowej.
Biedrzyca anyż (<i>Pimpinella anisum</i> L.) Bylica pospolita (<i>Artemisia vulgaris</i> L.) Koper włoski (<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.) Czosnek (<i>Allium sativum</i> L.) Lawenda wąskolistna (<i>Lavandula angustifolia</i>)	5% Tween 80	Emulgacja	Trojszyk ulec (<i>Tribolium confusum</i>)	Wszystkie PEO wykazały działanie odstraszające przeciw testowanym szkodnikom. Przy RC50 o wartości 0.033 mg, PEO z biedrzyca anyżu wykazało maksymalne działanie odstraszające.
Trawa cytrynowa (<i>Cymbopogon citratus</i>) Eukaliptus gałkowy (<i>Eucalyptus globulus</i> Labill)	Polisorbat 80	Emulgacja o wysokiej energii	Mucha domowa (<i>Musca domestica</i> L.)	Brak działania bójczego z oleju z eukaliptusa gałkowego. Olej z trawy cytrynowej wykazał lepsze działanie bójcze w porównaniu do nanoemulsji. Stężenie nanoemulsji, czas stosowania grają główną rolę w ustalaniu występowaniu działania bójczego.
Palczatka imbirowa	Lipidy (masło kakaowe i olej sezamowy)	Metoda emulgacji rozpuszczającej	<i>Aspergillus nomius</i>	100% zahamowania wzrostu grzyba uzyskano przez

Źródło PEO lub jego substancji aktywnych	Czynnik kapsułkowania	Metody użyte do kapsułkowania	Cel biologiczny	Efekty
(<i>Cymbopogon martini</i>)				nanostrukturalne nośniki lipidowe.
D-limonen	Emulgatory	Przemiana fazowa, emulgacja	<i>Pyricularia oryzae</i> <i>Cavara</i> , <i>Rhizoctonia solani</i> , <i>Phomopsis amygdali</i>	Przetestowano stabilność nanoemulsji, co wykazało ich zwiększenie przy wyższych dawkach emulgatorów. Emulgator (EL40) wykazał najwyższą stabilność. Odnotowano zahamowanie wzrostu testowanych patogenów grzybowych.
Cynamon prawdziwy (<i>Cinnamomum verum</i>) Tymianek właściwy (<i>Thymus vulgaris</i> L.) Melaleuka skrętolistna (<i>Melaleuca alternifolia</i>)	Crodamol GTCC i polisorbat 80	Metoda Inwersji faz PIC, ultradźwięki	<i>Fusarium culmorum</i> , <i>Phytophthora cactorum</i> , <i>Aspergillus niger</i> Tiegh.	Odnotowano działanie grzybobójcze czystego oleju, mikroemulsje (na podstawie PIC) i nanomulsje (na podstawie ultradźwięków). Spośród innych badanych PEO, olej z melaleuki skrętolistnej wykazał najlepsze działanie.

Przedstawione w tabeli wyniki badań wskazują na wysoką skuteczność PEO w zwalczaniu szkodników i patogenów, takich jak chwasty, owady czy grzyby. Skutki działania obejmują m.in. zahamowanie wzrostu chwastów, zmniejszenie płodności owadów, odstraszenie szkodników oraz działanie grzybobójcze. W niektórych przypadkach, takich jak nanoemulsje z cząbku ogrodowego czy nanostrukturalne nośniki lipidowe z palczatki imbirowej, odnotowano pełne zahamowanie rozwoju szkodników lub patogenów. Jednocześnie badania podkreślają, że skuteczność zależy od zastosowanej metody kapsułkowania, stężenia preparatu i specyfiki aktywnego składnika.

Tabela pokazuje ogromny potencjał PEO jako zrównoważonych biopestycydów. Optymalizacja metod kapsułkowania i zastosowanie nanotechnologii umożliwiają tworzenie

skutecznych, bezpiecznych i ekologicznych preparatów, które mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych chemicznych środków ochrony roślin. W przyszłości dalsze badania mogą przyczynić się do jeszcze lepszego wykorzystania PEO w rolnictwie zrównoważonym.

3. Podsumowanie

Postęp technologiczny w badaniach nad biopestycydami obejmuje dynamiczny rozwój roślinnych biopestycydów, które stanowią ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych syntetycznych środków ochrony roślin. Syntetyczne pestycydy, mimo swojej skuteczności, są coraz częściej krytykowane ze względu na ich negatywny wpływ na środowisko, zdrowie ludzi oraz rozwój oporności u organizmów docelowych. W odpowiedzi na te wyzwania roślinne biopestycydy, w szczególności olejki eteryczne (PEO) i ich aktywne składniki, zyskują na znaczeniu jako przyszłościowe rozwiązania w zrównoważonym rolnictwie.

PEO mają szereg unikalnych właściwości, które czynią je wyjątkowo atrakcyjnymi dla rolnictwa ekologicznego. Wśród nich można wymienić łatwą biodegradowalność, dzięki której nie gromadzą się w środowisku, co eliminuje problem długoterminowego skażenia gleby i wód gruntowych. Dodatkowo, ich większa różnorodność strukturalna i nowoczesne cele molekularne umożliwiają precyzyjne dostosowanie działania do specyficznych potrzeb w ochronie roślin. Co więcej, minimalna toksyczność dla ssaków lub jej całkowity brak sprawia, że PEO są znacznie bezpieczniejsze w użyciu, zarówno dla rolników, jak i konsumentów. Jednakże, mimo tych zalet, istnieją istotne wyzwania związane z komercjalizacją i wdrożeniem PEO na szeroką skalę. Ich naturalna lotność powoduje szybkie ulatnianie się substancji aktywnych, co może prowadzić do obniżenia skuteczności działania w warunkach polowych w porównaniu z wynikami uzyskanymi w laboratoriach. Dodatkowo, niestabilność chemiczna wielu olejków eterycznych może ograniczać ich zastosowanie w długotrwałym przechowywaniu oraz w różnych warunkach środowiskowych. Z tego powodu naukowcy skupiają się na opracowywaniu zaawansowanych metod, takich jak nanoenkapsulacja, które pozwalają zwiększyć biodostępność, stabilność i skuteczność PEO. Proces ten polega na zamykaniu substancji aktywnych w specjalnych matrycach chemicznych, co nie tylko zmniejsza ich lotność, ale także umożliwia kontrolowane uwalnianie substancji aktywnych, zwiększając tym samym ich efektywność.

Pomimo rosnącego zainteresowania i obiecujących wyników badań, przed powszechnym wprowadzeniem nowych technologii opartej na PEO konieczne jest dokładne ocenienie ich opłacalności. Aspekty ekonomiczne, takie jak koszty produkcji, wydajność w praktyce rolniczej, dostępność surowców roślinnych oraz potencjalny wpływ na rynek, są kluczowe dla zrozumienia, czy te innowacyjne rozwiązania mogą rzeczywiście zastąpić syntetyczne pestycydy. Dalsze badania, zarówno w laboratoriach, jak i w warunkach polowych, są niezbędne do pełnego wykorzystania potencjału PEO jako ekologicznych i skutecznych środków ochrony roślin, które przyczynią się do bardziej zrównoważonej i przyjaznej środowisku produkcji żywności.

4. Literatura

- Alliance D i in. (2017) Chemical study, predictions in silico and larvicide activity of the essential oil of root *Philodendron deflexum* Poepp. J. Comput. Theor. Nanosci: 14, 3330–3337.
- Campolo O i in. (2020) Essential oil-based nano-emulsions: Effect of different surfactants, sonication and plant species on physicochemical characteristics. Ind. Crops Prod: 157, 112935.
- Campolo O i in. (2018) Essential oils in stored product insect pest control. J. Food Qual: 6906105.
- Chiriac AP i in. (2021) Polymeric carriers designed for encapsulation of essential oils with biological activity. Pharmaceutics: 13, 631.
- Dayan FE i in. (2009) Natural products in crop protection. Bioorg. Med. Chem: 17, 4022–4034.
- Giunti G i in. (2021) Bioactivity of essential oil-based nano-biopesticides toward *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae).
- Giunti G i in. (2019) Repellence and acute toxicity of a nano-emulsion of sweet orange essential oil toward two major stored grain insect pests. Ind. Crops Prod: 142, 111869.

- Glare TR (2015) Types of biopesticides. In Biopesticides Handbook; Nollet LML, Rathore HS, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA: pp. 7–25.
- Lima LA i in. (2021) Nano-emulsions of the essential oil of *Baccharis reticularia* and its constituents as eco-friendly repellents against *Tribolium castaneum*. *Ind. Crops Prod*: 162, 113282.
- Lopes AI i in. (2020) Cytotoxic plant extracts towards insect cells: Bioactivity and nanoencapsulation studies for application as biopesticides. *Molecules*: 25, 5855.
- Pavoni L i in. (2020) An overview of micro-and nanoemulsions as vehicles for essential oils: Formulation, preparation and stability. *Nanomaterials*: 10, 135.
- United Nations (UN). (2022) Department of economic and social affairs, population division. In *World Population Prospects: The 2022 Revision*; United Nations: New York, NY, USA.

4. Oznaczanie zawartości wapnia w butelkowanych wodach pitnych

Determination of calcium content in bottled drinking water

Arkadiusz Dec, Marlena Duraj-Lelonek, Elżbieta Rucka, Marta Romanek, Agnieszka Krzus, Bernadeta Nowak, Gabriela Mucha, Adam Drzymała, Jadwiga Nędz

Śląska Wyższa Szkoła Medyczna w Katowicach

Opiekun naukowy: dr Jadwiga Nędz

Arkadiusz Dec: arkadiuszdec@edu.swsm.pl

Słowa kluczowe: wapń, woda mineralna

Streszczenie

Wapń to jeden z kluczowych pierwiastków chemicznych niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Jego wpływ na zdrowie oraz funkcjonowanie organizmu jest wielokierunkowy. Stanowi on m.in. główny materiał do budowy kości, ale również bierze udział w funkcjonowaniu układu nerwowego, mięśniowego czy sercowo-naczyniowego.

Jego głównym źródłem pokarmowym są produkty mleczne, natomiast niewielkie ilości występują również w produktach roślinnych oraz wodach mineralnych. Zapotrzebowanie człowieka na wapń kształtuje się na poziomie 700-1300 mg w zależności od wieku, a jego długotrwałe niedobory niosą ze sobą istotne ryzyko zdrowotne w postaci zwiększonego ryzyka rozwoju osteoporozy czy też chorób układu sercowo-naczyniowego. W niniejszym artykule omówiono rolę wapnia w organizmie człowieka, wpływ na zdrowie oraz jego zawartość w dostępnych na rynku butelkowanych wodach mineralnych. W celu oceny zawartości wapnia, analizie poddano 17 próbek. Uzyskane wyniki wykazały, że większość wód mineralnych charakteryzuje się niewielką zawartością wapnia i jego udział w diecie człowieka jest znikomy. Wyjątek stanowią tylko wybrane wody wysokozmineralizowane, które ze względu na znaczną zawartość wapnia mogą stanowić dodatkowe uzupełnienie diety w omawiany pierwiastek.

1. Wstęp

Wapń to jeden z najważniejszych pierwiastków chemicznych na świecie, który występuje zarówno w organizmach żywych jak i w materii nieożywionej.

Jego udział w całkowitej masie ciała organizmu ocenia się na 2%, a z uwagi na jego istotne znaczenie w organizmie człowieka, zalicza się go do tzw. makroelementów organizmu ludzkiego (Kołątaj i Szewczyk 2006).

W organizmie człowieka pierwiastek ten pełni wiele ważnych funkcji. Stanowi on nie tylko główny materiał budulcowy kości i zębów, ale także bierze udział w prawidłowym przewodzeniu bodźców w układzie nerwowym, jest niezbędny do aktywacji niektórych enzymów, przyczynia się do prawidłowej kurczliwości mięśni, wpływa na regulację układu hormonalnego oraz bierze udział w procesach krzepnięcia krwi.

Ponadto wapń odgrywa również pewną rolę w regulacji ciśnienia tętniczego, a jego właściwa podaż w codziennej diecie ma istotne znaczenie w kontekście leczenia nadciśnienia tętniczego (Jarosz i in. 2020).

2. Wapń w organizmie człowieka

Wapń w organizmie człowieka ze względu na lokalizację gromadzenia się możemy podzielić na wapń wewnątrzkomórkowy, wapń zawarty w surowicy krwi, wapń znajdujący się w przestrzeni pozakomórkowej, pozanaczyniowej i tzw. wapń trudno wymienialny, jak i niewymienialny w tkance kostnej. Wapń zawarty wewnątrz komórek organizmu gromadzi się w trzech miejscach. Część wapnia wewnątrzkomórkowego znajduje się w cytoplazmie, część jest związana z błonami komórkowymi, a jeszcze inna część jest obecna w organellach komórkowych takich jak mitochondria czy też szorstka siateczka endoplazmatyczna. Wszelkie zaburzenia poziomu wapnia wewnątrzkomórkowego

w postaci jego niedoboru lub nadmiaru, mogą prowadzić do rozwoju typowych dla zaburzeń gospodarki wapniowej objawów klinicznych, jednak nie w każdym przypadku. Dzięki istnieniu wbudowanych mechanizmów samoregulujących, w miarę powolnego narastania zaburzeń poziomu wapnia wewnątrzkomórkowego, często dochodzi do aktywnej kompensacji, która pozwala na utrzymanie równowagi wewnątrzkomórkowej w stosunkowo dłuższej perspektywie czasowej. Inaczej sytuacja może wyglądać, gdy zaburzenia poziomu wapnia wewnątrzkomórkowego rozwijają się gwałtownie, a mechanizmy kompensacyjne nie zostały w pełni wykształcone. W takiej sytuacji może dojść do wystąpienia istotnych objawów klinicznych, nawet pomimo niewielkich odchyśleń w poziomach wapnia wewnątrzkomórkowego. Obok wapnia wewnątrzkomórkowego mamy również wapń występujący w surowicy krwi, który stanowi zaledwie mniej niż 0,02% całkowitego wapnia w ustroju. Niecała połowa wapnia zawartego w surowicy jest związana z białkami z których największą część stanowią albuminy. Nieco mniejsza ilość wapnia zawarta w surowicy wiąże się z globulinami, a także z jonami fosforanowymi, siarczanowymi, cytrynianowymi czy też wodorowęglanowymi. Pozostałe ok. 40-50% wapnia występującego w surowicy krwi stanowi wapń zjonizowany. Dodatkowo część wapnia występuje również pozakomórkowo, pozanaczyniowo i u dorosłego człowieka stanowi ok. 700 mg. Do tej puli zalicza się również wapń szybko wymienialny w kościach, który wraz z wapniem pozakomórkowym, ale także pozanaczyniowym aktywnie uczestniczy w homeostazie wapnia w organizmie ludzkim. Spośród wszystkich wymienionych puli wapnia, jego największy procent stanowi wapń niewymienialny, znajdujący się w strukturach kostnych i stanowiący ok. 1000-1200 mg (Kołątaj i Szewczyk 2006).

3. Wapń w diecie

Najbogatszym i jednocześnie wysokoprzyswajalnym źródłem wapnia spośród wszystkich pokarmów jest mleko oraz jego przetwory. Istotne dawki wapnia występują również w konserwach rybnych i produktach pochodzenia roślinnego jak np. jarmuż, szpinak czy też suche nasiona fasoli. Ponadto znaczące ilości omawianego pierwiastka w codziennej diecie mogą dostarczać również wody mineralne. Skutecznym sposobem wspierającym pokrycie zapotrzebowania na wapń może być również sięganie po produkty fortyfikowane omawianym składnikiem (Cormick et al. 2021). Zaznaczyć należy jednak, iż wapń występujący w produktach roślinnych cechuje się niską przyswajalnością w porównaniu do wapnia zawartego w mleku i jego przetworach. Głównie z powodu obecności wysokiej zawartości kwasu szczawiowego i fitynowego. Poza kwasem szczawiowym i fitynowym na obniżenie biodostępności wapnia zawartego w pokarmach mogą wpływać również inne składniki pokarmowe takie jak nierozpuszczalne frakcje błonnika, fosfor w nadmiernej ilości, a także białko i alkohol. Z drugiej strony niektóre składniki mogą znacząco poprawiać jelitową absorpcję wapnia. Literatura naukowa wskazuje, że do takich składników należy dobrze znany cukier mleczny laktoza, witamina D oraz magnez. Ponadto na biodostępność wapnia wpływają również czynniki fizjologiczne takie jak wiek, ciąża, laktacja, a także niektóre stany chorobowe oraz leki farmakologiczne (Jarosz i in. 2020; Szeleszczuk i Kuras 2014; Wawrzyniak i Suliburska 2021).

4. Zapotrzebowanie na wapń

Standardowa rekomendowana dawka wapnia w codziennej diecie powinna oscylować w granicach od 700 mg do 1300 mg/dobę w zależności od grupy wiekowej. Dzieci będące w fazie intensywnego rozwoju pomiędzy 9-18 rokiem życia wykazują wyższe zapotrzebowanie na ten pierwiastek (1300 mg) niż dorośli, co wiąże się głównie z rozwojem układu kostnego.

Zwiększone zapotrzebowanie na wapń (1200 mg) występuje również u kobiet będących w okresie pomenopauzalnym, a także u mężczyzn po 70 roku życia ze względu na nasilenie resorpcji wapnia z kości i większe zagrożenie rozwojem osteoporozy (Jarosz i in. 2020; Szeleszczuk i Kuras 2014).

Dzienna rekomendowana dawka wapnia dla wszystkich grup wiekowych została przedstawiona w tabeli (Tab.1).

Tab.1. Zapotrzebowanie na wapń w różnych grupach wiekowych.

Grupy ludności	RDA (mg)
Dzieci 1-3 lat	700
Dzieci 4-8 lat	1000
Dzieci 9-18 lat	1300
Dorośli 19-50 lat	1000
Mężczyźni 50-70 lat	1000
Kobiety powyżej 50 lat	1200
Mężczyźni powyżej 70 lat	1200

5. Skutki niedoboru i nadmiaru wapnia

Przewlekły niedobór wapnia może nieść ze sobą wiele negatywnych skutków zdrowotnych, szczególnie w grupie dzieci i osób w wieku podeszłym. U dzieci przewlekłe narażenie na niedobór wapnia może doprowadzić do rozwoju krzywicy, ale także późnego ząbkowania czy wczesnego pojawienia się próchnicy zębów.

W grupie osób dorosłych, a zwłaszcza u kobiet po menopauzie z kolei obserwuje się zwiększone ryzyko rozwoju osteomalacji stawów i osteoporozy. Przewlekły niedobór wapnia może objawiać się również podwyższonym ciśnieniem tętniczym krwi, tężyczką, pogorszeniem funkcji poznawczych, bezsennością, zawrotami głowy, drętwieniem kończyn czy też występowaniem siniaków i krwotoków ze względu na udział wapnia w procesie krzepnięcia krwi.

Nadmiar wapnia w codziennej diecie na ogół nie występuje, jednak w niektórych przypadkach może być skutkiem przyjmowania nadmiernej ilości witaminy D lub suplementów wapnia. Skutki nadmiaru wapnia mogą być bardzo poważne i zaliczamy do nich np. kamicę nerkową, niewydolność nerek, zwężenie naczyń, zwiększone ryzyko rozwoju chorób sercowo-naczyniowych oraz nowotworu prostaty. Nadmiar wapnia może prowadzić również do zaburzenia wchłaniania innych składników takich jak żelazo, magnez czy cynk przyczyniając się tym samym do wystąpienia ich niedoboru oraz ewentualnych konsekwencji zdrowotnych z tym związanych. (Jarosz i in. 2020; Szeleszczuk i Kuras 2014).

6. Związek wapnia z chorobami sercowo-naczyniowymi

Jak wskazuje literatura naukowa, poza wpływem na układ kostny oraz nerwowy, wapń odgrywa również niezwykle ważną rolę w kontekście zdrowia układu sercowo-naczyniowego.

Wapń obecny w płynie pozakomórkowym posiada zdolność do modyfikacji potencjałów błonowych, wpływając tym samym na serce. Stanowi on również ważny przekaznik w szlakach transdukcji sygnału zarówno w komórkach mięśniowych jak i w kardiomiocytach. Ponadto wapń bierze także udział w procesie krzepnięcia krwi.

Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że omawiany pierwiastek chemiczny w kontekście chorób układu sercowo-naczyniowego może wykazywać działanie zarówno szkodliwe jak i ochronne. Dowody naukowe wskazują, że zależność pomiędzy ilością wapnia przyjmowanego w ciągu doby, a ryzykiem zawału mięśnia sercowego, udaru mózgu oraz zwiększoną śmiertelnością ze wszystkich przyczyn przybiera kształt litery „U”. Badania wykazały, że najbardziej optymalna dawka wapnia do spożycia w ciągu doby kształtuje się pomiędzy 700 – 1255 mg, natomiast dawki niższe niż 700 mg i wyższe niż 1255 mg zwiększają ryzyko śmierci z przyczyn sercowo-naczyniowych oraz wszystkich przyczyn. (Tatałaj i Bogółowska-Stiebllich 2019; Pana et al. 2021).

Szeroko dyskutowaną kwestią w kontekście zdrowia układu sercowo-naczyniowego i jednocześnie nadal nierozstrzygniętą pozostaje kwestia bezpieczeństwa stosowania związków wapnia w postaci dodatkowej suplementacji, ponieważ wiele z dotychczasowo przeprowadzonych badań wykazało sprzeczne wyniki. Sugeruje się jednak, aby do suplementacji wapnia podchodzić

bardzo ostrożnie, ponieważ istnieje poważne ryzyko, że suplementacja wapniem może przyczyniać się do ogólnej zwiększonej śmiertelności w tym również z przyczyn sercowo-naczyniowych, zwłaszcza jeśli jest stosowana w zbyt wysokich dawkach. Uważa się, że u podstaw niekorzystnego oddziaływania suplementacji wapnia na układ sercowo-naczyniowy leży nagły wzrost jego stężenia w surowicy krwi po przyjęciu preparatu wapnia, który w przypadku dawki rzędu 1000 mg może utrzymywać się nawet przez 5h po jego przyjęciu. Źródła naukowe sugerują, że ten przerywany, ostry wzrost wapnia w surowicy przy regularnej i długotrwałej suplementacji sprzyja kalcyfikacji naczyń, prowadząc tym samym do rozwoju miażdżycy. Co więcej, regularny ostry wzrost stężenia wapnia w surowicy po przyjęciu preparatu wapnia wpływa negatywnie na ciśnienie tętnicze krwi poprzez jego wpływ na układ renina-angiotensyna-aldosteron i regulację skurczu mięśni gładkich naczyń, co również może stanowić dodatkowy czynnik ryzyka.

Badania wykazały również, że istnieją znaczące różnice w oddziaływaniu suplementacji preparatami wapnia na kobiety i mężczyzn. Podczas gdy u mężczyzn suplementacja wapnia w niektórych badaniach prowadziła do zwiększonego ryzyka sercowo-naczyniowego i zwiększonej ogólnej śmiertelności, u kobiet suplementacja w takiej samej dawce nie miała istotnego wpływu na śmiertelność lub obserwowano nawet działanie protekcyjne. Nie zaobserwowano natomiast w badaniach negatywnego wpływu wapnia pochodzącego z żywności, nawet w przypadku zastosowania diety bogatowapniowej, co tłumaczy się tylko niewielkimi poposiłkowymi wzrostami stężenia wapnia w surowicy, ze względu na powolne wchłanianie i ograniczenie jego absorpcji jelitowej.

W związku z powyższym, kluczem do skutecznej i jednocześnie bezpiecznej podaży wapnia jest właściwa forma podania oraz dobór odpowiedniej dawki. Zaleca się, aby w miarę możliwości jak największa ilość wapnia w ciągu dnia pochodziła z produktów mlecznych, szczególnie fermentowanych takich jak kefir, jogurty i sery, a jego suplementacja w razie konieczności jej zastosowania stanowiła jedynie uzupełnienie ilości brakującej w codziennej diecie. (Tałała i Bogółowska-Stieblach 2019; Park et al. 2022).

7. Wapń, a osteoporoza

Osteoporoza to choroba układu kostnego charakteryzująca się zmniejszeniem odporności mechanicznej kości na którą składa się gęstość mineralna kości oraz jego jakość. W praktyce zmniejszenie odporności mechanicznej szkieletu skutkuje zwiększonym ryzykiem występowania złamań kości.

W patogenezie osteoporozy wyróżnia się zarówno czynniki niemodyfikowalne takie jak płeć, wiek czy też dodatni wywiad rodzinny w kierunku osteoporozy oraz czynniki modyfikowalne związane ze sposobem odżywiania i stylem życia. Ponadto do rozwoju osteoporozy może przyczyniać się obecność niektórych jednostek chorobowych takich jak anoreksja, pierwotna i wtórna nadczynność przytarczyc, hipogonadyzm, nadczynność tarczycy czy też zespół złego wchłaniania oraz przyjmowanie niektórych leków farmakologicznych. (Dardzińska i in. 2016).

Wapń jako główny składnik budulcowy tkanki kostnej w organizmie człowieka jest niezbędny do prawidłowej mineralizacji kości, ale także odgrywa kluczową rolę zarówno w profilaktyce jak i leczeniu osteoporozy u dzieci i dorosłych. Aż 98-99% wapnia w ludzkim organizmie znajduje się w tkance kostnej i zębach, natomiast tylko 1-2% w płynach ustrojowych (Tkaczuk-Włach i in. 2010; Iwańczak i Krzesiek 2004).

Wchłanianie wapnia z pokarmów ma miejsce głównie w proksymalnym odcinku jelita cienkiego i szacuje się je na ok. 30%. Proces wchłaniania wapnia może być wspierany przez obecność innych składników takich jak laktoza czy też witamina D, natomiast hamowany przez duże ilości fosforanów, kwasu fitynowego oraz przy stosowaniu np. glikokortykosteroidów.

Dobowe wydalanie omawianego pierwiastka z moczem wynosi ok. 100-200 mg, przy czym jego ilościowa podaż w codziennej diecie ma na te wartości stosunkowo niewielki wpływ. W związku z tym niedostateczna podaż wapnia nie powoduje zmniejszenia jego wydalania przez nerki, a wszelkie jego braki są na bieżąco uzupełniane z rezerwuaru tkanki kostnej, co negatywnie wpływa na jej gęstość mineralną, a tym samym odporność mechaniczną i prowadzi do zwiększonego ryzyka złamań (Lorenc i Kłocińska 1997).

W związku z powyższym odpowiednia podaż wapnia w diecie, pokrywająca dobowe zapotrzebowanie powinna stanowić podstawowy element zapobiegania osteoporozie oraz jej terapii (Tkaczuk-Włach i in. 2010; Iwańczak i Krzesiek 2004; Lorenc i Kłocińska 1997).

8. Wapń w chorobach nowotworowych

Rola wapnia w organizmie człowieka jest wielokierunkowa i może on wpływać na przebieg wielu procesów fizjologicznych oraz funkcjonowanie narządów. Literatura naukowa wskazuje, że jego dietetyczna podaż nie jest również obojętna w przypadku niektórych chorób nowotworowych. W jednej z metaanaliz badacze zaobserwowali, że odpowiednie spożycie wapnia prowadzi do wyraźnie zmniejszonego ryzyka rozwoju raka jajnika. Chociaż mechanizmy biologiczne odpowiedzialne za ten efekt nie zostały jeszcze dokładnie zrozumiane, jednym z możliwych wyjaśnień jest wpływ wyższego spożycia wapnia na regulację parathormonu (PTH). Obniżenie parathormonu z kolei może prowadzić do ograniczenia wątrobowej i osteoblastycznej syntezy insulinopodobnego czynnika wzrostu IGF-1 mającego zdolność do indukcji raka jajnika (Song et al. 2017). Ponadto niektóre dowody sugerują, że zarówno wapń pochodzący z diety jak i wapń zawarty w suplementach diety może wykazywać pewne działanie protekcyjne w przypadku nowotworów jelita grubego, natomiast wiedza dotycząca dokładnych mechanizmów leżących u podstaw tego efektu jest niekompletna. Przypuszcza się, że potencjalne ochronne działanie omawianego pierwiastka może być spowodowane jego zdolnością do wiązania żółci i kwasów tłuszczowych, ograniczając tym samym ich pronowotworowe oddziaływanie na komórki nabłonka jelita grubego (Keum et al. 2015; Bonovas et al. 2016).

9. Materiał i metody

W celu oznaczenia zawartości wapnia wykorzystano metodę kompleksometryczną z użyciem soli sodowej EDTA. Metoda ta jest metodą oznaczenia jakościowego i ilościowego wapnia (Cygański 1999).

Do badań użyto następujących odczynników: wersenian sodu, wodorotlenek potasu, mureksyd, chlorek potasu, woda destylowana, papierki wskaźnikowe uniwersalne o pH w zakresie 0 – 14.

Oznaczenie jonów wapnia przeprowadzono metodą miareczkowania bezpośredniego, w której mianowany roztwór EDTA dodaje się kroplami do roztworu zawierającego kationy wapnia. Oznaczany roztwór wody mineralnej musi posiadać odpowiednie pH oraz wskaźnik. W wyniku reakcji dodawanego EDTA z jonami badanego metalu dochodzi do powstania związków kompleksowych. Rolę wskaźnika w przeprowadzonym doświadczeniu pełnił mureksyd. Podczas oznaczania jonów wapnia metodą kompleksometryczną, najpierw dochodzi do reakcji wapnia ze wskaźnikiem gdzie powstały kompleks wapnia z mureksydem barwi się na czerwono, następnie pod wpływem dodawanego titranta, jony wapnia odłączają się od mureksydu, łącząc się z EDTA. W wyniku odłączenia się od wskaźnika, dochodzi do zmiany jego barwy na niebieskofioletowy lub fioletowy (Cygański 1999).

Analizie poddano 17 wód mineralnych, niegazowanych, zakupionych na terenie województwa śląskiego. W celu określenia zawartości wapnia w badanych wodach, dla każdej wody sporządzano 3 próbki. Do badania pobrano 25 cm³ badanej wody, którą odcierzono przy pomocy cylindra miarowego. Odmierzoną ilość wody przelano do kolby stożkowej. Następnie używając uniwersalnych papierków wskaźnikowych określono pH badanej wody. Po pomiarze pH próbki, dodawano do niej (jeśli to konieczne) taką ilość 20% roztworu KOH i mieszano aby uzyskać pH badanego roztworu pomiędzy 12 a 13. Następnie przy pomocy cylindra miarowego, do każdej próbki dodawano 15 ml roztworu mureksydu z KCl. Tak przygotowane próbki miareczkowano roztworem soli sodowej EDTA o stężeniu 0,01 mol/dm³, aż do wystąpienia zmiany barwy badanej próbki. Po wystąpieniu zmiany barwy roztworu odczytano objętość użytego titranta. Objętości titranta jakie zużyto do miareczkowania przedstawiono w tabeli (Tab. 2).

Ilość wapnia w mg/l obliczono według wzoru:

$$m_{Ca} = C_{EDTA} * V_{EDTA} * M_{Ca} * Mn$$

gdzie:

m_{Ca} – zawartość wapnia w mg/l badanej wody

C_{EDTA} – stężenie molowe użytej soli EDTA, czyli 0,01 mol/dm³

M_{Ca} – masa molowa wapnia czyli 40,08 g/mol

Mn – mnożnik czyli 1000 cm³/25 cm³ równy 40 (Cygański 1999).

10. Wyniki

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli (Tab.2). Deklarowane zawartości wapnia w badanych wodach niegazowanych wynosiły od 3,77 mg/l do 168 mg/l. Mieszczą się one w dość szerokim zakresie.

Oznaczone zawartości wapnia w wielu próbkach są na podobnym poziomie jak deklaracja producenta. Tylko w kilku próbkach nieco bardziej odbiegają od wartości deklarowanych. Aby bardziej zobrazować różnice obliczono błąd bezwzględny. Osiąga on wartości powyżej 20% dla próbek nr 2, 11, 14 i 16. Różnice mogą wynikać z rzeczywistych różnic w zawartości wapnia w wodach mineralnych, mogą również być spowodowane niedoskonałością zastosowanej metody badawczej z detekcją końca miareczkowania opartą na wzrokowej ocenie barwy.

Tab.2. Zawartość wapnia deklarowana przez producentów i obliczona w wyniku badań.

Nr próbki	Zawartość deklarowana a Ca ²⁺ [mg/l]	Obj. EDTA Próbka A [ml]	Obj. EDTA Próbka B [ml]	Obj. EDTA Próbka C [ml]	Średnia obj. EDTA [ml]	Zawartość obliczona Ca ²⁺ [mg/l]	Błąd bezwzgl. [%]
1	48,1	2,7	2,9	2,9	2,83	45,37	5,68
2	111,22	5,0	5,0	5,0	5,0	80,16	27,93
3	130,3	7,9	7,9	7,8	7,87	126,17	3,17
4	36,3	2,4	2,4	2,2	2,33	37,35	2,89
5	118	7,7	7,8	7,8	7,77	124,57	5,57
6	123	8,8	8,5	8,5	8,6	137,88	12,10
7	Brak danych	4,6	4,6	4,5	4,57	73,27	-
8	69,7	4,3	4,1	4,1	4,17	66,85	4,09
9	75	4,5	4,4	4,4	4,43	71,02	5,31
10	81,32	4,6	4,6	4,6	4,6	73,75	9,31
11	99	4,5	4,5	4,5	4,5	72,14	27,13
12	187	11,2	11,5	11,2	11,3	181,16	3,12
13	80	4,8	4,6	4,6	4,67	74,87	6,41
14	103,3	7,8	7,8	7,8	7,8	125,05	21,06
15	168	9,3	9,6	9,6	9,5	152,30	9,35
16	3,77	0,3	0,3	0,3	0,3	4,81	27,59
17	31,5	2,1	2,1	2,1	2,1	33,67	6,89

11. Dyskusja

W przeglądzie dostępnych badań porównano uzyskane wyniki z wynikami innych naukowców.

W badaniu Daragó i in. dokonano oceny zawartości wapnia w wodach o różnym stopniu mineralizacji. Do badania wykorzystano zwalidowaną metodę spektrometrii absorpcyjnej w wersji płomieniowej z wykorzystaniem modyfikatorów matrycy. Analizie poddano 15 różnych wód. 4 z nich stanowiły wody źródłane, 3 wody uzdrowiskowe, natomiast 8 z nich stanowiły wody mineralne.

W badaniu stwierdzono, że zawartość wapnia w analizowanych próbkach jest dosyć zróżnicowana, aczkolwiek mieści się w granicach dopuszczalnego odchylenia ($\pm 20\%$) od wartości zadeklarowanej przez producentów. Ponadto stwierdzono również, że wybrane wody mineralne odznaczające się wysoką zawartością wapnia (co najmniej 15% dziennego zapotrzebowania na litr) mogą stanowić istotne uzupełnienie codziennej diety w omawiany pierwiastek (Daragó, et al. 2017). Jest to zgodne z wynikami zamieszczonymi w tabeli (Tab.2).

W innym badaniu przeprowadzonym przez Drobniak i in. analizą pod kątem zawartości m.in. wapnia objęto, aż 101 próbek naturalnej wody pitnej butelkowanej w Polsce. Podobnie jak w przypadku przeprowadzonej przez nas analizy, w celu oznaczenia zawartości wapnia w próbkach wykorzystano metodę kompleksometryczną, należącą do metod analizy ilościowej.

Wyniki badania ujawniły zróżnicowany poziom wapnia w poszczególnych próbkach oraz podobne wyniki do zamieszczonych w tabeli (Tab.2). Autorzy badania podobnie jak Daragó i in. na podstawie uzyskanych wyników doszli do wniosku, że wybrane wody mineralne charakteryzujące się wysoką zawartością wapnia mogą pełnić rolę dodatkowej suplementacji i w zależności od ilości wypijanej wody dostarczać nawet do kilkudziesięciu procent ilości wapnia zalecanej do spożycia w ciągu dnia (Drobniak i in. 2016). Wyniki przeprowadzonego badania są zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych naukowców, co stanowi dodatkowe wsparcie potwierdzające ich wiarygodność.

12. Wnioski

Zawartość wapnia w butelkowanych wodach mineralnych, niegazowanych przyjmuje zróżnicowane wartości w zależności od producenta.

W przeprowadzonym badaniu wykazano zgodność zawartości wapnia z wartościami deklarowanymi przez producenta.

Zawartość wapnia w większości wód mineralnych jest niewielka i stanowi niewielki udział tego pierwiastka w diecie człowieka. Wyjątek stanowią wybrane wody wysokozmineralizowane w których zawartość wapnia jest dosyć wysoka i mogą one pełnić rolę dodatkowej suplementacji omawianego pierwiastka obok produktów mlecznych, które stanowią największy udział wapnia w diecie.

13. Literatura

- Bonovas S, Fiorino G, Lytras T et al. (2016) Calcium supplementation for the prevention of colorectal adenomas: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. *World J Gastroenterol.* 22(18):4594-603.
- Cormick G, Betran AP, Romero IB et al. (2021) Effect of Calcium Fortified Foods on Health Outcomes: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Nutrients* 13(2):316.
- Cygański A. (1999) Chemiczne metody analizy ilościowej. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne Warszawa, 212 – 214, 377 – 388, 396 – 401, 407 – 414.
- Daragó A, Nasiadek M, Sapota A i in. (2017) Ocena poziomów wapnia i magnezu w wybranych wodach mineralnych, źródłanych i uzdrowiskowych w odniesieniu do zalecanego dziennego spożycia (RDA)*. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1, 39-47.
- Dardzińska J, Chabaj-Kędroń H, Małgorzewicz S (2016) Osteoporoza jako choroba społeczna i cywilizacyjna – metody profilaktyki. *Hygeia Public Health* 51(1):23-30.
- Drobniak M, Latour T, Sziwa D (2016) Bioaktywne składniki mineralne w polskich naturalnych wodach mineralnych udostępnianych do spożycia w opakowaniach jednostkowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 3, 266-271.
- Iwańczak B, Krzesiek E, Iwańczak F (2004) Osteoporoza i osteopenia u dzieci i młodzieży – przyczyny, diagnostyka i leczenie. *Prace poglądowe. Adv. Clin. Exp. Med* 13(1):177-184.
- Jarosz M, Rychlik E, Stoś K. i in. (2020) Normy żywienia dla populacji Polski i ich zastosowanie. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Warszawa, 274 – 277.
- Keum N, Lee DH, Greenwood DC et al. (2015) Calcium intake and colorectal adenoma risk: dose-response meta-analysis of prospective observational studies. *Int J Cancer* 136(7):1680-1687.

- Kołątaj W, Szewczyk L (2006) Gospodarka wapniowa – rola wapnia w organizmie ludzkim. *Endokrynologia Pediatria* 1(14):57-61.
- Lorenc R, Kłocińska K (1997) Rola wapnia w etiopatogenezie i profilaktyce osteoporozy. *Kosmos – Problemy nauk biologicznych* 46(4):549-554.
- Pana TA, Dehghani M, Baradaran HR et al. (2021) Calcium intake, calcium supplementation and cardiovascular disease and mortality in the British population: EPIC-norfolk prospective cohort study and meta-analysis. *Eur J Epidemiol* 36(7):669-683.
- Park JM, Lee B, Kim YS et al. (2022) Calcium Supplementation, Risk of Cardiovascular Diseases, and Mortality: A Real-World Study of the Korean National Health Insurance Service Data. *Nutrients*. 14(12):2538.
- Song X, Li Z, Ji X et al. (2017) Calcium Intake and the Risk of Ovarian Cancer: A Meta-Analysis. *Nutrients* 9(7):679.
- Szeleszczuk Ł, Kuras M (2014) Znaczenie wapnia w metabolizmie człowieka i czynniki wpływające na jego biodostępność w diecie. *Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego* 3, 16-22.
- Tatałaj M, Bogołowska-Stieblich A (2019) Wapń i układ krążenia – korzyści i zagrożenia. *Forum Medycyny Rodzinnej* 13(3):109-115.
- Tkaczuk-Włach J, Sobstyl M, Jakiel G (2010) Osteoporoza – zapobieganie i leczenie. *Przegląd Menopauzalny* 4:283-287.
- Wawrzyniak N, Suliburska J (2021) Nutritional and Health factors affecting the bioavailability of calcium: a narrative review. *Nutr. Rev* 79(12):1307-1320.

5. Etyczna i moralna odpowiedzialność zooterapeuty – dobrostan zwierząt terapeutycznych

Ethical and moral responsibility of the zootherapist – the welfare of therapy animals

Joanna Grzegorzczak ⁽¹⁾, Patrycja Jóźwiak ⁽¹⁾, Agnieszka Ziemiańska ⁽²⁾, Kamila Janicka ⁽²⁾

⁽¹⁾Studenckie Koło Naukowe Animaloterapii i Zoopsychologii, Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

⁽²⁾Instytut Biologicznych Podstaw Produkcji Zwierzęcej, Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Joanna Grzegorzczak: asiagrzegorzczak.09@gmail.com

Słowa kluczowe: animaloterapia, dobrostan, zooterapeuta

Streszczenie

Od blisko 40 lat, dziedzina powszechnie znana jako animaloterapia podlega intensywnemu rozwojowi na całym świecie. W ramach zajęć z udziałem zwierząt możliwe jest wykorzystywanie wielu gatunków zwierząt, pozwalając na szeroki zakres usług, a tym samym efektywniejszą pracę zooterapeutów. Wspomniana dziedzina cieszy się także dużym zainteresowaniem naukowców, którzy skupiają się na ocenie efektu, jaki wywiera obecność zwierząt podczas różnych form terapii. Wydaje się, że korzyści dla ludzi wynikające z zajęć z udziałem zwierząt są dość oczywiste, jednak nie można zapomnieć, że należy zwrócić uwagę także na komfort zwierząt terapeutycznych. Animaloterapia generuje zestaw stresorów i obciążeń, jednakże do tej pory tylko stosunkowo niewielkiej liczbie badań podjęto się oceny możliwych skutków animaloterapii na zdrowie i dobrostan zwierząt terapeutycznych. Aby dziedzina mogła w dalszym ciągu się rozwijać, potrzebna jest większa liczba dowodów, aby zrozumieć implikacje dla zwierząt i jakie wytyczne należałoby wdrożyć w celu zachowania dobrostanu. Uwzględnienie komfortu zwierzęcych terapeutów jest kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa podczas zajęć zarówno dla pacjenta, jak i samego zwierzęcia. Zwierzę bardziej podatne na rozpraszające bodźce, będzie mniej cierpliwe, może wydawać gwałtowne ruchy czy dźwięki ostrzegawcze, w ramach obrony przed stresem. Zapewnienie warunków, które sprzyjają obniżaniu stresu pozwala na większą kontrolę. Istotnym elementem jest wiedza na temat mowy ciała i możliwie występującej wokalizacji, która jest kluczem do zrozumienia aktualnego stanu zwierzęcia. Dodatkowo, nieocenioną wartością stanowi znajomość przeszłości zwierzęcia i jego usposobienia. Dzięki tym informacjom zooterapeuci mają większą możliwość zapobiegania pogorszeniu się dobrostanu albo zminimalizowania stresu u takiego zwierzęcia.

1. Wstęp

Animaloterapia to metoda terapeutyczna, która obejmuje pacjenta, wyszkolone zwierzę i terapeutę. Ma ona na celu osiągnięcie zamierzonego sukcesu terapeutycznego. Przykładem może być zmniejszenie bólu u pacjentów objętych opieką paliatywną, po interakcji z psem. Obecność psa odwraca uwagę od odczuwanego bólu u danego pacjenta, ponieważ ten skupia się na obecności zwierzęcia i wzajemnej interakcji (Engelman i in. 2013). Już od czasów starożytnych zwierzęta podążały z człowiekiem, z początku jako źródło pożywienia, a po udomowieniu niektórych gatunków, zaczęto je wykorzystywać w pracy polowej (Koukourikos i in. 2019). Psy odegrały znaczącą rolę w ewolucji ludzkości. Pomagały człowiekowi w wielu zadaniach, m. in. w ochronie domostw, podczas polowań i pasterstwie (Glenk 2017). Znacznie później, niektóre z tych zwierząt, zaczęto utrzymywać jako zwierzęta domowe dla swojej osobistej przyjemności i dobrego samopoczucia. Dało się zauważyć, że obecność zwierząt uwalnia ludzi od napięcia i stresu życia codziennego (Koukourikos i in. 2019). Psy nie tylko dobrze radzą sobie z odczytywaniem i interpretowaniem ludzkich gestów, ale wydają się także ułatwiać prospołeczne zachowania ludzi, zwiększając atrakcyjność społeczną u swoich właścicieli, sprzyjając przyjaznemu nastawieniu ze

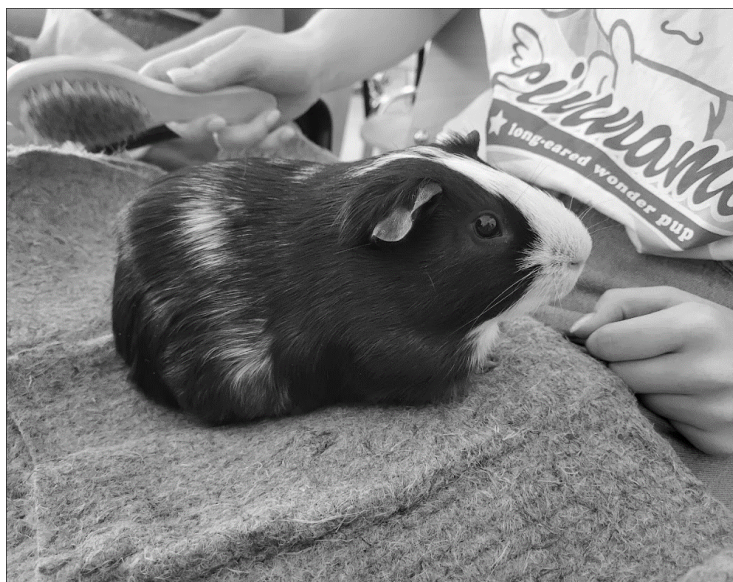
strony nieznajomych i łatwość w nawiązywaniu nowych kontaktów (Glenk 2017). Z upływem czasu zaczęto coraz częściej wykorzystywać zwierzęta w celach terapeutycznych. Interakcja ze zwierzętami wspomagała leczenie różnych chorób, a w szczególności tych związanych ze zdrowiem psychicznym (Koukourikos i in. 2019). „Zooterapia” to ogólny termin, który odnosi się do wszelkiego rodzaju interwencji z udziałem zwierząt. Jest ona prowadzona przez wyszkolonego terapeutę z pomocą starannie dobranego zwierzęcia do pacjenta. Ma na celu poprawę zdrowia psychicznego lub fizycznego danej osoby. Termin „terapia z udziałem zwierząt” rozumiany jest bardziej w kontekście terapeutycznym, gdzie zwierzę działa jako pośrednik między terapeutą a pacjentem, ponieważ znacznie ułatwia nawiązanie więzi terapeutycznej, a dzięki poprawie tej więzi, można szybciej osiągnąć założony cel. Wydaje się, że korzyści dla ludzi wynikające z zajęć z udziałem zwierząt są dość oczywiste, jednak nie można pominąć kwestii komfortu zwierząt terapeutycznych. Nasuwa się pytanie, jak animaloterapia wygląda z perspektywy zwierząt? Nie tylko ludzie wykazują swoje potrzeby. Zwierzęta również mają swoje problemy takie jak: unikanie bólu, strachu, niepokoju lub fizycznej krzywdy, a także realizację własnych potrzeb, pragnień i celów, które mogą często kolidować z ludzkimi oczekiwaniami.

2. Opis zagadnienia

Uwzględnienie komfortu zwierzęcych terapeutów jest kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa zarówno pacjenta, jak i samego zwierzęcia oraz dla efektywności zajęć. Zwierzę bardziej podatne na rozpraszające bodźce, będzie mniej cierpliwe, może wykonywać gwałtowne ruchy, a nawet zaatakować w ramach obrony przed stresem. Dlatego, ważne jest odczytywanie i prawidłowe interpretowanie mowy ciała zwierzęcia, jak i wysyłanych przez niego sygnałów. Dzięki temu możemy świadomie zadbać o dobrostan naszych czworonożnych terapeutów, nie narażając ich na nadmierny stres. Na przestrzeni lat pojawiły się nowe spostrzeżenia naukowe, a termin dobrostan zwierząt ewoluje w kierunku koncepcji, w której bierze się pod uwagę doświadczenia samych zwierząt (w tym pozytywne doświadczenia) oraz ich zdolność do radzenia sobie ze środowiskiem (Voogt i in. 2023). Podkreśla się znaczenie plastyczności adaptacyjnej, jednocześnie biorąc pod uwagę dynamiczną interakcję między emocjami i procesami poznawczymi oraz percepcję stanu emocjonalnego przez zwierzę (Rault i in. 2023). Nie sposób w tym miejscu nie wspomnieć o zasadzie pięciu wolności. Koncepcja ta ma istotne znaczenie, zarówno etyczne, jak i praktyczne, w odniesieniu do traktowania zwierząt i naszego podejścia do ich komfortu życia. Zasady te przypominają, że mamy moralny obowiązek dbać o podstawowe potrzeby zwierząt, ponieważ są one istotami odczuwającymi, zależnymi od nas w kwestii jedzenia, schronienia, czy opieki zdrowotnej (Demartoto 2017). Każda wolność odnosi się do aspektów życia zwierząt, które są im niezbędne dla dobrego samopoczucia i naturalnego funkcjonowania. Uświadamia nam to, jak ważne jest zrozumienie specyficznych potrzeb różnych gatunków i dostosowanie naszych działań, aby wspierać ich dobrostan (Voogt i in. 2023). Bardziej obiektywne spojrzenie na zwierzęta zwiększa prawdopodobieństwo poprawnego ich zrozumienia, gdyż gatunki inne niż człowiek, różnią się od ludzi na poziomie mentalnym i behawioralnym. Z uwagi na to, że każdy gatunek zwierząt jest różny od człowieka, niepoprawne jest interpretowanie zachowań, odczuć zwierząt w naszych kategoriach, gdyż odczuwają inaczej niż my. Antropomorficzne podejście w stosunku do zwierząt nie jest odpowiednie w kontekście decydowania o ich potrzebach fizycznych, psychicznych czy emocjonalnych (Zwierkowska i Adamczyk 2021). Dlatego zwierzęta powinny być oceniane nie tylko pod kątem zgodności z wymogami danej terapii, ale również w kontekście ich indywidualnych potrzeb i możliwości. Ich praca terapeutyczna często wiąże się z intensywnymi interakcjami z ludźmi, które mogą być zarówno pozytywnym bodźcem, jak i potencjalnym źródłem stresu. Kluczowe jest zatem systematyczne monitorowanie ich stanu zdrowia zarówno psychicznego, jak i fizycznego, aby w porę identyfikować oznaki zmęczenia czy przeciążenia (Fine i in. 2019). Odpowiednie dostosowanie zadań do predyspozycji i nastroju zwierzęcia, a także zapewnienie mu czasu na regenerację i odpoczynek, pozwala nie tylko na zwiększenie efektywności terapii, ale również na zminimalizowanie ryzyka negatywnych skutków dla zwierzęcia. Dodatkowo interakcje spontaniczne, inicjowane przez samo zwierzę, mogą być szczególnie korzystne zarówno dla procesu terapeutycznego, jak i dla zwierzęcia, ponieważ respektują jego naturalne potrzeby i zachowania (Jones i in. 2019).

3. Przegląd literatury

Rola, jaką odgrywa opiekun zwierzęcia terapeutycznego, jest niepodważalna. Skuteczna terapia wymaga doskonałej znajomości potrzeb zwierzęcia, umiejętności odczytywania subtelnych sygnałów oraz oznak stresu i adekwatne reagowanie na nie. Tylko dzięki takiemu podejściu można minimalizować wyzwania emocjonalne z jakimi wiąże się praca terapeutyczna (Glenk 2017). Jednak zanim zwierzę rozpocznie pracę, musi zostać do niej odpowiednio przygotowane, aby potrafiło radzić sobie z pojawiającymi się trudnościami i specyfiką różnych sytuacji terapeutycznych (Fine i in. 2019). Nieoceniony wpływ na samopoczucie i dobrostan zwierząt mają relacje z opiekunami. Bayne (2002) zwraca uwagę, że pracownicy laboratoriów, którzy zajmują się zwierzętami laboratoryjnymi, często nawiązują z nimi więź. Takie relacje są korzystne dla obu stron (zarówno dla ludzi, jak i zwierząt), co w przypadku zwierząt zmniejsza ich stres zwierząt i podnosi komfort psychiczny. Kontakt z opiekunem, nadawanie imion, używanie głosu („rozmawianie” ze zwierzętami) czy stosowanie nagród pozytywnie wpływają na ich zachowanie, zwiększając ekspresję naturalnych zachowań i ograniczając stereotypie (ciągłe powtarzanie bezcelowych czynności). W kontekście animaloterapii, powyższe obserwacje mogą być zastosowane do budowania relacji terapeutycznych, w których kluczowe jest budowanie zaufania i wzajemnego zrozumienia (Bayne 2002).



Rys. 1. Kawia domowa podczas sesji terapeutycznej – pielęgnacja futerka i kontakt z człowiekiem to ważne elementy budujące zaufanie i poczucie bezpieczeństwa zwierzęcia.

Jednak warto pamiętać, że zwierzęta mogą być narażone na stres związany z terapią, a konsekwencje stresu u zwierząt mogą być bardzo różnorodne i obejmować zmiany fizjologiczne, behawioralne oraz emocjonalne. Stres wywołuje reakcje hormonalne, szczególnie uwalnianie kortykotropiny (ACTH) i glikokortykoidów, co ma różnorodne skutki dla organizmu. W krótkim okresie, stres może wywoływać mobilizację organizmu (np. „walka lub ucieczka”), jednak gdy jest on długotrwały, skutkuje to negatywnymi konsekwencjami, takimi jak osłabienie układu odpornościowego, upośledzenie zdolności do regeneracji, a także zwiększenie podatności na infekcje i choroby. Przewlekły stres może także prowadzić do zmian w zachowaniu zwierząt, braku zainteresowania środowiskiem, a także do spadku funkcji poznawczych oraz problemów z pamięcią (Greenberg i in. 2002). Zestresowane zwierzę w animaloterapii może wykazywać zachowania unikowe, być mniej chętne do interakcji z pacjentem i reagować nerwowo na nowe bodźce. Tego typu reakcje mogą utrudniać osiąganie celów terapeutycznych, ponieważ kontakt z niechętnym lub lękliwym zwierzęciem może wywołać u pacjentów niepokój. Haubenhofer i Kirchengast (2007)

opisały konsekwencje stresu u zwierząt, w szczególności u psów pracujących w animaloterapii. Badanie wykazało, że podczas dni terapeutycznych poziom kortyzolu u psów był wyższy, a intensywność oraz liczba sesji terapeutycznych wpływały na prezentowanie oznak stresu. Długotrwała praca terapeutyczna, zwłaszcza przy dwóch sesjach tygodniowo, prowadziła do kumulacji stresu, co sugeruje konieczność wprowadzenia przerw na regenerację. Opiekunowie zauważyli również oznaki stresu i napięcia u psów przed rozpoczęciem terapii oraz po niej, co może świadczyć, że psy odbierają te aktywności jako wyzwanie emocjonalne. Należy pamiętać, że nie wszystkie rodzaje interakcji fizycznych, które preferują ludzie (np. głaskanie po głowie, czy przytulanie) są w równym stopniu odbierane przez psy jako przyjemne. Oczekuje się, że psy terapeutyczne będą tolerować fizyczną bliskość z nieznanymi i spokojnie zniosą daną czynność przez kilka minut bądź dłuższy czas. Co więcej, oczekuje się, aby czuły się komfortowo z potencjalnie trudnymi bodźcami, np.: z wózkami inwalidzkimi, kulami, metalowymi chodzikami, nagłym hałasem czy wysokimi temperaturami w ich środowisku pracy (Glenk 2017). Odpowiednio prowadzona habituacja zwierzęcia do wspomnianych bodźców stanowi skuteczne narzędzie w redukcji reakcji stresowych na pojawiające się sytuacje w trakcie wykonywanej pracy. W wyniku habituacji zwierzę lub człowiek przyzwyczajają się do określonego bodźca, co sprawia, że z czasem reaguje na niego słabiej lub wcale. Nawet krótkie, ale regularne sesje przyzwyczajania zwierząt do obecności ludzi znacząco zmniejszają ich stres, co ma kluczowe znaczenie w terapii z udziałem zwierząt. Zwierzęta poddane habituacji wykazują większą przewidywalność i spokojniejsze zachowania podczas interakcji z ludźmi, co zmniejsza ryzyko nieprzewidywalnych reakcji. Systematyczne sesje habituacji skutkują zmniejszoną reaktywnością zwierząt i pozwalają im na bardziej przewidywalne zachowania podczas interakcji z człowiekiem, co znacząco zwiększa bezpieczeństwo pracy z nimi (Ujita i in. 2021). U koni również stosuje się systematyczne i staranne przyzwyczajanie np. do nietypowych obciążeń, jakie mogą wystąpić ze strony pacjenta. Przykładami takich obciążeń mogą być asymetryczny dosiad, spastyczność kończyn, gwałtowne wymachy nóg, nieskoordynowane ruchy ramion i dłoni, a także niekontrolowane, niespodziewane dźwięki - dzięki odpowiedniej habituacji sytuacje te nie powinny wystraszyć konia. Należy również nauczyć się prowadzenia konia na długich wodzach i na lonży, a także przyzwyczaić go do cierpliwego stania przy rampie oraz do różnych sposobów wsiadania pacjenta, w tym również z użyciem podnośnika - zwierzę musi być oswojone ze wszystkimi tego rodzaju czynnościami, aby zapewnić najwyższy poziom bezpieczeństwa, równocześnie ograniczając do minimum potencjalne ryzyko dla samego konia (Strauß 2007). Ponadto, aby wspomóc zwierzę w trakcie wykonywania pracy możemy zastosować różne metody wspomagające, które mają działanie uspokajające. Wprowadzanie modyfikacji środowiska pracy, za pomocą dodatkowych narzędzi, może zmniejszać obciążenia emocjonalne z jakimi ma do czynienia zwierzę terapeutyczne. Przykładem mogą być syntetyczne feromony, czyli produkty naśladujące naturalne feromony mogą pomagać w tworzeniu komfortowych warunków dla zwierząt. Użycie feromonów zmniejsza agresję, niepokój oraz oznaki stresu poprzez stymulowanie naturalnych substancji chemicznych, które wywołują poczucie bezpieczeństwa i relaksacji. Dodatkowo można wykorzystać inne olfaktoryczne techniki wzbogacające środowisko, czyli umieszczanie zapachów, takich jak kocimiętka czy waleriana, co również może wywoływać reakcje relaksacyjne oraz zwiększać zainteresowanie zwierząt otoczeniem. Stosowanie różnych zapachów, zwłaszcza tych, które mają pozytywne skojarzenia, może zwiększyć poczucie komfortu u zwierząt, co z kolei wpływa na ich zachowanie podczas sesji terapeutycznych. Wprowadzenie elementów z codziennego życia zwierzęcia np. obecność zapachów właściciela lub znajomego człowieka może działać uspokajająco. Zapachy związane z ich właścicielem lub domem mogą pomóc im się uspokoić, co można wykorzystać podczas interakcji z pacjentami (Zhang i in. 2022). Co prawda, Zhang i in. (2022) opisują działanie metod węchowych głównie u kotów, ale z powodzeniem można je zastosować u psów czy innych zwierząt terapeutycznych. Kolejnym czynnikiem poprawiającym komfort pracy i zmniejszającym stres jest stworzenie dla zwierzęcia dedykowanego miejsca do odpoczynku, np. kocyka lub dywanika, które sygnalizuje jego przestrzeń, w której może poczuć się dobrze i bezpiecznie. Tego rodzaju wyznaczone miejsce daje zwierzęciu możliwość wyciszenia się i regeneracji, co jest szczególnie ważne w sytuacjach, gdy intensywne interakcje z ludźmi mogą być obciążające. Szczególnie korzystne jest to, aby takie miejsce znajdowało się w pobliżu właściciela

zwierzęcia. Obecność opiekuna, który stanowi dla zwierzęcia źródło poczucia bezpieczeństwa i stabilności, może dodatkowo wzmacniać jego komfort psychiczny, pozwalając mu łatwiej się wyciszyć i zrelaksować.



Rys. 2. Odpoczynek na ulubionym dywaniku zapewnia zwierzęciu poczucie bezpieczeństwa i komfortu po intensywnym kontakcie z ludźmi.

Oprócz tego ważne jest także przyzwyczajanie zwierzęcia do rutyny pracy oraz ustalenie stałego rytmu dnia, dzięki czemu nie będzie zagubiony i napięty przez cały czas. Jednym ze sposobów rozładowania napięcia emocjonalnego u zwierząt terapeutycznych będzie aktywność fizyczna, np. wyjście z psem na krótki spacer czy zabawa w trakcie przerwy. Alternatywnie można zastosować metody wyciszające, takie jak delikatny masaż relaksacyjny, subtelne głaskanie czy albo używanie spokojnego tonu głosu. Stymulacja dotykowa stanowi bardzo dobrą metodę zarówno w przygotowaniu zwierząt do pracy w animaloterapii, jak i do relaksacji już pracującego zwierzęcia. Badania Bayune (2002) wykazały, że zwierzęta, które były szczotkowane, wykazywały bardziej pozytywne reakcje, takie jak obniżona temperatura waginalna (jeden ze wskaźników stresu) oraz krótsze czasy wejścia i wyjścia z korytarza przepędowego. Zwierzęta, u których zastosowano stymulację dotykową zachowywały się spokojnie (w potencjalnie stresującej dla nich sytuacji) w porównaniu do grupy, u której nie było kontaktu dotykowego. U zwierząt tych wykazano wyższe wskaźniki stresu, m.in. podwyższoną częstotliwość oddychania oraz większe stężenie kortyzolu we krwi. Zwierzęta poddane szczotkowaniu reagowały spokojniej na obecność ludzi, wykazywały mniej oznak stresu oraz były bardziej chętne do współpracy. Stopniowe wystawianie ich na delikatny dotyk oraz kontakt fizyczny (np. szczotkowanie, głaskanie) może pomóc zwierzętom oswoić się z różnymi gestami i ruchami, które mogą wykazywać pacjenci. Dzięki temu zwierzęta terapeutyczne mogą stać się bardziej zrelaksowane i chętne do interakcji, co z kolei zwiększa ich efektywność w terapii. W praktyce możemy zastosować systematyczne przyzwyczajanie do kontaktu z ludźmi poprzez regularne ćwiczenia z elementami habituacji, takie jak przyzwyczajanie do dotyku i obecności ludzi. Stopniowe wystawianie ich na delikatny dotyk oraz kontakt fizyczny (np. szczotkowanie, głaskanie) może pomóc zwierzętom oswoić się z różnymi gestami i ruchami, które mogą wykazywać pacjenci.

Dzięki temu zwierzęta terapeutyczne mogą stać się bardziej zrelaksowane i chętne do interakcji, co z kolei zwiększa ich efektywność w terapii.

4. Podsumowanie i wnioski

Etyczna i moralna odpowiedzialność zoterapeutów wobec zwierząt terapeutycznych opiera się na fundamentalnym założeniu, że dobrostan zwierząt ma bezpośredni wpływ na jakość i skuteczność terapii. W pracy terapeutycznej zwierzęta są narażone na różnorodne bodźce, które mogą wywoływać stres, szczególnie jeśli muszą często nawiązywać intensywny kontakt z nieznanymi osobami, pracować w nieznanym środowisku lub przebywać w otoczeniu nagłych dźwięków i ruchów. Takie sytuacje mogą generować przeciążenie emocjonalne u zwierząt, co może prowadzić do objawów chronicznego stresu, takich jak podwyższony poziom kortyzolu, osłabienie odporności, zaburzenia poznawcze, a nawet zachowania unikowe lub agresywne. Z tego względu rolą zoterapeuty jest nie tylko umiejętność odczytywania subtelnych oznak stresu u zwierzęcia, ale również stosowanie odpowiednich metod zapobiegania kumulacji stresu. Należy do nich odpowiednie przygotowanie i habituacja do różnych warunków oraz bodźców, stosowanie przerw w pracy, odpowiedniej liczby sesji oraz indywidualne dostosowanie intensywności pracy do temperamentu i zdrowia danego zwierzęcia oraz uświadomienie pacjenta (w miarę możliwości), że zwierzę też odczuwa emocje i musi być dobrze traktowane. Zadbane i zrównoważone emocjonalnie zwierzę jest w stanie budować trwałą i pozytywną więź z pacjentami, co jest kluczowe dla sukcesu terapii. Dlatego odpowiedzialny zoterapeuta nieustannie dąży do tego, by stworzyć warunki pracy, które są zgodne z naturalnymi potrzebami zwierzęcia, uznając jego dobrostan za nierozdzielnie związany z profesjonalizmem i skutecznością całego procesu terapeutycznego.

5. Literatura:

- Bayne K (2002) Development of the human-research animal bond and its impact on animal well-being. *ILAR journal* 43(1): 4-9.
- Demartoto A, Soemanto RB, Zunariyah S (2017) Zoo agent's measure in applying the five freedoms principles for animal welfare. *Veterinary World* 10(9): 1026.
- Engelman SR (2013) Palliative care and use of animal-assisted therapy. *OMEGA-Journal of Death and Dying* 67(1-2): 63-67.
- Fine AH, Beck AM, Ng Z (2019) The state of animal-assisted interventions: Addressing the contemporary issues that will shape the future. *International journal of environmental research and public health* 16(20): 3997.
- Glenk LM (2017) Current perspectives on therapy dog welfare in animal-assisted interventions. *Animals* 7(2): 7.
- Greenberg N, Carr JA, Summers CH (2002) Causes and consequences of stress. *Integrative and Comparative Biology* 42(3): 508-516.
- Haubenhofer DK, Kirchengast S (2007) 'Dog handlers' and dogs' emotional and cortisol secretion responses associated with animal-assisted therapy sessions. *Society & Animals* 15(2): 127-150.
- Jones MG, Rice SM, Cotton SM (2019) Incorporating animal-assisted therapy in mental health treatments for adolescents: A systematic review of canine assisted psychotherapy. *PloS one* 14(1): e0210761.
- Koukourikos K, Georgopoulou A, Kourkouta L et al. (2019) Benefits of animal assisted therapy in mental health. *International journal of caring sciences* 12(3): 1898-1905.
- Rault JL, Newberry RC, Šemrov MZ (2023) Positive Welfare: From Concept to Implementation. *Frontiers in Animal Science* 4.
- Strauß I (2007) Hippotherapie. Physiotherapie mit und auf dem Pferd. Thieme, Stuttgart.
- Ujita A, Seekford Z, Kott M et al. (2021) Habituation Protocols Improve Behavioral and Physiological Responses of Beef Cattle Exposed to Students in an Animal Handling Class. *Animals* 11(8): 2159.

- Voogt AM, Ursinus WW, Sijm DT et al. (2023) From the Five Freedoms to a more holistic perspective on animal welfare in the Dutch Animals Act. *Frontiers in Animal Science* Volume 4.
- Zhang L, Bian Z, Liu Q et al. (2022) Dealing with stress in cats: what is new about the olfactory strategy? *Frontiers in Veterinary Science* 9, 928943.
- Zwierkowska D, Adamczyk K (2021) Antropomorfizacja zwierząt – dylemat współczesnych relacji człowiek-zwierzę *Przegląd Hodowlany* 4: 27.

6. Małe zwierzęta, wielkie efekty: psychologiczny wpływ kawii domowych i królików domowych na osoby z różnymi potrzebami terapeutycznymi

Small animals, great effects: psychological impact of guinea pig and domestic rabbits on people with different therapeutic needs

Grzegorzcyk Joanna ⁽¹⁾, Jóźwiak Patrycja ⁽¹⁾, Janicka Wiktoria ⁽²⁾, Janicka Kamila ⁽²⁾

⁽¹⁾ Studenckie Koło Naukowe Animaloterapii i Zoopsychologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

⁽²⁾ Instytut Biologicznych Podstaw Produkcji Zwierzęcej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Grzegorzcyk Joanna: asiagrzegorzcyk.09@gmail.com

Słowa kluczowe: animaloterapia, kawia domowa, królik domowy, gryzonie

Streszczenie

Animaloterapia, czyli zbiór naturalnych metod leczenia i rehabilitacji poprzez kontakt ze zwierzęciem, cieszy się obecnie coraz większą popularnością. Ludzie zaczęli dostrzegać pozytywny wpływ zwierząt, takich jak psy, koty i konie, czy rzadziej wykorzystywanych kawii domowych oraz królików, na jakość ich życia fizycznego, psychicznego i społecznego. Pomimo mniejszego zainteresowania i nielicznych badań nad efektywnością wykorzystania dwóch ostatnich gatunków, można zauważyć znaczący wzrost udziału małych ssaków w zajęciach edukacyjnych w szkołach i przedszkolach. To zasługa między innymi relaksujących, uroczych wokalizacji, miękkiego futra, małej wielkości ciała, ich swobodnej i spokojnej natury, jak również stadnego trybu życia. Efektywne przeprowadzenie terapii z udziałem danego gatunku wymaga znajomości jego etogramu (wzorca zachowań) oraz sposobu komunikacji, a więc mowy ciała i wokalizacji. Należy również pamiętać o uwzględnianiu usposobienia i możliwości zwierzęcia przy dopasowywaniu go do danego pacjenta. Podjęcie tego typu działań pozwoli na większe sprecyzowanie wykorzystania kawii domowych i królików w animaloterapii.

1. Wstęp

W pierwotnych społecznościach przypisywano zwierzętom nadprzyrodzone właściwości, a po udomowieniu poszczególnych gatunków przekonanie to potwierdziło się w stosunku do niektórych z nich. W późniejszych okresach coraz częściej doceniano pozytywny wpływ kontaktu ze zwierzętami na osoby chore psychicznie, cierpiące na epilepsję lub stany depresyjne (Chmiel i in. 2014). W szpitalu św. Elżbiety w Waszyngtonie zwierzęta były zaangażowane w program zdrowia psychicznego. Później, podczas II wojny światowej, metoda ta była stosowana w psychologicznej rehabilitacji rannych żołnierzy (Sipos i in. 2019). W XVIII-wiecznym zakładzie dla umysłowo chorych York Retreat w Anglii pacjentom powierzano opiekę nad królikami (Chmiel i in. 2014). W latach 60. XX w. Levinson, pracując jako psycholog oraz psychoterapeuta dziecięcy, po raz pierwszy udokumentował wprowadzoną przez siebie terapię z udziałem zwierząt. Aktualnie AAT funkcjonuje w Stanach Zjednoczonych już jako dziedzina nauki, a w roku 2008 American Psychological Association utworzyło dla niej odrębną sekcję, zajmuje się bowiem ona szeroko rozumianymi interakcjami między człowiekiem a zwierzęciem, a także stanowi metodę komplementarną w terapii (Franczyk-Sikorska 2022). Zwierzęta często towarzyszyły swoim opiekunom podczas choroby, dając poczucie bezpieczeństwa lub wpływając na szybszą rekonwalescencję. Zauważono również, że kontakty ze zwierzętami prowadzą do łagodzenia stanów nerwowych, nadpobudliwości, a w przypadku osób cierpiących na depresję lub apatię do pobudzenia ich do działania czy zwiększonej aktywności ruchowej. To między innymi te spostrzeżenia spowodowały częstszy udział zwierząt w terapiach opierających się na stosunku człowiek – zwierzę, podkreślając jednocześnie samą formę komunikacji bez słów (Magiera i in. 2018).

Mimo rosnącej popularności animaloterapii, udział małych gryzoni i zajęczaków jest nadal marginalny w porównaniu do innych gatunków zwierząt. Co stoi w kontrze do ich niewątpliwych zalet jeśli chodzi o ich wykorzystywanie w zajęciach terapeutycznych i edukacyjnych.

2. Opis zagadnienia

Istnieje kilka rodzajów animaloterapii określanych wspólnym mianem interwencji/wsparcie z udziałem zwierząt (AAI - Animal Assisted Interventions). Poszczególne formy zooterapii różnią się między sobą celem i sposobem działania, niemniej jednak wszystkie stanowią zbiór działań terapeutycznych, edukacyjnych oraz poprawiających samopoczucie pacjentów, osiąganych przy współpracy ze zwierzęciem. Podstawową formą wsparcia z udziałem zwierząt jest terapia z udziałem zwierząt (AAT - Animal Assisted Therapy), należąca do najbardziej restrykcyjnej pod względem prowadzenia i planowania. Wymagane jest tworzenie dokładnych scenariuszy zajęć, z uwzględnieniem pobocznych celów oraz celu głównego, który musi być dostosowany do możliwości osoby biorącej w niej udział. Niezbędne są systematyczność działań oraz indywidualne podejście do pacjenta. Zajęcia z udziałem zwierząt (AAA - Animals Assisted Activities) charakteryzuje luźna forma ich prowadzenia. Głównym celem takich zajęć jest aktywizacja, poprawa samopoczucia i stanu emocjonalnego osób biorących w nich udział oraz stworzenie więzi, która ma być motorem napędowym kolejnych działań. Nie wymaga scenariusza zajęć, a same spotkania mogą być jednorazowe lub odbywać się nieregularnie. Z kolei do edukacji z udziałem zwierząt (AAE - Animal Assisted Education, AAP - Animal Assisted Pedagogy) zaliczyć można wszystkie działania mające na celu poprawę stanu wiedzy i zdolności danej osoby oraz jej rozwój emocjonalny i psychospołeczny, co jest osiąganе dzięki włączeniu zwierzęcia w proces kształcenia. W celu uzyskania jak najlepszych wyników warto zaplanować cel oraz tworzyć scenariusze zajęć, które pomogą w monitorowaniu sukcesów edukacyjnych (Magiera i in. 2020).

Stosowanie interwencji z udziałem zwierząt (AAI) do specjalnych celów pedagogicznych (edukacji dzieci niepełnosprawnych) jest znane od dawna, więc nie jest to już specyficzna technika w edukacji specjalnej. Interwencje wspomagane zwierzętami są dobrze znane i posiadają skomplikowane protokoły w leczeniu zespołu nadpobudliwości psychoruchowej z deficytem uwagi (ADHD) lub w leczeniu kontroli emocjonalnej i behawioralnej u nieletnich/młodzieży. Angażowanie zwierząt w klasie stało się również powszechne w programach edukacyjnych i nauczania dla wczesnej edukacji dzieci oraz szkół podstawowych. W Austrii jest już prawnie uznawaną opcją angażowania zwierzęcia-nauczyciela w interwencje wspomagane zwierzętami w klasie (Molnar i in. 2019). Odpowiednimi zwierzętami dla dzieci i mającymi na nie pozytywny wpływ są króliki domowe i kawi domowe, które motywują do nauki oraz poprawiają samopoczucie poprzez wykorzystanie ich w jeszcze niedokładnie zbadanych metodach: rodoterapii (terapia z udziałem gryzoni) i lagoterapii (terapia z udziałem królików). Głaskanie i przytulanie zwierząt usprawniają zniekształcone kończyny nie tylko dzieci z mózgowym porażeniem dziecięcym, lecz także starszych osób cierpiących na artretyzm (Chmiel i in. 2014). Kontakt ze zwierzęciem, może być również z powodzeniem wykorzystywany w praktyce psychiatrycznej, zarówno w ramach prewencji, leczenia, jak i rehabilitacji. Coraz szersze wykorzystanie zwierząt w lecnictwie skłaniało do analizy wpływu interakcji chorego ze zwierzęciem na realną zmianę stanu psychicznego lub somatycznego (Girczys-Poedniok i in. 2014). Na przykład osoby z autyzmem mogą przejawiać wobec zwierząt zachowania, których nie wykazałyby w stosunku do ludzi. Dzięki temu terapia z udziałem zwierząt motywuje do podejmowania kontaktu i może wpływać na stopniowe socjalizowanie się dzieci z autyzmem (Kršková i in. 2010). Bardzo istotne w przypadku animaloterapii jest dostosowanie konkretnego rodzaju terapii i zwierzęcia do pacjenta, gdyż postępowanie odwrotne może nie tylko nie przynieść poprawy stanu, ale i pogorszyć stan wyjściowy pacjenta (Magiera i in. 2018). W zależności od stanu ogólnego oraz ograniczeń zdrowotnych osoby biorącej udział w zajęciach, sposób ich prowadzenia powinien być konsultowany ze specjalistami z innych dziedzin (fizjoterapeutami, lekarzami, psychologami itd.) (Magiera i in. 2020).

Współcześnie wiele gatunków zwierząt wykorzystuje się do pracy w ramach zajęć terapeutycznych u ludzi, a liczne sukcesy sprawiają, iż rozwój tej dziedziny jest dynamiczny. Zwiększa to tym samym dostępność animaloterapii dzięki jej popularyzacji (Magiera i in. 2018).

Zooterapia istotnie wpływa na poprawę jakości życia oraz radzenia sobie w codziennych sytuacjach i czynnościach samoobsługowych. Taka forma terapii w domach pomocy społecznej wiąże się np. ze zmniejszeniem poziomu zażywania leków psychotropowych i ponad pięćdziesięcioprocentową redukcją kosztów opieki zdrowotnej. Przyczynia się również do znaczącego zmniejszenia bądź wyeliminowania poczucia osamotnienia oraz innych negatywnych uczuć czy emocji, jakie towarzyszą stresującym wydarzeniom (Ornacka i in. 2013). Natomiast utrzymywanie zwierząt w domach pomaga w kształtowaniu osobowości dzieci i młodzieży. Wytwarza szczególnie poczucie obowiązku, a także uczy dążenia do wzorców. Jest to także nauka układów partnerskich i sposób na łagodzenie usposobienia, dlatego króliki i kawie domowe utrzymuje się w zakładach penitencjarnych, schroniskach dla osób bezdomnych, uzależnionych czy wykluczonych z innych powodów (Gugolek i Kręciewska 2024).

Kawia domowa (*Cavia porcellus*) to łagodne, spokojne zwierzę, które rzadko drapie lub gryzie podczas obcowania z człowiekiem (Harkness i in. 2014). Została udomowiona już w czasach prekolumbijskich, początkowo głównie w celach kulinarnych i rytualnych. Do Europy została przywieziona w XVI w. i początkowo utrzymywana była w hodowli hobbystycznej, a następnie jako zwierzę laboratoryjne, którym jest do dnia dzisiejszego (Dziech i Piasecki 2020). Jednak nie zawsze hodowla zwierzęcia wiąże się z czerpaniem wymiernych korzyści przez człowieka. Zwierzęta, takie jak np. psy, koty, chomiki czy wspomniane kawie w wielu domach pełnią rolę zwierząt towarzyszących i są traktowane jak członkowie rodziny. Istnieje zatem pewna specyficzna relacja człowieka ze zwierzęciem, u której podstaw niekoniecznie leży czerpanie namacalnych korzyści. Być może zwierzęta zaspokajają ludzką potrzebę tworzenia więzi (Girczys-Połedniok i in. 2014). Obecnie kawia domowa jest jednym z częściej utrzymywanych zwierząt towarzyszących (Dziech i Piasecki 2020). Niewielkie rozmiary ciała, łatwość jej transportowania i fakt, iż może przebywać na względnie małych powierzchniach sprawiają, że może ona odnaleźć swoją niszę terapeutyczną, szczególnie w szkolnictwie i edukacji (Magiera i in. 2020).

Królik domowy zaliczany jest do zwierząt futerkowych, chociaż obecnie najczęściej jest hodowany w charakterze zwierzęcia rzeźnego lub towarzyszącego (Gugolek i Kręciewska 2024). Jest to inteligentne i przyjazne dla ludzi małe zwierzę, łatwe do socjalizacji i transportu. Ponadto królik posiada bardzo dobrą zdolność komunikacji za pomocą mowy ciała. W świecie dzieci jest bardzo popularnym zwierzęciem, głównie dzięki literaturze dziecięcej i mediom. Gatunek ten wywołuje pozytywne uczucia u dzieci i młodzieży, wspomaga ich wyobraźnię oraz wpływa na rozwój emocjonalny (Loukaki i in. 2017; Sipos i in. 2019). Gugolek i Kręciewska (2024) zwrócili uwagę na interesującą formę interakcji człowieka ze zwierzęciem taką jak królicze kawiarnie (bunny cafe), a pierwsza w Europie powstała w Krakowie w 2022 roku. Jest to nowatorski pomysł połączenia kawiarni z azylem dla królików. Według osób prowadzących kawiarnię jej celem jest edukacja gości na temat opieki nad królikami i ich adopcji, możliwości doświadczenia niezwykłych, terapeutycznych przeżyć z tymi zwierzętami oraz zapewnienie godnych warunków rezydentom kawiarni.

Według Walter-Toews spośród 150 amerykańskich i 74 kanadyjskich stowarzyszeń wykonujących programy AAT, większość z tych programów (94%) wykorzystywała koty lub psy. Odsetek królików, gryzoni (chomików, myszoscokczków, myszy, kawii domowych) i ptaków wynosił odpowiednio 28%, 15% i 10% (Molnár i in. 2019). Zatem gryzienie nadal należą do mało popularnych zwierząt biorących udział w zajęciach terapeutycznych. Nie oznacza to jednak, że nie odnajdują się w tej roli (Magiera i in. 2020). Dlatego w dalszej części skupimy się na analizach, które udowodniły skuteczność wykorzystywania kawii domowych i królików domowych we wspomaganiu leczenia.

3. Przegląd literatury

Warto zaznaczyć, że do tej pory jest niejasne czy terapia z udziałem zwierząt jest skuteczna w przypadku małych ssaków (króliki, kawie). Lammek (2019) wspominał, że istnieją różne rodzaje terapii przy wykorzystaniu zwierząt w warunkach penitencjarnych. W terapii uczestniczą głównie: psy, małe zwierzęta (fretki, chomiki itp.) oraz konie. Aktualnie największą popularnością cieszą się psy, lecz warto byłoby włączać również inne zwierzęta jako mediatory zmian korygujących zachowanie. Efekty pracy małych zwierząt nie są przebadane w odniesieniu do terapii stosowanych w sytuacji izolacji więziennej. Należałoby „pochylić” się nad efektywnością takich oddziaływań oraz

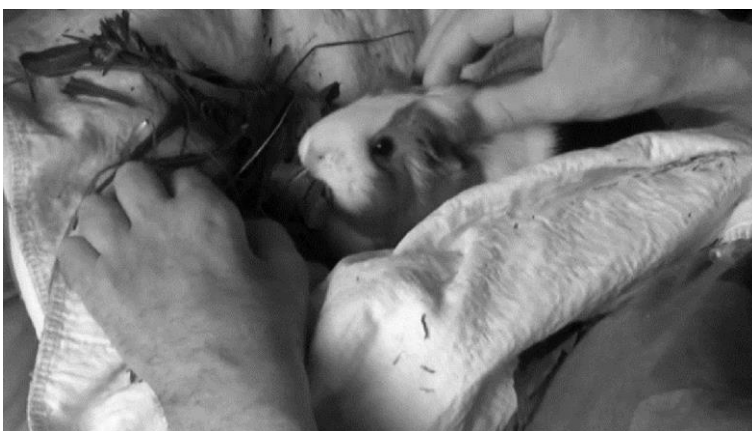
pozytywnymi efektami takich metod, by w empiryczny sposób potwierdzić i dokładnie opisać ich skuteczność oraz wpływ na jednostkę. Na ten moment najczęściej badaną formą terapii w przypadku kawii domowych i królików domowych jest AAA i AAE. Sprawdzany jest poziom jej efektywności w przypadku dzieci w wieku przedszkolnym, szkolnym oraz u osób chorych.

Problem społecznego dopasowania do swojej grupy wiekowej dzieci ze spektrum autyzmu (ASD; Autism Spectrum Disorder) staje się coraz bardziej istotny i zauważalny. Ponieważ temat poprawy zachowań społecznych u dzieci z ASD jest niezwykle ważny, tym bardziej budujące są wyniki badań skuteczności wpływu zwierząt terapeutycznych w tej kwestii (Magiera i in. 2020). Na przykład O'Haire i in. (2013) porównywali reakcje dzieci zdiagnozowanych z zaburzeniem ze spektrum autyzmu na kawie domowe oraz zabawki. W badaniu wzięło udział 99 dzieci z 15 klas w 4 szkołach oraz dwie kawie domowe (ze względu na ich potrzebne socjalizacyjne bycia w grupie). Dzieci oceniane były w trzysobowych grupach: 1 dziecko z ASD i 2 typowo rozwijających się rówieśników. Badanie odbywało się w szkole, a każda grupa była filmowana podczas swobodnej sesji z zabawkami oraz zajęć z udziałem kawii domowych. Stwierdzono, że dzieci z ASD wykazywały wyższą aktywność i stres w każdej sytuacji, z wyjątkiem tych, w których obecne były małe zwierzęta. Badacze zauważyli również, że uczestnicy z zaburzeniami ze spektrum autyzmu wykazywali więcej zachowań społecznych skierowanych do dorosłych i rówieśników w obecności zwierząt. Konkretnie, częściej patrzyli na twarze oraz nawiązywali więcej kontaktu dotykowego z dorosłymi i rówieśnikami w obecności zwierząt niż zabawek. W przypadku dorosłych rozmawiali z nimi więcej. Zauważono również, że kiedy dzieci spędzały czas z kawiami domowymi, uśmiechały się i śmiały znacznie częściej niż w przypadku zabawek. Badanie wykazało więc, że obecność kawii domowych wpływa pozytywnie na dzieci z ASD ułatwiając i rozwijając ich socjalizowanie się. Również w innym badaniu O'Haire i in. (2014) badali wpływ zajęć z udziałem zwierząt (AAA) na funkcjonowanie społeczne u dzieci z zaburzeniami ze spektrum autyzmu. Badanie przeprowadzono w 41 klasach w 15 szkołach w Brisbane, w Australii. Grupa badawcza składała się z 64 dzieci w wieku od 5 do 12 lat, które zostały zdiagnozowane z ASD (zaburzenia ze spektrum autyzmu). Program AAA obejmował 8 tygodni ekspozycji na zwierzęta w szkolnej klasie, w tym 16 sesji interakcji ze zwierzętami trwającymi po 20 minut każda. Wykazano istotną poprawę w funkcjonowaniu społecznym widoczną, m. in. w nasileniu zachowań społecznych tj. podchodzenie do innych oraz obniżeniu wycofywania czy izolowania się. Ponad połowa rodziców zauważyła również, że uczestnicy wykazywali większe zainteresowanie uczęszczaniem do szkoły w trakcie programu. Wyniki te wskazały na wykonalność i potencjalną skuteczność nowego modelu działań wspomaganych zwierzętami, opartego na jego obecności w klasie. Model ten może stanowić stosunkowo prosty i ekonomicznie efektywny sposób pomocy nauczycielom i rodzinom w poprawie funkcjonowania społecznego dzieci z ASD.

Nie tylko sama obecność zwierzęcia może wpływać na dobrostan człowieka. Innymi sposobami na np. złagodzenie nerwów, poprawę koncentracji czy ogólnego samopoczucia może być zaoferowanie pacjentom aktywności, tj. krojenie warzyw dla kawii domowej, umieszczanie pokrojonych warzyw (praca nad motoryką dłoni i palców) w drewnianych puzzlach (zabawki), gałęziach z otworami czy na drewnianej desce z otworami. Można również zaproponować prowadzenie kawii domowej przez prosty tor przeszkód (praca pacjenta nad utrzymaniem uwagi i precyzji), jak również czesanie i pielęgnację futerka, co działa uspokajająco na organizm podopiecznego (Gut i in. 2018). Dbłość o zaspokajanie potrzeb zwierzęcia pozytywnie wpływa na codzienne funkcjonowanie i zaspokajanie własnych potrzeb pacjenta: regularne spożywanie posiłków, toaletę, odpowiednią ilość snu (Girczys-Połedniok i in. 2014). Pacjenci często zachęcają kawie domowe do zbliżenia się poprzez karmienie oraz próbę pogłaskania ich (Gut i in. 2018). Takie interakcje ze zwierzętami okazują się cenne w przypadku depresji, zaburzeń lękowych, schizofrenii czy procesów otępiennych, mają pozytywny wpływ na funkcjonowanie osób w wieku podeszłym oraz niosą korzyści dla zdrowia somatycznego. Ich aktywność jest prosta, powtarzalna i niewerbalna, przez co bardziej dostępna nawet dla osób z zaburzeniami funkcji językowych (Girczys-Połedniok i in. 2014).



Fot. 1. Pacjent siedzi na przeciwko stołu, gdzie dochodzi do interakcji z jedną z trzech kawii domowych z asystą terapeuty (Gut i in. 2018).



Fot. 2. W przypadku problemów z motoryką pacjenta, która uniemożliwia wstanie, podejście czy pochylenie się do zwierzęcia, kawię domową można umiejscowić na kolanach czy klatce piersiowej pacjenta (Gut i in. 2018).

Molnár i in. (2019) jako przedmioty interwencji wspomaganej zwierzętami w środowisku szkolnym wybrali króliki miniaturowe, ponieważ dzieci zwykle lubią te zwierzęta, a te z kolei bardzo rzadko wyrządzają dzieciom krzywdę. Są ciche i nie zakłócają nauczania, potrafią rozwiązywać różne zadania i nie boją się interakcji z ludźmi. Ponadto są łatwe i tanie w utrzymaniu oraz nie wymagają specjalnego szkolenia, w przeciwieństwie do np. psów. Są mniejszym wyzwaniem dla nauczycieli niż większe zwierzęta, a dzieci chętnie angażują się w interakcje z nimi, czasami motywowane wcześniejszymi doświadczeniami z królikami. W przytoczonym badaniu króliki podczas zajęć mogły swobodnie podchodzić do dzieci, a wybrane dziecko mogło również pogłaskać królika. Dzieci, które udzieliły poprawnych odpowiedzi na zadania, mogły podejść i pogłaskać królika w ramach nagrody. Króliki mogły swobodnie poruszać się i podchodzić do tych dzieci, które nie udzieliły poprawnej odpowiedzi. Niemniej jednak możliwość pogłaskania królika więcej niż jeden raz była motywująca dla dzieci. Po zakończeniu programu treningu poznawczego oceniono rozwój dzieci. W testach przeprowadzonych przez psychologów na uczniach z pierwszej klasy podstawowej obecność królików w klasie miała najmniejszy wpływ na lęk, jednak obecność królików istotnie obniżyła wynik

lęku średnio o około 8%. Również w badaniu Loukaki i Koukoutsakis (2014) możliwość kontaktu uczniów z królikiem miała pozytywny efekt, co zaobserwowano na podstawie wyników kwestionariuszy wypełnionych przez nauczycieli. W obecności królika uczniowie współpracowali i uczestniczyli w zajęciach grupowych (92%), nie wykazując oznak dyskomfortu ani agresji (95%). Ponadto, wszyscy uczniowie pozostawali spokojni (83%) i radosni (85%). Duża część uczniów (97%) w obecności zwierzęcia silniej angażowała się w zajęcia klasowe i większość z nich (80%) czuła się pewniej, biorąc udział w zajęciach z królikiem. W przypadku szpitali Loukaki i Koukoutsakis (2014) stwierdzili, że w obecności zwierzęcia dzieci wykazywały większą socjalizację, komunikację i ekspresję emocjonalną, a także pozostawały spokojniejsze. Również rodzice dzieci oraz personel szpitalny mieli pozytywne opinie na temat interwencji.

4. Podsumowanie

Małe ssaki takie jak kawie czy króliki domowe są zwierzętami z dużym potencjałem terapeutycznym. Mają one pozytywny wpływ na dzieci w wieku szkolnym i młodzież, a szczególnie na osoby z zaburzeniami ze spektrum autyzmu. Dobrze odnajdują się w zarówno w sesjach edukacyjnych, jak i innych formach zajęć z ich udziałem. Wpływają na stan emocjonalny człowieka, jego motywację, zwiększenie wiary we własne umiejętności i chęć nawiązywania interakcji społecznych. Zwierzęta te posiadają cechy, które mogą prowokować zainteresowanie pacjentów oraz stymulować liczne funkcje sensoryczne poprzez dźwięki, mowę ciała, zapach, dotyk. Stanowią też źródło i cel skupiania uwagi. Niestety, często pozostają w cieniu innych zwierząt, tj. psy, koty, konie i alpaki, które cieszą się większą popularnością i sympatią. Na ten moment małe ssaki są stosunkowo rzadko stosowane w zooterapii. Uwzględniając jednak ich zalety i obiecujące, choć nieliczne wyniki badań nad wspomaganiem pacjentów, warto mieć na uwadze możliwość włączania kawii czy królików w programy terapeutyczne.

5. Literatura

- Chmiel K, Kubińska Z, Derewiecki T (2014) Terapie z udziałem zwierząt w rehabilitacji różnych form niepełnosprawności. *Problemy Higieny i Epidemiologii* 95(3): 591-595.
- Dziech J, Piasecki T (2020) Budowa anatomiczna i histologiczna zębów kawii domowej jako podstawa diagnostyki schorzeń stomatologicznych. *Medycyna Weterynaryjna* 77 (2), 72-78.
- Franczyk-Sikorska E (2022) Terapia z udziałem zwierząt (animal assisted therapy) jako komplementarna metoda terapii. *Kwartalnik Pedagogiczny* 2(264):125 - 136.
- Girczyk-Połedniok K, Pudło R, Szymlak A i in. (2014) Zastosowanie terapii z udziałem zwierząt w praktyce psychiatrycznej. *Psychiatria* 11(3): 171–176.
- Gugolek A, Kręciwska J (2024) Wykorzystanie królików w rekreacji człowieka *Roczniki Naukowe Zootechniki* 51(1): 35–43.
- Gut W, Crump L, Zinsstag J et al. (2018) The effect of human interaction on guinea pig behavior in animal-assisted therapy. *Journal of Veterinary Behavior* 25: 56-64.
- Harkness JN, Murray KA, Wagner JE (2007) *Biology and Diseases of Guinea Pigs*. Laboratory Animal Medicine 203–246.
- Sipos K, Bodnar K et al. (2019) The effect of pet rabbits on the personality development of high school students. *Lucarari Științifice* 21(3): 102-107.
- Krškóvá L, Talarovičová A, Olexová L (2010) Guinea pigs—The “Small Great” Therapist for Autistic Children, or: Do Guinea Pigs Have Positive Effects on Autistic Child Social Behavior? *Society and Animals* 18: 139-151.
- Lammek M (2019) Hipoterapia – nowoczesna metoda resocjalizacji osób pozbawionych wolności. *Miscellanea Anthropologica et Sociologica* 20(2): 231-241.
- Loukaki K, Koukoutsakis P (2014) Rabbit-assisted interventions in a Greek kindergarten *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society* 65(1): 43-48.
- Loukaki K, Koukoutsakis P, Kostomitsopoulos N (2017) Animal welfare issues on the use of rabbits in an animal assisted therapy program for children *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society* 61(3): 220-225.

- Magiera AM, Klocek C, Penar W (2018) Animaloterapia jako współczesne narzędzie poprawy zdrowia człowieka. *Sztuka Leczenia* 2: 85-90.
- Magiera AM, Penar W, Klocek C (2020) Możliwości wykorzystania różnych gatunków zwierząt w celach terapeutycznych na przykładzie konia, psa oraz kawii domowej. *Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu* 26(2): 124-128.
- Molnár M, Iváncsik R, DiBlasio B et al. (2019) Examining the Effects of Rabbit-Assisted Interventions in the Classroom. *Environment National Institutes of Health* 10(1): 26.
- O'Haire ME, McKenzie SJ, Beck AM et al. (2013) Social behaviors increase in children with autism in the presence of animals compared to toys. *PLoS ONE* 8(2): e57010.
- O'Haire ME, Samantha J, McCune S et al. (2014) Effects of Classroom Animal-Assisted Activities on Social Functioning in Children with Autism Spectrum Disorder. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine* 20(3): 162-8.
- Ornacka K, Żuraw K, Miś L (2013) Zooterapia jako innowacyjna metoda pracy socjalnej wspierająca jakość życia seniorów. *Zeszyt Pracy Socjalnej* 18(3): 175 -186.

7. Przebieg i diagnostyka postaci pozajelitowej toksoplazmozy u kota

Clinical course and diagnosis of the parenteral form of toxoplasmosis in the cat

Wiktoria Jankowska, Joanna Kowalik, Klaudiusz Szczepaniak

Katedra Parazytologii i Chorób Ryb, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Wiktoria Jankowska: wiktoria.jankowska51@gmail.com

Słowa kluczowe: Felidae, protozoa, epilepsja

Streszczenie

Toksoplazmoza jest inwazją wywołaną przez pierwotniaka *Toxoplasma gondii*. Jest to pasożyt o cyklu rozwojowym fakultatywnie heteroksenicznym. Żywicielami ostatecznymi są koty domowe oraz inni przedstawiciele rodziny *Felidae*, natomiast żywicielami pośrednimi są liczne gatunki kręgowców. Podczas rozwoju możemy wyróżnić 4 postaci *T. gondii*: trofozoit, pseudocystę, cystę oraz oocysty, które wydalone są z kałem żywiciela ostatecznego. U kotów postać jelitowa toksoplazmozy, przebiegająca zwykle bezobjawowo, natomiast postać pozajelitowa inwazji, z lokalizacją narządową cyst, stwierdzana jest zarówno u żywicieli pośrednich jak i ostatecznych. Klinicznie wyróżniamy postać wrodzoną i nabytą toksoplazmozy, a ze względu na lokalizację pasożyta i obserwowane objawy stwierdzamy m.in toksoplazmozę: oczną, płucną czy nerwową. Celem pracy było zaprezentowanie przypadku 2 letniego kota rasy europejskiej krótkowłosej, który trafił do kliniki weterynaryjnej ze skurczami brzuszными trwającymi od tygodnia oraz bólem w okolicy trzustki i wątroby. W ciągu dwóch miesięcy od otrzymania leków rozluźniających kot wrócił do kliniki z powodu nadmiernego ślinienia oraz zaników świadomości. Po tygodniu od pierwszego epizodu z nadmiernym ślinieniem nastąpiły ataki padaczkowe w przerwach mniejszych niż 24 godziny. Kot skierowany został na MRI, następnie przepisano leki przeciwpadaczkowe, które nie zahamowały ataków.

1. Wstęp

Toksoplazmoza to pasożytoza wywołana przez pierwotniaka *Toxoplasma gondii*, który jest jednym z najczęściej spotykanych pasożytów atakujących kręgowce. Pasożyt ten ma rozwój fakultatywnie heterokseniczny. Żywicielami ostatecznymi są koty domowe oraz wszystkie gatunki kotowatych, natomiast żywicielami pośrednimi są liczne autoramenty kręgowców, w tym człowiek. Rozwój *T. gondii* obejmuje różne postaci pasożyta, które różnią się morfologią i funkcją, a ich obecność w organizmach żywicieli ma kluczowe znaczenie w zrozumieniu patogenetycznej choroby. Wyróżniamy cztery formy rozwojowe *T. gondii* takie jak: trofozoit, pseudocystę, oocystę oraz cystę. W cystach możemy zaobserwować tachyzoity lub bradyzoity, które odpowiednio są charakterystyczne dla formy ostrej oraz przewlekłej toksoplazmozy, bradyzoity obecne w organizmie mogą przekształcić się w tachyzoity pod wpływem spadku odporności żywiciela, tym samym dochodzi do przeistoczenia postaci przewlekłej w ostrą. Toksoplazmoza jest wysoce zróżnicowaną chorobą, zarówno pod względem objawów klinicznych, jak i lokalizacji pasożyta w organizmie. Postać jelitowa toksoplazmozy, typowa dla żywicieli ostatecznych (przedstawicieli *Felidae*), na ogół nie wywołuje zauważalnych objawów. U innych gatunków kręgowców pasożyt może powodować poważne uszkodzenia narządów wewnętrznych oraz układu nerwowego. Pozajelitowa lokalizacja cyst w mózgu, mięśniach lub innych narządach, może prowadzić do rozwoju toksoplazmozy ocznej, płucnej, sercowej oraz nerwowej. Zakażenie *T. gondii* może mieć dramatyczne implikacje, zwłaszcza w przypadku zakażeń wrodzonych lub w sytuacjach osłabienia odporności organizmu. Diagnostyka toksoplazmozy, szczególnie w postaci pozajelitowej, stanowi poważne wyzwanie. Objawy kliniczne przeważnie nie są charakterystyczne i mogą być mylone z innymi chorobami, co utrudnia szybkie postawienie diagnozy. W consilium toksoplazmozy ważne są połączenie różnych metod, w tym badań obrazowych, biochemicznych oraz testów molekularnych, takich jak PCR (polymereaza chain reaction), które umożliwiają wykrycie DNA *T. gondii* w próbkach materiału biologicznego. Testy

serologiczne, takie jak ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay), pozwalają wykryć obecność przeciwciał w organizmach zwierząt, co także jest pomocne w diagnozowaniu choroby. Pomimo rozwoju zaawansowanych metod diagnostycznych, zdarza się, że toksoplazmoza bywa mylona z innymi chorobami, co może opóźnić rozpoczęcie skutecznego leczenia.

2. Opis przypadku

Pacjentem był 2-letni kocur rasy europejskiej krótkowłosej (kot niewychodzący), ważący około 6 kg, który trafił do kliniki weterynaryjnej z objawami niespecyficznymi sugerującymi stan zapalny w obrębie jamy brzusznej. W badaniu klinicznym u pacjenta stwierdzono napięte powłoki brzuszne oraz zaburzenia tonusu mięśniowego okolicy brzusznej w postaci nieregularnych skurczy. Opiekun zauważył u kota zmniejszoną aktywność, brak apetytu, niechęć do ruchu oraz brak defekacji. Wstępne rozpoznanie na podstawie badania klinicznego wskazywało na zapalenie przewodu pokarmowego i wskazanie do poszerzonej diagnostyki w kierunku zapalenia trzustki oraz chorób zakaźnych. Leczenie objawowe z zastosowaniem leków rozkurczowych oraz przeprowadzona lewatywa przyniosły poprawę stanu ogólnego, jednak po miesiącu kocur ponownie trafił do kliniki z objawami neurologicznymi. Zgłoszono nadmierne ślinienie, osłabioną reakcję na bodźce zewnętrzne, napady padaczkowe, które występowały w przerwach krótszych niż 24 godziny. Ponieważ stan zdrowia kota szybko się pogarszał, zlecono przeprowadzenie badań dodatkowych, w tym badanie biochemiczne krwi, rezonansu magnetycznego (MRI) oraz badanie płynu mózgowo-rdzeniowego.

3. Wyniki i omówienie

W badaniach biochemicznych stwierdzono niski poziom magnezu oraz glukozy we krwi, co zasugerowało zaburzenia metaboliczne lub toksyczne uszkodzenie narządów. Aktywność enzymów wątrobowych, takich jak aminotransferaza alaninowa (ALT) oraz gamma-glutamylotransferaza (GGT) były znacznie podwyższone, co wskazywało na uszkodzenie wątroby lub trzustki. Przeprowadzony rezonans magnetyczny mózgu zarówno bez kontrastu jak i z kontrastem nie wykazał widocznych zmian patologicznych w obrębie mózgu. Badanie płynu mózgowo-rdzeniowego również nie wykazało odstępstw od normy fizjologicznej, dlatego podjęto decyzję o poszerzenie diagnostyki w kierunku chorób genetycznych oraz inwazji pasożytniczych mogących wywoływać choroby neurologiczne. Przeprowadzone badanie PCR z kału oraz krwi wykazały obecność DNA *Toxoplasma gondii*. Inwazję potwierdzono również badaniami serologicznymi wykazując wysokie miano przeciwciał przeciwko *T. gondii* oraz czterokrotny wzrost miana w sparowanej próbce surowicy co wskazywało na ostrą postać toksoplazmozy.

Po potwierdzeniu diagnozy toksoplazmozy, kot został objęty leczeniem docelowym. Pierwszym lekiem zastosowanym była klindamycyna (Ditrivet 120), która jest jednym z głównych środków stosowanych w leczeniu toksoplazmozy u kotów. Klindamycyna działa na *T. gondii* poprzez blokowanie syntezy białek, co hamuje rozwój pasożyta w organizmach. Lek był podawany przez okres czterech tygodni w dawce 75 mg na dzień, z regularnym monitorowaniem stanu zdrowia kota. W trakcie leczenia dodano probiotyk oraz rozpoczęto stosowanie preparatu stymulującego układ odpornościowy, dzięki czemu drgawki wraz z napięciem w okolicy trzustki całkowicie zniknęły. Po około dwóch miesiącach ponownie zaobserwowano objawy. Ataki padaczki występowały w dużo większej częstotliwości. Stan kota w ciągu tygodnia zmienił się diametralnie. Napady drgawkowe które pierwotnie występowały w odstępach około 24 godzinnych, zaczęły pojawiać się co minutę. Wystąpił silny szczękocisk i kot zaprzestał przyjmowania pokarmów. Doszło do wycieńczenia organizmu i lekarz weterynarii zlecił przetoczenie płynów z elektrolitami w celu wyrównania niedoborów. W celu walki z pierwotniakiem zastosowano Dalacin C (klindamycyna), 75 mg na dzień, by zadziałał bezpośrednio na układ nerwowy, jednak nie przyniosło to oczekiwanego rezultatu w związku z czym po 10/11 dniach podawania leku nastąpiła zmiana leku na środek stosowany między innymi na pierwotniaki z rodziny Plasmodium – Daraprim. W skład tego preparatu wchodzi pirymetamina, organiczny związek chemiczny stosowany w chorobach takich jak: malaria, czerwienica czy toksoplazmoza pozajelitowa u ludzi. Medykament ten stosowany był przez okres

sześciu tygodni, uprzednio przygotowany przez aptekę w proporcjach Daraprim 3,125 mg i Sacc lactis ad 10 mg. Lek podawany był raz dziennie i po około tygodniu była zauważalna duża poprawa stanu zdrowia. Po upływie trzech tygodni nastąpił nawrót choroby i ponownie kot dostawał codziennie 3,125 mg Daraprimu przez okres sześciu tygodni. Zaobserwowana została korelacja między niskim stanem odporności u kota, a nawrotem intensywnych drgawek. Długotrwałe stosowanie ostatniego leku oraz braki w systemie immunologicznym kota mogą przyczynić się do początku leukemii, dlatego też kot jest regularnie monitorowany przy pomocy badań morfologicznych i biochemicznych.

4. Dyskusja

Większość inwazji *T. gondii* u kotów ma przebieg subkliniczny, ale gdy występują objawy kliniczne, są one zwykle poważne i zagrażające życiu. Trudno jest ustalić częstość występowania klinicznej toksoplazmozy, ponieważ diagnoza może zostać pominięta *in vivo*. W fińskim badaniu 3,1% ze 193 kotów poddanych badaniu pośmiertnemu miało toksoplazmozę: wszystkie sześć kotów miało ostry przebieg choroby trwający około tygodnia i były to młode koty w wieku do dwóch lat. Jednakże, koty w każdym wieku mogą zachorować na toksoplazmozę. Kotowate są na ogół bezobjawowe podczas wydalania oocyst toksoplazmozy, chociaż w niektórych przypadkach odnotowano biegunkę. Oocysty *T. gondii* wykryto metodą PCR w 1% z 1088 i 1,2% z 289 próbek kału od kotów z biegunką (Paris i in. 2014; Paul i Stayt 2019). Limfocytarno-plazmocytarne zapalenie jelit było spowodowane toksoplazmozą u dwóch kotów (Peterson i in., 1991). W jednym opisie przypadku podejrzewano, że toksoplazmoza powoduje eozynofilowe włókniejące zapalenie żołądka (McConnell i in. 2007). Biegunkę odnotowano u 4 kotów z kliniczną toksoplazmozą (Bastan i Bas 2018). Objawy kliniczne rozwijają się z powodu stanu zapalnego i martwicy tkanek spowodowanej rozprzestrzenianiem się i wewnątrzkomórkową replikacją tachyzoitów. Zwykle symptomy powstają w wyniku reaktywacji utajonego zakażenia, a nie po nowo nabytym zakażeniu. Jeśli zarażony kot ma obniżoną odporność, bradyzoity w cystach tkankowych replikują się szybko i ponownie rozprzestrzeniają się jako tachyzoity. Kliniczna toksoplazmoza została udokumentowana u kotów zarażonych FIV lub FeLV (Davidson i in. 1993; Pena i in. 2017). Powszechnie stosowane dawki glikokortykoidów nie predysponują do reaktywacji, ale wysokie dawki (np. 10 do 80 mg/kg/dzień prednizolonu) mogą reaktywować utajone zakażenie z potencjalnie śmiertelnymi konsekwencjami (Lo Piccolo i in. 2019). Podawanie cyklosporyny kotom z przeszczepem nerki, chorobą immunologiczną lub chorobą dermatologiczną również wiązało się z objawami klinicznymi (Lo Piccolo i in. 2019). Immunosupresja za pomocą oclacitinibu w celu stłumienia atopowej choroby skóry doprowadziła do śmiertelnej toksoplazmozy (Moore i in. 2022). Immunosupresja wywołana chemioterapią również doprowadziła do toksoplazmozy układowej (Murakami i in. 2018). Chociaż może to dotyczyć każdego narządu, zapalenie płuc jest najczęstszym objawem i może być śmiertelne. W badaniu pośmiertnym płuca mają wyraźny obrzęk, w jednym przypadku stwierdzono masę płucną, która została skutecznie wyleczona (McKenna i in. 2021). Jeden kot, u którego w tomografii komputerowej zdiagnozowano idiopatyczne zwłóknienie płuc, wyzdrowiał po rozpoczęciu leczenia klindamycyną w odpowiedzi na wysokie miano przeciwciał (Stavri i in. 2021). Po płucach do narządów najczęściej atakowanych przez *T. gondii* należą: wątroba, oczy, krezkowe węzły chłonne, mięśnie oraz ośrodkowy układ nerwowy. U kotów z toksoplazmozą występują następujące objawy, które zostały opisane w pojedynczych opisach przypadków: gorączka, depresja, anoreksja, objawy neurologiczne (np. zmiana zachowania, drgawki, polineuropatia), zmiany w zachowaniu, drgawki, ataksja, (polineuropatia), zapalenie błony naczyniowej oka, żółtaczka, kulawizny, przeczulica mięśni, miopatia, duszność, biegunka, utrata masy ciała, zapalenie pęcherzyka żółciowego, neuropatia pojedynczego nerwu czaszkowego i ziarniniak kręgosłupa. Wrzody skórne i guzki przekrwienne były również zgłaszane jako objawy kliniczne toksoplazmozy. Przeciwciała przeciwko toksoplazmozie wykryto u 60 (57%) z 105 kotów z klinicznymi objawami choroby wewnątrzgałkowej: 53 z 60 kotów całkowicie lub częściowo zareagowało na klindamycynę i miejscowy deksametazon tobramycyny (Ali i in. 2021). W serii 22 kotów z toksoplazmozą oczną najczęstszymi objawami okulistycznymi były przednie i tylne zapalenie błony naczyniowej oka, zwichnięcie soczewki, brak odruchu źrenicznego (PLR) oraz zapalenie naczyńówki i siatkówki (Cucoş i in. 2015). Toksoplazmoza

występowała jako ostre zapalenie mięśnia sercowego u trzech kotów: nieprawidłowości kliniczne, elektrokardiograficzne, radiologiczne i echokardiograficzne ustąpiły po leczeniu klindamycyną, a podwyższony poziom troponiny powrócił do normalnych granic (Romito i in. 2022). Chociaż dodatnie przeciwciała przeciwko *T. gondii* były związane z przewlekłą chorobą nerek u ludzi nie stwierdzono takiego związku w pojedynczym badaniu u kotów (Hsu i in. 2011). Wrodzone zakażenie jest zwykle poważniejsze niż zakażenie dorosłego kota. U kociąt zarażonych przezłożyskowo lub laktogennie występują poważniejsze objawy i często umierają one z powodu choroby płuc lub wątroby (Atmaca i in. 2013). Toksoplazmoza została zidentyfikowana jako przyczyna śmierci dwóch 8-tygodniowych kociąt, które wyblakły i zmarły (Crouch i in. 2019). Tworzenie kompleksów immunologicznych i odkładanie się ich w tkankach, a także opóźnione reakcje nadwrażliwości mogą być zaangażowane w rozwój przewlekłych postaci toksoplazmozy. *T. gondii* nie jest usuwana z organizmu w sposób naturalny, czy poprzez leczenie, dlatego też toksoplazmoza może nawracać.

5. Wnioski

Toksoplazmoza układu neurologicznego, choć rzadko diagnozowana u kotów, stanowi istotne wyzwanie diagnostyczne z powodu mało specyficznych objawów. Zmienność kliniczna tej choroby oraz ilość potencjalnych objawów (takich jak napady padaczkowe, zaburzenia neurologiczne, zmiany behawioralne, depresja) sprawiają, że toksoplazmoza może być łatwo mylona z innymi chorobami neurologicznymi. W przypadku kotów z objawami neurologicznymi, zwłaszcza jeśli napady padaczkowe są odporne na leczenie, ważne jest przeprowadzenie diagnostyki różnicowej, która uwzględni toksoplazmozę jako jedną z potencjalnych przyczyn. Wczesna diagnoza oraz odpowiednia terapia przeciwpasożytnicza mogą zdecydowanie poprawić rokowanie i jakość życia kota. W kontekście diagnostyki, techniki takie jak PCR i ELISA wykazują dużą skuteczność w wykrywaniu *T. gondii*, a ich zastosowanie powinno być standardem w przypadku podejrzenia toksoplazmozy u kotów. Z kolei w terapii, leki takie jak klindamycyna i pirymetamina stanowią podstawę leczenia, ale konieczne jest ich długoterminowe monitorowanie, zwłaszcza u kotów z uszkodzeniami wątroby lub trzustki. Długotrwałe stosowanie leków zawierających podane wyżej substancje może prowadzić do uszkodzenia narządów. Ważne jest też, by pilnować stan odporności kota, gdyż w przypadku osłabienia może dojść do ponownych problemów neurologicznych. W przyszłości istotne będzie dalsze badanie skuteczności różnych schematów leczenia oraz opracowanie nowych metod terapeutycznych, które pozwolą na jeszcze skuteczniejszą walkę z toksoplazmozą u kotów. Leczenie przeciw temu pierwotniakowi przy widocznych objawach trwa przez kilka tygodni, z kontrolą stanu zdrowia kota za pomocą regularnych badań klinicznych. Stan Kota poprawił się po kilku dniach, chociaż wymagał dalszego leczenia wspomagającego oraz monitorowania stanu wątroby, trzustki oraz układu odpornościowego. Toksoplazmoza nerwowa jest chorobą trudną do rozpoznania, zwłaszcza u kotów, gdzie objawy neurologiczne mogą być niespecyficzne i łatwo mylone z innymi chorobami. Toksoplazmoza, mimo że jest chorobą stosunkowo powszechną, może stanowić poważne zagrożenie zdrowia zwierząt, zwłaszcza gdy dotyczy układu nerwowego, wątroby czy innych narządów wewnętrznych. Zatem rozwój nowych metod diagnostycznych i terapeutycznych oraz świadomość pozostają kluczowe w walce z tą chorobą. Objawy kliniczne pojawiają się tylko u nielicznych kotów w przypadku obniżenia odporności - w takich sytuacjach może dojść do reaktywacji stadiów torbielowatych. Najczęściej w postaci pozajelitowej obserwowane objawy dotyczą narządów takich jak: mięśnie, płuca, oczy oraz ośrodkowy układ nerwowy.

6. Literatura

- Ali KM, Abu-Seida AM, Abuowarda M (2021): Feline ocular toxoplasmosis: seroprevalence, diagnosis and treatment outcome of 60 clinical cases. *Pol J Vet Sci* 24(1), 51-61. doi: 10.24425/pjvs.2021.136792.
- Atmaca HT, Dincel GC, Macun HC, Terzi OS, Uzunalioglu T, Kalender H, Kul O (2013): A rare case of feline congenital *Toxoplasma gondii* infection: fatal outcome of systemic toxoplasmosis for the mother and its kitten. *Berl Munch Tierarztl Wochenschr* 126(5-6), 216-219.

- Bastan I, Bas B (2018): Clinical and some laboratory findings in cats with toxoplasmosis. *Turkish Journal of Veterinary Research* 2(1), 1-4.
- Crouch EEV, Mittel LD, Southard TL, Cerqueira-Cézar CK, Murata FHA, Kwok OCH, Su C, Dubey JP (2019): Littermate cats rescued from a shelter succumbed to acute, primary toxoplasmosis associated with TOXO DB genotype #4, generally circulating in wildlife. *Parasitol Int* 72,101942. doi: 10.1016/j.parint.2019.101942.
- Cucoş CA, Ionaşcu I, Mocanu J, Militaru M. (2015): Neurological and ocular form of toxoplasmosis in cats. *Scientific Works. Series C. Veterinary Medicine*. Vol. LXI (1) 95-98.
- Davidson MG, Rottman JB, English RV, Lappin MR, Tompkins MB (1993): Feline immunodeficiency virus predisposes cats to acute generalized toxoplasmosis. *Am J Pathol* 143(5),1486-1497.
- Dubey JP, Prowell M (2013): Ante-mortem diagnosis, diarrhea, oocyst shedding, treatment, isolation, and genetic typing of *Toxoplasma gondii* associated with clinical toxoplasmosis in a naturally infected cat. *J Parasitol* 99(1), 158-160. doi: 10.1645/GE-3257.1. Dubey JP, Prowell M (2013).
- Lin DS, Bowman DD, Jacobson RH (1992): Immunological changes in cats with concurrent *Toxoplasma gondii* and feline immunodeficiency virus infections. *J Clin Microbiol* 30(1), 17-24. Doi: 10.1128/jcm.30.1.17-24.1992.
- Lo Piccolo F, Busch K, Palić J, Geisen V, Hartmann K, Unterer S (2019): *Toxoplasma gondii*-associated cholecystitis in a cat receiving immunosuppressive treatment. *Tierarztl Prax Ausg K Kleintiere Heimtiere* 47(6), 453-457. Doi: 10.1055/a-1020-3775.
- McConnell JF, Sparkes AH, Blunden AS, Neath PJ, Sansom J (2007): Eosinophilic fibrosing gastritis and toxoplasmosis in a cat. *J Feline Med Surg* 9(1), 82-88. Doi: 10.1016/j.jfms.2006.11.005.
- McKenna M, Augusto M, Suárez-Bonnet A, Fitzgerald E (2021): Pulmonary mass-like lesion caused by *Toxoplasma gondii* in a domestic shorthair cat. *J Vet Intern Med* 35(3), 1547-1550. Doi: 10.1111/jvim.16111.
- Moore A, Burrows AK, Malik R, Ghubash RM, Last RD, Remaj B (2022): Fatal disseminated toxoplasmosis in a feline immunodeficiency virus-positive cat receiving oclacitinib for feline atopic skin syndrome. *Vet Dermatol* 33(5), 435-439. Doi: 10.1111/vde.13097.
- Murakami M, Mori T, Takashima Y, Nagamune K, Fukumoto J, Kitoh K, Sakai H, Maruo K (2018): A case of pulmonary toxoplasmosis resembling multiple lung metastases of nasal lymphoma in a cat receiving chemotherapy. *J Vet Med Sci* 80(12), 1881-1886. Doi: 10.1292/jvms.18-0340.
- Paris JK, Wills S, Balzer H-J, Shaw DJ, Gunn-Moore DA (2014): Enteropathogen co-infection in UK cats with diarrhoea. *BMC Veterinary Research* 10, 13.
- Paul A, Stayt J (2019): The intestinal microbiome in dogs and cats with diarrhoea as detected by a faecal polymerase chain reaction-based panel in Perth, Western Australia. *Aust Vet J* 97(10),418-421. doi: 10.1111/avj.12867.
- Pena HFJ, Evangelista CM, Casagrande RA, Biezu G, Wisser CS, Ferian PE, Moura AB, Rolim VM, Driemeier D, Oliveira S, Alves BF, Gennari SM, Traverso SD (2017): Fatal toxoplasmosis in an immunosuppressed domestic cat from Brazil caused by *Toxoplasma gondii* clonal type I. *Rev Bras Parasitol Vet* 26(2),177-184. doi: 10.1590/S1984-29612017025.
- Peterson JL, Willard MD, Lees GE, Lappin MR, Dieringer T, Floyd E (1991): Toxoplasmosis in two cats with inflammatory intestinal disease. *J Am Vet Med Assoc* 199(4), 473-476.
- Romito G, Fracassi F, Cipone M (2022): Transient myocardial thickening associated with acute myocardial injury and congestive heart failure in two *Toxoplasma gondii*-positive cats. *JFMS Open Rep* Oct;8(2), 20551169221131266. doi: 10.1177/20551169221131266.
- Stavri A, Masseur I, Reinero CR (2021): Reversibility of clinical and computed tomographic lesions mimicking pulmonary fibrosis in a young cat. *BMC Vet Res* 17(1), 380. doi: 10.1186/s12917-021-03081-8.
- Hartmann et al. in *J Feline Med Surg* 2013: The *Toxoplasma gondii* infection in cats guidelines; 15: 631-637.

Hsu V, Grant DC, Zajac AM, Witonsky SG, Lindsay DS (2011): Prevalence of IgG antibodies to *Encephalitozoon cuniculi* and *Toxoplasma gondii* in cats with and without chronic kidney disease from Virginia. *Vet Parasitol* 176(1), 23-6. doi: 10.1016/j.vetpar.2010.10.022.

8. Obecność psów i kawii domowych na zajęciach - wsparcie czy rozproszenie uwagi?

Presence of dogs and guinea pigs in the classes - a support or a distraction?

Józwiak Patrycja⁽¹⁾, Grzegorzcyk Joanna⁽¹⁾, Ziemiańska Agnieszka⁽²⁾, Janicka Kamila⁽²⁾

⁽¹⁾ Studenckie Koło Naukowe Animaloterapii i Zoopsychologii, Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

⁽²⁾ Instytut Biologicznych Podstaw Produkcji Zwierzęcej, Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Opiekun naukowy: dr inż. Agnieszka Ziemiańska i mgr inż. Kamila Janicka

Patrycja Józwiak: patrycja.jozwiak.up@gmail.com

Słowa kluczowe: Animaloterapia, psy, kawie domowe, studenci

Streszczenie

Animaloterapia polega na terapii z wykorzystaniem zwierząt, aby osiągnąć zamierzony sukces terapeutyczny. Kawie domowe stały się powszechnym gatunkiem, wykorzystywanym do animaloterapii. Interakcja z tymi stworzeniami może mieć pozytywny wpływ na zachowania społeczne pacjentów oraz ich zdolność do nawiązywania kontaktu i komunikacji. Dogoterapia (kynoterapia) jest jedną z najczęstszych terapii, którą możemy zobaczyć m.in. w niektórych placówkach szkolnych, w ośrodkach pomocy społecznej i w wielu innych instytucjach użytku publicznego. Sam kontakt z psem oferuje wiele korzyści, takie jak towarzystwo i zmniejszenie negatywnych emocji, jak i również wspomaganie interakcji społecznych. Celem badania było ustalenie, w jaki sposób studenci reagują na obecność psów i kawii domowych. Badanie ankietowe zostało przeprowadzone podczas zajęć i wykładów na Uniwersytecie Przyrodniczym w Lublinie wśród studentów kierunku Pielęgnacja zwierząt i animaloterapia pierwszego i drugiego roku. Analiza wyników wykazała różnice pomiędzy reakcjami na obecność zwierząt, jednakże zarówno psy jak i kawie domowe znacznie poprawiły samopoczucie studentów, zmniejszając ich stres.

1. Wstęp

Animaloterapia na przestrzeni lat stała się popularną jednostką wspomagającą rozwój, zdrowie i postępy edukacyjne u ludzi. Polega ona na wykorzystaniu zwierząt, w celu osiągnięcia zamierzonego sukcesu terapeutycznego (Magiera i in. 2018). Istotne znaczenie relacji człowieka ze zwierzęciem zostało zauważone już w epoce kamiennej. Początkowo, relacja ta stanowiła o przetrwaniu ówczesnych ludzi, dzięki zagospodarowaniu skór i mięsa pozyskiwanego od zwierząt, jak również wykorzystywaniu ich do pilnowania gospodarstw czy pomocy w codziennych obowiązkach (Magiera i in. 2020). Człowiek znajdował coraz to nowsze sposoby na skuteczne użytkowanie zwierząt do swoich celów m.in. wykorzystywanie tych stworzeń w służbach np. w policji. Niezwykłe umiejętności i wpływ zwierząt różnych gatunków na człowieka sprawił, że zwierzęta zaczęły pełnić jeszcze jedną rolę. W animaloterapii wykorzystuje się wiele gatunków zwierząt, co daje terapeutom więcej możliwości w niesieniu pomocy innym ludziom. Oczywistym wydaje się, że niektóre osoby mogą bać się danego zwierzęcia i nie zechcą z nim współpracować. W takiej sytuacji możemy wprowadzić inne zwierzę, które nie będzie wpływało negatywnie na emocje danego człowieka. Dzięki temu zabiegowi zarówno zwierzę, jak i pacjent czują się komfortowo, a animaloterapia może przebiec pomyślnie. Dogoterapia (inaczej kynoterapia) polega na wykorzystywaniu psów w terapii. Jest jedną z najbardziej popularnych form zajęć, które możemy zobaczyć m.in. w niektórych placówkach szkolnych, w ośrodkach pomocy społecznej oraz w innych instytucjach użytku publicznego (Magiera i in. 2018). W obecności psa dzieci niepełnosprawne uczą się niezależności i samodzielności. Wyjątkowość czworonoga polega na niesieniu pomocy i bliskości przebywania z chorymi. Niewątpliwą zaletą kynoterapii jest możliwość jej prowadzenia w różnych miejscach, np. w domu, szpitalu, parku, ośrodku rehabilitacyjnym, na łące, placu zabaw, co stanowi

doskonale urozmaicenie rehabilitacji (Bednarczyk 2016). Sam kontakt z psem oferuje wiele korzyści, takie jak towarzystwo, zmniejszenie negatywnych emocji, jak również wspomaganie interakcji społecznych. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że nie wszyscy pacjenci będą dobrze reagować na obecność psa. Zwierzę to może wywoływać u nich strach o różnym podłożu. Dlatego coraz częściej wykorzystuje się małe zwierzęta, np. kawię domową, które są powszechnym gatunkiem, wykorzystywanym w różnych interakcjach wspomaganych udziałem zwierząt (Gut i in. 2018). Interakcja z tymi stworzeniami może mieć pozytywny wpływ na zachowania społeczne pacjentów oraz ich zdolność do nawiązywania kontaktu i komunikacji. Są one zwierzętami towarzyskimi i ciekawskimi, ponadto są stosunkowo łatwe w utrzymaniu i obsłudze, co czyni je odpowiednimi kandydatami do terapii z pacjentami (Wirth i in. 2020). Ze względu na swą łagodną naturę i małe rozmiary, kawię domową są odpowiednie dla dzieci w wieku szkolnym lub dla dzieci z niepełnosprawnością. Obecność kawi domowej może skutecznie zwiększyć częstotliwość komunikacji społecznej u dzieci (Talarovičová i in. 2010). Wykorzystanie kawi domowych pozwala zaplanować, ćwiczenia, które mogą być niemożliwe, bądź bardzo trudne do wykonania dla psa. Kawi domowa może leżeć na rękach bądź kolanach u praktycznie każdej osoby, nawet u małego dziecka. Można zbudować wspólnie wybieg, przez co angażujemy czynnie do pracy osoby, co będzie wpływać na poprawę motoryki małej u osób z takimi zaburzeniami. Odpowiednio przygotowana do pracy kawi jest spokojna i nie wykonuje gwałtownych ruchów, co dla osób reagujących strachem na obecność dużych zwierząt jest niebywałą zaletą. Należy również brać pod uwagę, czy nasz pacjent czuje się dobrze przy kawi domowej i czy nie wykazuje żadnych oznak niepokoju bądź lęku. Bardzo ważne jest dobranie odpowiedniego zwierzęcia do danej osoby. Nie zapominajmy także o dobrostanie tych gryzoni. Jeżeli chcemy, aby terapia z udziałem zwierząt przynosiła założone cele, potrzebujemy współpracującego i spokojnego osobnika (Gut i in. 2018).

Celem przeprowadzonego badania pilotażowego było określenie, w jaki sposób obecność kawi domowej oraz psa wpływa na koncentrację i samopoczucie studentów podczas zajęć. Założyliśmy, że samopoczucie studentów może się różnić w zależności od tego, jakie zwierzęta były obecne na zajęciach. Jednak w obu przypadkach powinno być pozytywne. Ponadto przewidywaliśmy, że zarówno obecność psa, jak i kawi wpłynie pozytywnie na koncentrację uczestników zajęć.

2. Materiał i metody

Badaniem ankietowym objęto 53 studentów pierwszego i drugiego roku kierunku Pielęgnacja zwierząt i animaloterapia na Uniwersytecie Przyrodniczym w Lublinie, podczas ćwiczeń i wykładów według programu studiów. Studenci wspomnianego kierunku mają największą styczność zarówno z kawiami domowymi, jak i z psami, dzięki czemu potrafia obchodzić się prawidłowo z tymi zwierzętami. Ponadto, mieli wcześniejszy kontakt z wykorzystanymi zwierzętami, co powinno umożliwić dokładniejszą ocenę wpływu obecności tych zwierząt. Zwierzęta były wykorzystywane na różnych zajęciach, nigdy razem. Podczas zajęć wykorzystano dwie kawi domowe: samiec rasy rozetka - Nostradamus (8 miesięcy) oraz samiec rasy gładkowłosej - Leon (ok. 3 lata). Obie kawi mają łagodne usposobienie i nie wykazują gwałtownej reakcji w interakcji z człowiekiem. Posiadają doświadczenie w kontakcie z ludźmi, ponieważ są wykorzystywane do zajęć zarówno z udziałem dzieci, jak i z osobami dorosłymi, czy w wieku późnej starości. Są przyzwyczajone do bezpośredniego kontaktu fizycznego. Ponadto wykorzystywano dwa psy: nierasowa suczka - Zoja (13 lat) oraz suczka rasy mały wyżeł munsterlandzki - Abra (5 miesięcy).

- Przebieg zajęć studentów pierwszego roku kształcenia: u studentów z pierwszego roku dwie kawi domowe leżały na kolanach dwóch osób. Były one głaskane i czesane specjalną szczotką. Oba samce nie wykazywały oznak stresu. Były zrelaksowane, tak samo, jak studentki opiekujące się nimi i dbające o ich bezpieczeństwo. Zajęcia z psami polegały na nauczaniu ich targetowania (nauczanie dotykania konkretnego punktu, konkretną częścią ciała, a później podążania za nim/stania na nim). Studenci mieli wskaźnik, na końcu którego znajdowała się piłeczka. Zoja i Abra miały za zadanie dotknąć nosem tej piłki, aby dostać nagrodę - smakołyk. Podczas zajęć nie odnotowano stresu u zwierząt ani u studentów.

- Przebieg zajęć studentów drugiego roku kształcenia: studenci drugiego roku mieli praktyczne zajęcia z wykorzystaniem kawii domowych. Polegały one na pielęgnacji tych zwierząt m. in. czesanie, karmienie, przygotowywanie wybiegu. Dodatkowo studenci mieli za zadanie obserwację zachowania u tych zwierząt. Podczas zajęć, na których były obecne psy, miały zapewnioną swobodę ruchu, mogąc chodzić po całej sali i być głaskane przez kogo tylko chciały. W każdej chwili zwierzęta mogły się wycofać i odpocząć.

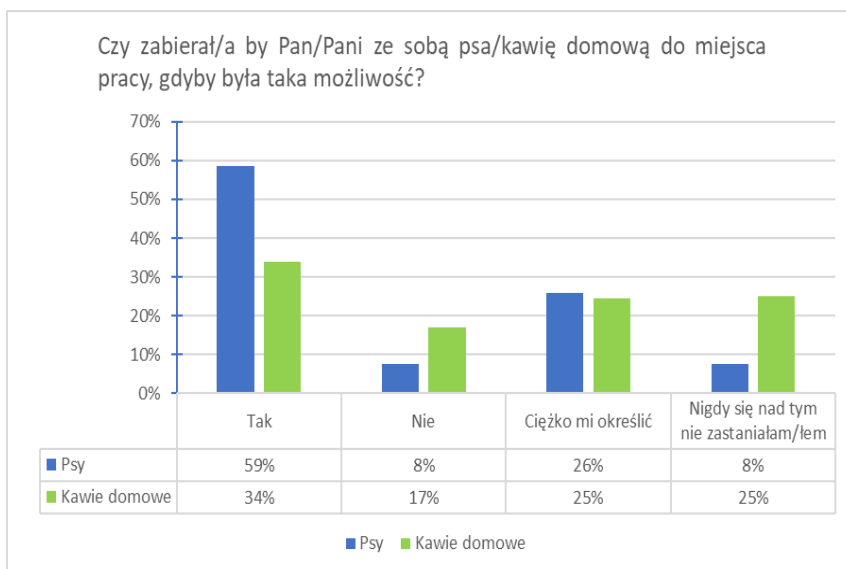
Badanie ankietowe: Po przeprowadzonych zajęciach, drogą elektroniczną zostały udostępnione dwie ankiety (jedna o kawiach domowych i druga o psach), które pozwoliły na ocenę zajęć przy obecności zwierząt oraz odczucia towarzyszące studentom. Pytania zawarte w ankietach dla obu gatunków były takie same i zamieszczone zostały w tabeli (Tab.1).

Tab. 1. Pytania umieszczone w ankietach przeznaczonych dla studentów dotyczące psów i kawii domowych.

Pytania zawarte w ankiecie:
1. Czy ma Pan/Pani do czynienia z psem/kawią domową na co dzień?
2. Czy posiada Pan/Pani kawię domową/psa? W swoim domu rodzinnym, bądź aktualnym miejscu zamieszkania?
3. Czy posiada Pan/Pani doświadczenie zawodowe związane z kawią domową/psem?
4. Jakie ma Pan/Pani podejście do kawii domowej/psa?
5. Jak się Pan/Pani zachowuje podczas pracy z kawią domową/psem?
6. Czy chciałaby/łby Pani/Pan pracować z kawią domową/psem? Na ten moment, bądź w przyszłości?
7. W jaki sposób reaguje Pan/Pani na kontakt fizyczny (np. głaskanie) z kawią domową/psem?
8. Czy miał/a Pan/Pani złe doświadczenia z kawią domową/psem? (np. pogryzienie, agresja zwierzęcia, widok walki tych zwierząt, itp.)
9. Czy zabierał/a by Pan/Pani ze sobą kawię domową/psa do miejsca pracy, gdyby była taka możliwość?
10. W skali od 1 do 5 jak się podobały Pani/Panu dzisiejsze zajęcia z obecnością kawii domowej? (1- nie podobały mi się, 5- bardzo mi się podobały)
11. W jaki sposób wpływała na Pana/Pani obecność kawii domowej/psa podczas zajęć? Jakże miał/a Pan/Pani odczucia?
12. Czy chciałaby/łby Pani/Pan mieć więcej zajęć w obecności kawii domowej/psa? Nawet, aby tylko tam była i nam towarzyszyła podczas zajęć?

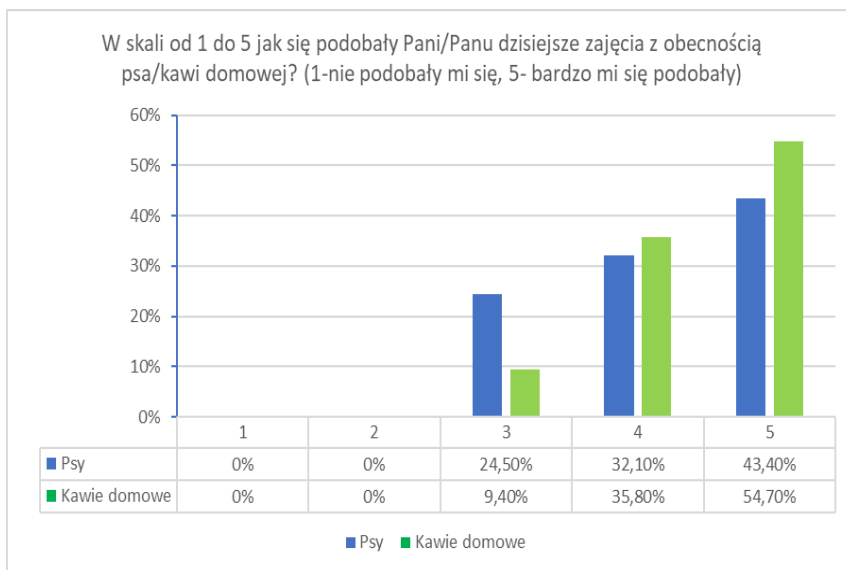
3. Wyniki

Analiza ankiet wykazała różnice pomiędzy reakcjami na obecność zwierząt. Uzyskane wyniki wskazują, że studenci są częściej rozproszeni (18,9%) w obecności psa. W przypadku kawii domowych rozproszenie było mniejsze (7,5%). Ankiety wykazały, że prawie połowa ankietowanych (47,2%) ma do czynienia z psem na co dzień, a z kolei tylko 17% z kawią domową. Taką rozbieżność można zauważyć także przy tym, czy dana osoba posiada poszczególne zwierzę. 77,4% studentów ma w swoim domu psa, podczas gdy kawię domową posiada jedynie 20,8% osób. U osób mających doświadczenie zawodowe wyniki różnią się nieznacznie pomiędzy psami (45,3%) a kawiami domowymi (49,1%). Studenci mieli pozytywne podejście do zwierząt, w obu przypadkach powyżej 85%, pozostali odnoszą się do zwierząt neutralnie. W przypadku zachowania się w stosunku do zwierząt osoby wybrały postawę spokojną (85%). Ciekawym pytaniem było to czy studenci chcieliby na ten moment bądź w przyszłości pracować z tymi stworzeniami. W przypadku psa pozytywne odpowiedzi wykazało 60,4% osób, a u kawii domowej 45,3%. Przy pytaniu o to, w jaki sposób studenci reagują na kontakt fizyczny z tymi zwierzętami, nie odnotowano lęklivosti ani agresji. Natomiast wykazano wiele pozytywnych odczuć, takich jak: reagowanie z zaciekawieniem, podekscytowaniem, uśmiechem, miłością, zachwytem i rozbawieniem. W przypadku pytania o to, czy studenci mieli złe doświadczenie z danym zwierzęciem (m. in. ugryzienie, agresja zwierzęcia, widok walki tych zwierząt, osoba bliska została pogryziona, itp.) widać było spore różnice. 45,3% osób odpowiedziało twierdząco przy psie, gdzie przy kawi domowej było jedynie 1,9% z wytłumaczeniem dlaczego (raz doszło do walki przy łączeniu tych zwierząt). Pytanie, w którym zapytano studentów, czy zabieraliby zwierzęta do miejsca pracy, uzyskano następujące odpowiedzi (Rys.1). Przy kawi domowej 34% osób dała odpowiedź twierdzącą, 17% zaznaczyło odpowiedź „nie”, 24,5% osobom trudno było określić, a 24,5% osób nigdy się nad tym nie zastanawiało. U psów wyniki wyszły kolejno: 58,5%; 7,5%; 26,4%; 7,5%.



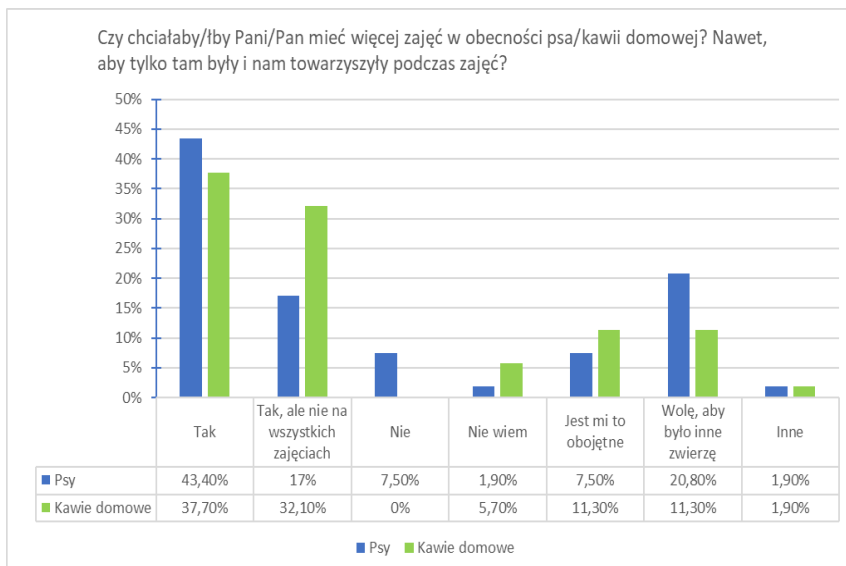
Rys. 1. Ukazanie różnic między stosunkiem studentów do kawii domowych a psa w przypadku zabierania ich do swojego miejsca pracy.

Ze względu na dużą ilość pytań, wykresy zostały podane dla wybranych wyników. W skali od 1 do 5 zapytano o zajęcia z obecnością danych zwierząt (1 - nie podobały się, 5 - bardzo się podobały). Dane przedstawiono również na wykresie (Rys.2). W przypadku psów 43,4% dało ocenę 5, 32,1% dało ocenę 4, a 24,5% zaznaczyło ocenę 3. U kawii domowych 54,7% studentów dało ocenę 5; 35,8% dało 4; a 9,4% dało 3.



Rys. 2. „Skala zadowolenia” zadowolenia z zajęć w obecności kawii domowej oraz psa.

Na samym końcu zapytano studentów czy chcieliby mieć więcej zajęć w obecności psa, nawet jeśli tylko by im towarzyszył podczas zajęć. Dane podano również na wykresie (Rys.3). 43,4% osób odpowiedziało twierdząco, 20,8% osób preferuje inne zwierzę, 17% zaznaczyło odpowiedź - „tak, ale nie na wszystkich zajęciach”. Były też inne odpowiedzi, które najmniej zaznaczali studenci, m.in. odpowiedź - „nie”, „nie wiem”, „jest mi to obojętne”, „inne”. W przypadku kawii domowych dano kolejno: 37,7%; 32,10% (również tyle samo wynosiła odpowiedź - „jest mi to obojętne”); 11,30%; 11,30%; 1,90%.



Rys. 3. Wyniki odpowiedzi na pytanie „Czy chciałaby/tyby Pan/Pani mieć więcej zajęć w obecności psa/kawii? Nawet, aby tylko tam były i nam towarzyszyły podczas zajęć?”

4. Dyskusja

Obecność zwierząt ma kojący i uspokajający wpływ na człowieka. Interakcje pomiędzy człowiekiem a zwierzęciem mogą ułatwić zaangażowanie się w aktywność fizyczną. Sporty

kynologiczne obejmują różne aktywności takie jak: tropienie, próby polowe, posłuszeństwo, agility i wiele innych, w których człowiek wraz z psem wspólnie uczestniczą w rekreacji lub rywalizacji, wzmacniając między sobą więź. Ważny jest tu aspekt codziennej integracji ze swoim pupilem, który daje wiele korzyści, takich jak: budowanie więzi i zaufania, motywacja do wspólnej pracy czy sama możliwość przebywania na świeżym powietrzu (Farrell i in. 2015). Nawet same spacerują dają wiele korzyści. Skutkują one wyższą aktywnością fizyczną, która prowadzi do lepszej jakości snu, a tym samym poprawia dobre samopoczucie, naprowadzając ludzi do prowadzenia zdrowszego trybu życia. Dużą zaletą jest również poprawa funkcjonowania układu odpornościowego (Schwarz Müller-Erber i in. 2020). Nie można też zapomnieć o współzawodnictwie w psich sportach, które pozwalają uczestnikom na sprawdzenie swoich umiejętności i zaangażowania się do większej aktywności fizycznej, poprawiając swoje zdrowie psychiczne jak i fizyczne. Samo uczestnictwo w zawodach sprawiało ludziom przyjemność i satysfakcję, jak i poznanie nowych osób, z którymi mogą dzielić swoją pasję (Farrell i in. 2015). Z podobnych przyczyn reprezentacja Stanów Zjednoczonych zdecydowała się na wsparcie emocjonalne od psów podczas prób do Igrzysk Olimpijskich w Paryżu 2024 roku, by zapobiec pojawianiu się ataków paniki i zmniejszenia ekstremalnego stresu. Głównym liderem stał się Beacon, czteroletni golden retriever, który niezwykle przysłużył się sportowcom, dodając im otuchy i wsparcia. Beacon jest na tyle dobry w swojej pracy, że zdaniem jednej z uczestniczek zasłużył on sobie na miano "dyrektora ds. szczęścia". W tym przypadku rozproszenie przez psa działało pozytywnie, ponieważ pozwalało ono sportowcom chwilowo zapomnieć o dużym stresie związanym z zawodami. Popularnym sportem stała się również jazda konna, która nie tylko znacznie poprawia sprawność fizyczną (m.in. wzmocnienie mięśni), ale też ma duży wpływ na zdrowie psychiczne zarówno u dzieci, jak i u osób starszych, poprawiając ich samopoczucie (Schwarz Müller-Erber i in. 2020). Dlatego też tak wiele osób decyduje się na jazdę konną. Mają oni szansę na przebywanie z końmi i dzielenie się z nimi swoimi emocjami np. podczas zawodów. Sportowcy mają tę świadomość, że podczas rywalizacji nie są oni sami, ponieważ mają przy sobie swojego partnera. Budują oni więź ze swymi kopytnymi przyjaciółmi i wzajemnie dają sobie wsparcie. Burgon (2003) wykazała, że jazda konna to nie tylko zwiększenie swojej sprawności fizycznej i poprawienie swoich umiejętności jeździeckich, ale również występuje tu budowanie pewności siebie, poczucia własnej wartości i wzmocnienie interakcji społecznych poprzez poznawanie nowych osób, z którymi dzielimy swoją pasję, którą jest jazda konna. Coraz częściej możemy zauważyć gryzonie wykorzystywane w animaloterapii, a w szczególności widzimy duży udział kawii domowych. Kawie domowe zostały udomowione przez Indian i z początku stanowiły one źródło pożywienia i ofiary dla bogów Inków. Dopiero Holenderzy wprowadzili te zwierzęta do Europy w XVI wieku, gdzie były hodowane przez hodowców. Z czasem kawie domowe wykorzystywano do badań laboratoryjnych m. in. przez ich łagodny temperament, niskie koszty utrzymania i łatwą dostępność do nich (Harkness i in. 2002). Stosunkowo niedawno zaczęto wprowadzać je do animaloterapii. Kawie domowe na przykład są wprowadzane do terapii zajęciowej w neurorehabilitacji, gdzie pacjenci trenują swoje umiejętności motoryczne i poznawcze poprzez planowanie, czym karmić kawie domowe; mogą kroić warzywa i ręcznie karmić zwierzęta lub mogą sprzątać i aranżować środowisko, w którym żyją kawie m. in. budowa wybiegu (Wirth i in. 2020). Ze względu na swą łagodną naturę i małe rozmiary kawie domowe są odpowiednie dla dzieci w wieku szkolnym lub dla dzieci z niepełnosprawnością, które przykładowo mogłyby się bać zwierząt o większych rozmiarach ciała. Dodatkowo obecność kawii domowej może skutecznie zwiększyć częstotliwość komunikacji społecznej u dzieci poprzez wymianę swoich spostrzeżeń z innymi rówieśnikami, którzy doświadczali tego samego, na przykład trzymanie zwierzęcia na rękach (Talarovičová i in. 2010). Na podstawie przeprowadzonego badania można zauważyć, że kawie domowe były pozytywnie odbierane przez studentów. W swoich odpowiedziach podkreślali, że obecność zwierząt działała na nich uspokajająco i większość z nich zgadzała się na kolejne zajęcia w ich towarzystwie. Prawdopodobnie jest to spowodowane niskim odczytnikiem osób, które są rozkojarzone przez ich obecność. Jak wskazuje Magiera i in. (2020) udowodniono, że wprowadzenie kawii domowej w środowisko nauczania dzieci wpłynęło na rozwinięcie ich umiejętności społecznych i interpersonalnych, zwiększyło chęć komunikacji oraz zmniejszyło problemy behawioralne niektórych uczniów z grupy, w której dzieci miały możliwość kontaktu z tym

zwierzęciem. Wyniki sugerują, iż samo wprowadzenie zwierząt w środowisko, gdzie dzieci się uczą, oddziałuje na nie pozytywnie. Autorka podkreśla, że kawie domowe są w stanie zredukować stres oraz poprawić środowisko, w którym uczą się ludzie. Dlatego studenci reagowali spokojem i bez obaw na kontakt fizyczny, zapewne ze względu na dobre doświadczenia. Natomiast zdekonzentrowanie wywołane w przypadku psów było większe niż u kawii domowych, ale również dużo osób zaznaczyło, że obecność zwierzęcia działa na nich uspokajająco bądź sprawiała im przyjemność. Również zauważono, że wiele studentów chciałoby mieć zajęcia z psami, nawet aby im tylko towarzyszyły. W przypadku zdekonzentrowania może to być spowodowane w jaki sposób postrzegamy psy. Często można się spotkać z opinią, że czworonogi są traktowane jak członek rodziny, a nawet małe dzieci. W badaniu przeprowadzonym przez Nagasawa i in. (2015) wyniki sugerują, że interakcje między człowiekiem, a psem wywołują ten sam rodzaj oksytocynowej pętli dodatniego sprzężenia zwrotnego, jaki obserwuje się między matkami a ich niemowlętami. Dodatkowo są podobne do nich społecznie - poznawczo i w zadaniach komunikacji opartej na współpracy, która jest niezależna od umiejętności postrzegania świata. Dlatego można spekulować, że ludzie w obecności psa nieświadomie mają poczucie sprawdzania co robią w danym momencie przez pozytywne emocje, które w nich wywołują. Tak jak rodzice, którzy pomimo wykonywania (ważnej) czynności, mają swoje pociechy na oku. Oprócz tego psy częściej są bardziej hałaśliwe i ruchliwe w porównaniu do kawii domowych co może być również czynnikiem rozpraszającym uwagę. Według Nilsson i in. (2020) psy odegrały ważną rolę dla dzieci, które przebywały w szpitalu. Ból spowodowany chorobą lub leczenie znacznie pogorszyło samopoczucie dzieci, w tym również pojawiła się nuda i ciągła rutyna. Możliwość spotkania z psem przyniosła im radość i pozytywne odczucia. Pies był posłuszny i wykonywał różne sztuczki, o które poprosiły go dzieci pod nadzorem opiekuna zwierzęcia. Dzieci lubiły głaskać zwierzę i się z nim bawić. W tych chwilach ból u dzieci zmniejszał się, ponieważ całą uwagę skupiały na psie, nie myśląc o niczym innym. Po interakcji ze zwierzęciem dzieci czuły się spokojniejsze i szczęśliwsze, jak i też zmniejszył się u nich stres. Dlatego również studenci mogli poczuć się dobrze przy psach i cieszyć się ich obecnością, co mogło wpłynąć na lekkie rozkojarzenie podczas zajęć. Pomimo tego większość studentów było szczęśliwych, mogąc obserwować bądź bawić się z psami.

5. Wnioski

Reasumując, zarówno psy jak i kawie domowe znacznie poprawiły samopoczucie studentów. Warto zauważyć, że część osób podchodziła do ich towarzystwa neutralnie i z opanowaniem pracowały z nimi albo zajmowały się tematyką prowadzonych zajęć. Pomimo rozkojarzenia przez psy nie wpłynęło to negatywnie na osoby, które również chciałyby mieć z nimi niektóre zajęcia, a nawet pracować w przyszłości. Oba gatunki zwierząt dobrze się spisały, przez co pokazały, że animaloterapia jest potrzebna do pomocy w zwalczaniu nadmiernego stresu i znacznej poprawy samopoczucia, jak i zwiększenia zamierzonych efektów terapeutycznych. Tylko sama obecność kawii domowej czy psa bez interakcji np. dotykowej potrafi już poprawić proces nauki (umilić czas pracy) czy też zredukować poziom stresu nagromadzony przy ambicji czy presji. To pokazuje, jak ważne są zwierzęta pracujące z nami.

6. Literatura

- Burgen H (2003) Case studies of adults receiving horse-riding therapy. *Anthrozoös* 16(3): 263-276.
- Farrell JJM, Hope AE, Hulstein R et al. (2015) Dog-sport competitors: What motivates people to participate with their dogs in sporting events? *Anthrozoös* 28(1): 61-71.
- Gut W, Crump L, Zinsstag J et al. (2018) The effect of human interaction on guinea pig behavior in animal-assisted therapy. *Journal of Veterinary Behavior* 25: 56-64.
- Goodwin D (2007) Horse behaviour: evolution, domestication and feralisation. In: *The welfare of horses*. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 1-18.
- Harkness JE, Murray KA, Wagner JE (2002) Biology and diseases of guinea pigs. *Laboratory Animal Medicine* 203.

- Lindström Nilsson M, Funkquist EL, Edner A et al. (2020) Children report positive experiences of animal-assisted therapy in paediatric hospital care. *Acta Paediatrica* 109(5): 1049-1056.
- Magiera AM, Penar W, Kłoczek C (2020) Możliwości wykorzystania różnych gatunków zwierząt w celach terapeutycznych na przykładzie konia, psa oraz kawii domowej. *Med Og Nauk Zdr* 26(2): 124-128.
- Magiera A, Kłoczek C, Penar W (2018) Animaloterapia jako współczesne narzędzie poprawy zdrowia człowieka. *Sztuka Leczenia* 2: 85-90.
- Bednarczyk, M. (2016). Dogoterapia jako forma rehabilitacji osób niepełnosprawnych. *Student Niepełnosprawny. Szkice i Rozprawy*, 16(9), 167-178.
- Perkins J, Bartlett H, Travers C et al. (2008) Dog-assisted therapy for older people with dementia: A review. *Australasian Journal on Ageing* 27(4): 177-182.
- Schwarz Müller-Erber G, Stummer H, Maier M et al. (2020) Nature relatedness of recreational horseback riders and its association with mood and wellbeing. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17(11): 4136.
- Nagasawa M, Mitsui S, En S et al. (2015) Oxytocin-gaze positive loop and the coevolution of human-dog bonds. *Science* 348(6232): 333–336. DOI: 10.1126/science.1261022
- Talarovičová A, Olexová L, Kršková L (2010) Guinea pigs—The “small great” therapist for autistic children, or: Do guinea pigs have positive effects on autistic child social behavior? *Society & Animals* 18(2): 139-151.
- Van Bommel L, Johnson CN (2014) Where do livestock guardian dogs go? Movement patterns of free-ranging Maremma sheepdogs. *PLoS One* 9(10): e111444.
- Wirth S, Gebhardt-Henrich SG, Riemer S et al. (2020) The influence of human interaction on guinea pigs: Behavioral and thermographic changes during animal-assisted therapy. *Physiology & Behavior* 225: 113076.

9. Najczęstsze choroby kawii domowych i koszatniczek: diagnostyka, profilaktyka i leczenie

The most common guinea pig and octodon degus diseases in pets: diagnosis, prevention and treatment

Jóźwiak Patrycja ⁽¹⁾, Grzegorzcyk Joanna ⁽¹⁾, Janicka Kamila ⁽²⁾

⁽¹⁾ Studenckie Koło Naukowe Animaloterapii i Zoopsychologii, Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

⁽²⁾ Instytut Biologicznych Podstaw Produkcji Zwierzęcej, Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Opiekun naukowy: mgr inż. Kamila Janicka

Patrycja Jóźwiak: patrycja.jozwiak.up@gmail.com

Słowa kluczowe: gryzonie, choroby gryzoni, opieka

Streszczenie

Gryzonie to różnorodna grupa ssaków, która obejmuje zarówno szkodniki, jak i zwierzęta domowe. Kawie domowe to łagodne, społeczne roślinożerne zwierzęta wymagające diety bogatej w witaminę C, której nie potrafią wytwarzać. Koszatniczki są zwierzętami dziennymi o dużych potrzebach żywieniowych, ponieważ są one podatne na choroby metaboliczne, takie jak cukrzyca. U obu gatunków zęby rosną przez całe życie, a co za tym idzie potrzebują diety bogatej w błonnik. Właściwe warunki hodowlane i dieta są kluczowe dla zachowania ich zdrowia. Opieka nad gryzoniami wymaga dobrej znajomości ich etogramu gatunkowego oraz biologii, aby uniknąć problemów zdrowotnych. Jako, że kawie oraz koszatniczki bardzo dobrze maskują objawy chorobowe, wykrycie choroby jest trudne. Takie zachowanie jest elementem ich strategii przetrwania, ponieważ słabe osobniki są wyrzucane ze swoich grup społecznych, przez co stają się łatwym celem dla drapieżników. Właściciele i lekarze weterynarii powinni zwracać uwagę na wszelkie objawy choroby, takie jak trudności w jedzeniu lub spadek masy ciała, ponieważ czasem tylko takie objawy mogą być widoczne. Największą rolę w opiece zdrowotnej odgrywają opiekunowie gryzoni, to oni powinni bacznie obserwować swoich pupili, aby na czas móc wykryć początki danej choroby i móc im zaradzić.

1. Wstęp

Gryzonie stanowią jedną z najbardziej różnorodnych i licznych grup ssaków. Najczęściej kojarzone są z myszami i szczurami, ale ta grupa jest znacznie bardziej zróżnicowana i obejmuje takie gatunki jak m.in. bobry, kawie domowe czy świstaki, które zamieszkują niemal wszystkie kontynenty, z wyjątkiem Antarktydy. Ich zdolność adaptacji do różnych środowisk, od pustyń po arktyczną tundrę, sprawia, że gryzonie potrafią przetrwać w niemal każdym miejscu. Relacja gryzoni z człowiekiem jest bardziej złożona i skomplikowana. Zwierzęta te przyjmują zarówno rolę szkodników, których należy się pozbyć, jak i wartościowych towarzyszy, którzy sprawiają radość swoim opiekunom (Kay i Hoekstra 2008). Gryzonie, takie jak kawie domowe (*Cavia porcellus*) i koszatniczki (*Octodon degus*), należą do grupy cieszącej się dość dużą popularnością, która sprawiła, że zwierzęta te zajmują szczególne miejsce jako zwierzęta domowe.

Kawie domowe (*Cavia porcellus*), powszechnie znane jako świnki morskie (błędna terminologia) zostały udomowione przez ludy zamieszkujące Amerykę Południową. W starożytnych Andach były przede wszystkim źródłem pożywienia dla ludzi, a także pełniły ważną rolę w rytuałach religijnych (Quesenberry i in. 2022). Do Europy zostały sprowadzone w XVI wieku, gdzie szybko zdobyły popularność jako zwierzęta domowe. Proces udomowienia znacząco wpłynął na ich zachowanie, czyniąc je bardziej łagodnymi i łatwymi w hodowli (Powell i in. 2020). Warto pamiętać, że kawie domowe są zwierzętami stadnymi, które żyją w grupach, a więc nie można utrzymywać ich pojedynczo. Rzadko wykazują zachowania agresywne (Witkowska i in. 2017). Kawie domowe

charakteryzują się zwartą, krępą budową ciała, krótkimi kończynami oraz zaokrąglonymi, pozbawionymi owłosienia małżowinami usznymi. Nie posiadają ogona, co jest jedną z ich charakterystycznych cech. Gryzonie te są roślinożerne i wymagają stałego dostępu do wysokiej jakości siana, które jest podstawą ich diety. Siano pomaga w ścieraniu zębów, aby nie dochodziło do ich przerostów, ponieważ u tych zwierząt zęby rosną przez całe życie. Ze względu na brak zdolności do syntezy witaminy C w organizmie, kawie domowe muszą otrzymywać ją w diecie. Niedobór tej witaminy może prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych, takich jak skorbut (Quesenberry i in. 2022).

Koszatniczki (*Octodon degus*), należące do rzędu gryzoni i rodziny koszatniczkowatych, są blisko spokrewnione z kawiami domowymi i szynszylami. W środowisku naturalnym zamieszkują półpustynne tereny zachodnich zboczy Andów w północno-centralnym Chile. Prowadzą one życie w małych grupach rodzinnych, zazwyczaj składających się z 2-5 samic i 1-2 samców, które wspólnie zajmują terytorium żerowania oraz rozbudowany system podziemnych nor. Koszatniczki są przede wszystkim zwierzętami dziennymi, co odróżnia je od wielu innych gryzoni, które zazwyczaj prowadzą nocny tryb życia (Quesenberry i in. 2022). Koszatniczki to zwierzęta o dość dużych wymaganiach żywieniowych, których przestrzeganie jest kluczowe dla ich zdrowia i dobrostanu. Zwierzęta te są podatne na wystąpienie otyłości oraz chorób związanych z nadprodukcją insuliny, np. cukrzycy. Niewłaściwa dieta może prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych, takich jak katarakta (zaćma) czy uszkodzenie nerek. W szczególności należy unikać podawania im świeżych korzeni warzyw i owoców, które zawierają duże ilości cukrów i węglowodanów, co może negatywnie wpłynąć na ich zdrowie (Lee 2004). Koszatniczki z natury są ciekawskie i odważne, co pomaga im w nawiązywaniu relacji zarówno z innymi osobnikami, jak i ze swoim opiekunem. Posiadają rozbudowany repertuar wokalny, w tym sygnały alarmowe, które pełnią kluczową rolę w ostrzeganiu grupy przed zagrożeniami i podtrzymywaniu kontaktów społecznych (Vermeulen-Slik 2011).

Wyzwania związane z utrzymywaniem kawii domowych i koszatniczek mogą niekiedy sprawić trudności dla ich opiekunów i hodowców. Dlatego ważne jest zapoznanie się z ich etogramem gatunkowym oraz biologią, aby jak najlepiej się nimi zaopiekować i zadbać o ich dobrostan.

2. Opis zagadnienia

Leczenie gryzonii jako zwierząt domowych jest stosunkowo nowe i może sprawiać lekarzom weterynarii, jak i ich właścicielom pewne trudności w rozpoznawaniu objawów chorób i radzeniu sobie z nimi. Jest to spowodowane tym, że przez bardzo długi czas gryzonie były postrzegane jako szkodniki. Wielu lekarzy weterynarii może nie znać dokładnego etogramu danego gryzonia, co znacznie może utrudnić odpowiednie rozpoznanie podczas rutynowej wizyty. Dlatego dokładne poznanie zwierzęcia i zrozumienie ich biologii jest niezwykle ważne, aby odpowiednio pomóc zwierzęciu (Donnelly 2009).

Aby zwiększyć szanse na uniknięcie chorób, ważne jest zadbanie o warunki środowiska, w którym żyje nasz gryzoń. Bezpośrednie środowisko fizyczne klatki lub wybiegu otaczającego zwierzęcia może znacznie różnić się od środowiska w otaczającym go pomieszczeniu. Temperatura, wilgotność oraz stężenie gazów i cząstek stałych są często wyższe w klatce zwierzęcia. Te warunki mikrośrodowiskowe mogą zmieniać procesy metaboliczne i fizjologiczne, które predysponują gryzonie do chorób. Za mikrośrodowisko uważa się samą klatkę, karmniki i butelki z wodą, sprzęt do wzbogacania środowiska oraz złożoność klatki, np. platformy (Brown i Donnelly 2011). Warto wspomnieć również o odpowiedniej suplementacji. Kawie domowe nie wytwarzają witaminy C w swoich organizmach, dlatego witamina C jest niezbędnym składnikiem odżywczym w ich diecie, który należy suplementować. Niedobór witaminy C predysponuje kawię domową do problemów skórnych i sprawia, że organizm jest bardziej podatny na inne choroby. Objawy niedoboru witaminy C obejmują m. in. szorstkie futerko czy zmniejszony apetyt. Ponieważ króliki i inne gryzonie mogą wytwarzać własną witaminę C, nie jest ona dodawana do ich granulowanej paszy, a co za tym idzie diety królików i innych gryzoni nie są odpowiednie dla kawii domowych. Wiele chorób jest wynikiem złej lub nieodpowiedniej diety (Brown i Donnelly 2011). Dlatego przy kupowaniu karmy dla nich należy dokładnie sprawdzać skład pokarmu i najlepiej wybierać jedzenie przeznaczone specjalnie dla kawii domowej, gdzie możemy mieć pewność, że mieszanka ta będzie zawierać witaminę C

(Witkowska i in. 2017). Niektóre mieszanki dla gryzoni zawierają w sobie elementy, których dla niektórych gatunków mogą okazać się trudne do strawienia. Mogą one również mieć nasiona zbyt bogate w cukry i tłuszcze, które mogą przykładowo zaszkodzić kosztatniczce, u której łatwo może rozwinąć się cukrzyca (Lee 2004).

Gryzonie są bardziej wrażliwe na działanie ciepła niż zimna. Dlatego miejsca, w których znajdują się gryzonie powinny być stosunkowo chłodne, w zakresie temperatur 18°-26°C, w zależności od danego gatunku. Ważne jest, aby wiedzieć, jaki gatunek gryzonia powinien być trzymany w danej temperaturze otoczenia. Pozwala to na uniknięcie przegrzania bądź wychłodzenia, które mogą prowadzić do różnych jednostek chorobowych (Donnelly 2009).

Właściwa opieka nad gryzoniami wymaga uwzględnienia ich etogramu, warunków środowiskowych (m. in. temperatura) i żywieniowych. Nieodpowiednie warunki hodowlane lub błędy żywieniowe mogą prowadzić do zaburzeń fizjologicznych, metabolicznych jak i do zwiększonej podatności na choroby. Dlatego ważne jest, aby właściciele, jak i lekarze weterynarii znali specyfikę danego gatunku i zwracali uwagę na sygnały, które świadczą o dyskomforcie zwierzęcia. W dalszej części pracy zostaną przedstawione najczęstsze choroby, które występują zarówno u kosztatniczek, jak i u kawii domowych wraz z ich rozpoznaniem i możliwym sposobem leczenia.

3. Przegląd literatury

Choroby zębów u kawii domowych są dość częstym zjawiskiem. Kawie domowe, podobnie jak inne gryzonie, posiadają zęby, które rosną przez całe życie. Jest to cecha adaptacyjna, która wynika z diety bogatej w trawy i inne pokarmy o wysokiej ścieralności zębów (Norman i in. 2016). Wady zgryzu u kawii często wynikają z diet ubogich we włókno lub witaminę C, a także z infekcji czy urazów. Ze względu na trudności rozwarcia jamy ustnej u kawii domowych, pełne badanie stomatologiczne może okazać się niemożliwe, co sprawia, że nieprawidłowości w obrębie zębów policzkowych mogą pozostać niezauważone przez właścicieli (Quesenberry i in. 2022). Najczęściej występującą postacią kliniczną u kawii domowych jest wada zgryzu zębów policzkowych. Charakterystycznym objawem jest formowanie się „mostków” z dolnych zębów, które mogą unieruchamiać język, a co za tym idzie, utrudniać pobieranie pokarmu. Nieprawidłowa dieta, charakteryzująca się niską zawartością błonnika i wysoką kalorycznością, zmniejsza czas żucia, co ogranicza ścieranie zębów. Brak tych naturalnych składników pokarmowych wraz ze zmniejszoną aktywnością żucia mogą powodować zmniejszenie ścierania zębów policzkowych, co prowadzi do chorób stomatologicznych, jak i innych chorób układu pokarmowego (Norman i in. 2016). Dlatego wczesne wykrycie objawów chorób zębów u kawii domowych, takich jak zmniejszone pobieranie pokarmu, trudności w żuciu, utrata masy ciała czy ślinienie się, jest kluczowe. Uważna obserwacja ze strony właścicieli i szybkie zgłaszanie się do lekarza weterynarii pozwala na wdrożenie odpowiedniego leczenia i zapobieganie dalszym powikłaniom zdrowotnym, które mogłyby nawet skończyć się śmiercią zwierzęcia.

U kosztatniczek również występuje duży problem z chorobami stomatologicznymi w wyniku tego, że u tych zwierząt zęby rosną przez całe życie. Aby zachować zdrowie jamy ustnej, konieczne jest regularne ścieranie zębów, co w warunkach naturalnych zapewnia im dieta bogata w błonnik i pokarmy wymagające długiego żucia, takie jak trawa, kora czy liście (Jekl i in. 2011). W warunkach domowych kosztatniczki sięgają chętniej po ziarna zbóż i inne wysokokaloryczne pokarmy, zamiast po siano lub karmę peletową opartą na sianie, ponieważ są one dla nich smaczniejsze. Niestety taki wybór diety sprzyja rozwojowi problemów stomatologicznych, ponieważ spożywanie mniej włóknistego pokarmu znacząco skraca czas żucia, co prowadzi do niewystarczającego ścierania zębów. W efekcie zęby policzkowe ulegają patologicznemu przerostowi, co z czasem może powodować poważne schorzenia (Quesenberry i in. 2022). Objawy chorób stomatologicznych u kosztatniczek obejmują spadek masy ciała, utratę apetytu, ślinotok, problemy z gryzieniem i żuciem, a także wyczuwalne wybrzuszenia na żuchwie. Diagnostyka opiera się na badaniu jamy ustnej (często z użyciem otoskopu lub endoskopu) oraz na badaniach obrazowych (np. radiografia czaszki), które pozwalają ocenić długość zębów i wykryć ewentualne powikłania (Jekl i in. 2011).

Pododermatitis u kawii domowych jest powszechną chorobą skóry, która może obejmować wszystkie cztery kończyny. Zmiany skórne często pojawiają się na skutek podrażnienia wywołanego nieodpowiednimi warunkami hodowlanymi, takimi jak druciane podłoża, drażniąca lub zanieczyszczona ściółka, czy ostre kawałki drewna (Quesenberry i in. 2022). Niedobór witaminy C może prowadzić do osłabienia zdolności gojenia ran, zwiększonej podatności na infekcje bakteryjne oraz objawów ogólnoustrojowych, takich jak obrzęk stawów, biegunka czy szorstkie futerko. Kolejnym czynnikiem predysponującym do wystąpienia tej choroby okazuje się być otyłość, która może mieć potencjalny wpływ na rozwój zapalenia skóry podszwowej (White i in. 2016). Objawy kliniczne tej choroby mogą mieć różny przebieg - od łagodnych do ciężkich i mogą decydować o innym przebiegu leczenia w zależności od ich postaci (Quesenberry i in. 2022). W łagodnej formie pojawia się utrata sierści, zaczerwienienie skóry i jej złuszczenie. W przypadku umiarkowanej postaci oprócz tych objawów dochodzi do powstawania strupów, nadżerek, umiarkowanego obrzęku oraz ścieńczenia skóry. Ciężka forma charakteryzuje się obecnością owrzodzeń, dużego obrzęku, ropni, a w niektórych przypadkach nawet zapaleniem kości (White i in. 2016). Leczenie pododermatitis w przypadkach łagodnych i umiarkowanych polega na moczeniu zmian skórnych w roztworze chlorheksydyny lub jodu oraz zapewnieniu zwierzęciu odpowiednich warunków, takich jak miękkie podłoża czy czysta niealergiczna ściółka. Dodatkowo zmienione części kończyn mogą być bandażowane, a w niektórych przypadkach konieczne może być stosowanie ogólnoustrojowych antybiotyków. W ciężkich przypadkach, gdy zmiany są bardziej rozległe, może być konieczne przeprowadzenie zabiegu chirurgicznego, oczyszczenia ran oraz zastosowanie impregnacji antybiotykami (Quesenberry i in. 2022). Ponadto, u niektórych zwierząt pozytywny wpływ może mieć suplementacja witaminy C, zwłaszcza w przypadkach niedoboru tej witaminy. Witamina C może stanowić cenny element leczenia, wspomagając proces gojenia. W leczeniu pododermatitis ważnym elementem jest również poprawa kondycji fizycznej, szczególnie w przypadku otyłości - odchudzanie zmniejsza nacisk na łapy, co może znacznie pomagać przy procesie leczenia (White i in. 2016).

Problemy skórne u koszatniczek są jednymi z najczęściej występujących schorzeń. Jednym z głównych problemów jest samookaleczanie, czyli gryzienie lub wyrywanie własnego futerka. Objawy obejmują głównie wyłysienia, szczególnie widoczne na przednich kończynach oraz wewnętrznych stronach ud (Jekl i in. 2016). Przyczyną mogą być pierwotne zaburzenia behawioralne, takie jak problemy lękowe lub stereotypie. Samookaleczanie może też być związane z bólem lub dyskomfortem spowodowanym problemami stomatologicznymi, takimi jak przerost zębów policzkowych (Quesenberry i in. 2022). Ropnie skóry stanowią kolejny rodzaj schorzeń, które mogą być bezpośrednim skutkiem zakażenia ran po ugryzieniach, które mogły powstać w wyniku agresji pomiędzy zwierzętami w klatce (Jekl i in. 2016). W zależności od rodzaju rany konieczne może być jej oczyszczenie i przepłukanie lub wykonanie nakłucia w celu odsączenia ropnia, a także wprowadzenia leczenia miejscowego przy użyciu środków dezynfekcyjnych i antybiotyków, jeśli następuje taka konieczność. W sytuacjach, gdzie zauważona jest agresja, warto oddzielić zwierzęta od siebie lub ograniczyć ich liczbę w klatce. Pomimo tego, warto jednak zapewnić im kontakt wzrokowy lub dotykowy, poprzez utrzymanie klatek w pobliżu siebie. Koszatniczki dosyć często nawiązują silnie więzi z innymi osobnikami z tej samej grupy, dlatego separacja może być dla nich bardzo stresująca, nawet w przypadku bardziej agresywnych zwierząt (Quesenberry i in. 2022). Inwazje pasożytnicze u tych zwierząt są niezwykle rzadkie. U koszatniczek zaobserwowano zoonotycznego pasożyta znanego jako roztocz szczurzy (*Ornithonyssus bacoti*), który wywołuje podrażnienia skóry oraz może przenosić się na ludzi, powodując problemy dermatologiczne. Większość problemów skórnych u koszatniczek wynika jednak głównie z niewłaściwej pielęgnacji i złych warunków utrzymania, gdzie zaobserwowano m. in. brak higieny, niedostateczną przestrzeń w klatkach czy też brak akcesoriów (Jekl i in. 2016). Aby zapobiec tym problemom należy przede wszystkim poprawić warunki życia koszatniczek. Zwierzęta te powinny być trzymane w parach lub grupach, a ich klatki powinny być odpowiednio wyposażone w tunele, kryjówki i gałęzie, co umożliwi im realizację naturalnych zachowań. Ważne jest także zapewnienie higieny i ograniczenie stresorów, takich jak nadmiar hałasu czy złe oświetlenie. Ważne są również regularne wizyty u lekarza weterynarii, a w szczególności, gdy właściciel zauważy niepokojące objawy u zwierzęcia.

Choroby okulistyczne są kolejną grupą chorób powszechnie występujących u kawii domowych, gdzie może występować wiele schorzeń. Heterotopowe zwapnienie ciała rzęskowego, którego objawem jest biała zmiana przy rąbku rogówki polega na odkładaniu się złogów wapnia w ciele rzęskowym (Minarikova i in. 2015). Schorzenie to może być spowodowane najprawdopodobniej przez wydzielanie witaminy C do cieczy wodnistej przez ciało rzęskowe, ponieważ zwiększony poziom askorbinianu może prowadzić do odkładania się złogów wapnia, które odpowiadają za tworzenie się nowej kości w ciele rzęskowym. Dlatego zwierzęta nadmiernie suplementowane można uznać za bardziej narażone na rozwój tego stanu (Williams i Sullivan 2010). Schorzenie to jest zwykle wykrywane przypadkowo, a w większości przypadków nie ma znaczenia klinicznego, choć może ona ograniczać pole widzenia (Minarikova i in. 2015). Kolejną dolegliwością jest występ tkanki spojówki inaczej określano jako tłuszczowe oko, które objawia się obecnością lipidów w dolnej części spojówki (Williams i Sullivan 2010). Choroba rozpoznawana jest jako wypukłość dolnego worka spojówkowego w jednym lub w obu oczach (Quesenberry i in. 2022). Występuje u kawii domowych otyłych lub w bardzo dobrej kondycji, gdzie mają idealnie zaokrąglone ciała pod wystawę (Williams i Sullivan 2010). Owrzodzenie rogówki z kolei spowodowane jest najczęściej urazem lub ciałem obcym, takim jak np. siano. Bakteria *Chlamydomphila caviae* odpowiada za zapalenie spojówek. Objawy kliniczne u zakażonych zwierząt są zazwyczaj łagodne - obustronny surowiczy wypływ i zapalenie spojówek, a niektóre z nich mogą nawet nie mieć żadnych objawów. Można to schorzenie leczyć miejscowo maścią okulistyczną z tetracykliną. Zapalenie spojówek jest również jednym z wielu objawów, które towarzyszą niedoborowi witaminy C (Quesenberry i in. 2022).

U koszatniczek z kolei, jednym z najczęstszych chorób oczu jest zaćma (katarakta), która w szczególności występuje u starszych osobników. Pierwszym objawem, który mogą zauważyć właściciele są małe, szaroniebieskie plamki pojawiające się na siatkówce (Vermeulen-Slik 2011). Jedną z przyczyn zaćmy może być cukrzyca. Koszatniczki mają fizjologicznie podwyższony poziom reduktazy aldozowej w soczewce. Podczas hiperglikemii, gdy glukoza nie może być więcej przekształcana do kwasu mlekowego, wchodzi ona w szlak poliwowy. Glukoza jest przekształcana wtedy przez reduktazę aldozową do sorbitolu, a następnie przez dehydrogenazę sorbitolową do fruktozy, która zaczyna się gromadzić w soczewce. Powoduje to wzrost ciśnienia osmotycznego i napływanie wody, wskutek czego dochodzi do zmętnienia soczewki (Quesenberry i in. 2022). Soczewka jest bardzo wrażliwa na dietę wysokocukrową. Przejście na dietę wysokobłonnikową powoduje znaczne zmniejszenie patologii soczewki i stłuszczenia wątroby. Dlatego koszatniczki powinny być karmione dietą o niskiej zawartości cukru, tłuszczu i błonnika, aby zadbać o ich dobrostan (Jekl i in. 2011).

4. Podsumowanie

Gryzonie, takie jak kawie domowe i koszatniczki cieszą się coraz większą popularnością wśród ludzi. Posiadają one wyjątkowe zdolności adaptacyjne, dość specyficzne żywienie oraz wymagania środowiskowe, które dla ich właścicieli i lekarzy weterynarii mogą przynieść wiele wyzwań. U kawii domowej kluczowym czynnikiem ich zdrowia jest suplementacja witaminy C. Z kolei u koszatniczek, które są często narażone na choroby metaboliczne (np. cukrzyca), wymaga się precyzyjnej kontroli diety i wyboru odpowiednich karm. Jednym z najczęstszych problemów zdrowotnych, które spotykają oba gatunki, są choroby stomatologiczne spowodowane z ich stale rosnących zębów oraz z niewłaściwej diety ubogiej w błonnik. Dlatego zrozumienie etogramu gryzoni, ich potrzeb środowiskowych oraz stosowanie właściwej diety są kluczowe dla utrzymania ich zdrowia i dobrostanu. Świadomość właścicieli oraz pogłębiona wiedza lekarzy weterynarii pozwalają na wczesne rozpoznanie objawów choroby, wdrożenie odpowiedniego leczenia, a co za tym idzie poprawę jakości życia.

5. Literatura

Brown C, Donnelly TM (2011) Disease problems of small rodents. In: Ferrets, Rabbits, and Rodents. Elsevier, p. 354.

- Donnelly TM (2009) Disease problems of small rodents. In: Ferrets, Rabbits, and Rodents. Elsevier, p. 299.
- Jekl V, Hauptman K, Knotek Z (2011) Diseases in pet degus: a retrospective study in 300 animals. *Journal of Small Animal Practice* 52(2): 107-112.
- Kay EH, Hoekstra HE (2008) Rodents. *Current Biology* 18(10): R406-R410.
- Lee TM (2004) Octodon degus: a diurnal, social, and long-lived rodent. *ILAR Journal* 45(1): 14-24.
- Minarikova A, Hauptman K, Jeklova E et al. (2015) Diseases in pet guinea pigs: a retrospective study in 1000 animals. *Veterinary Record* 177(8): 200-200.
- Norman R, Wills AP (2016) An investigation into the relationship between owner knowledge, diet, and dental disease in guinea pigs (*Cavia porcellus*). *Animals* 6(11): 73.
- Powell DM, Kozłowski CP, Clark J et al. (2020) Physical and physiological indicators of welfare in guinea pigs (*Cavia porcellus*) serving as ambassador animals. *Animals* 10(5): 815.
- Quesenberry KE, Orcutt CJ, Mans C et al. (2022) Choroby i chirurgia małych ssaków. Fretki, króliki, gryzonie. 1st ed. Wydawnictwo. ISBN 978-83-7579-814-2.
- Vermeulen-Slik A (2011) Gryzonie i inne małe ssaki domowe. Wydawnictwo Rea, Warszawa.
- White SD, Guzman DSM, Paul-Murphy J et al. (2016) Skin diseases in companion guinea pigs (*Cavia porcellus*): a retrospective study of 293 cases seen at the Veterinary Medical Teaching Hospital, University of California at Davis (1990–2015). *Veterinary Dermatology* 27(5): 395-e100.
- Williams D, Sullivan A (2010) Ocular disease in the guinea pig (*Cavia porcellus*): a survey of 1000 animals. *Veterinary Ophthalmology* 13: 54-62.
- Witkowska A, Price J, Hughes C et al. (2017) The effects of diet on anatomy, physiology and health in the guinea pig. *Journal of Animal Health and Behavioural Science* 1(1): 1-6.

10. Oznaczanie zawartości witaminy C w owocach sokach owocowych

Determination of vitamin C content in fruit and fruit juices

Agnieszka Krzus, Arkadiusz Dec, Marlena Duraj-Lelonek, Elżbieta Rucka, Marta Romanek, Bernadeta Nowak, Gabriela Mucha, Adam Drzymała, Jadwiga Nęcza

Śląska Wyższa Szkoła Medyczna w Katowicach

Opiekun naukowy: dr Jadwiga Nęcza

Agnieszka Krzus: agnieszkakrzus11@gmail.com

Słowa kluczowe: kwas askorbinowy, E300, szkorbut, soki owocowe, świeże owoce

Streszczenie

Witamina C jest istotnym przeciwutleniaczem powszechnie wykorzystywanym w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz kosmetycznym. Chroni przed stresem oksydacyjnym, szkodliwym promieniowaniem ultrafioletowym, wspomaga mechanizm usuwania toksyn z organizmu oraz działa przeciwnadciśnieniowo. Ze względu na brak możliwości samodzielnej syntezy witaminy C w organizmie człowieka witamina ta powinna być dostarczana wraz z pożywieniem. Za dobre źródło uważa się świeże owoce i warzywa takie jak: kiwi, czarna porzeczka, papryka czy rokitnik. Celem poniższej pracy była ocena zawartości witaminy C w świeżo wyciśniętych oraz komercyjnych sokach owocowych. Wspomniane produkty mogą być dobrym źródłem witaminy C w diecie dzieci i dorosłych. W niniejszym artykule omówiono rolę oraz wpływ witaminy C na zdrowie oraz jej zawartość w świeżych owocach i sokach owocowych.

1. Wstęp

Witaminy to związki organiczne o różnorodnej budowie chemicznej. Występują w żywności pochodzenia roślinnego jak i zwierzęcego. Są one niezbędne do prawidłowego wzrostu, rozwoju i funkcjonowania organizmu. Nie dostarczają energii oraz nie należą do strukturalnych składników tkanek. Niektóre z nich są syntetyzowane w organizmie na przykład witamina D, która powstaje w wyniku fotosyntezy skórnej lub niacyna powstająca z tryptofanu. Niestety większość witamin musimy dostarczyć wraz z pożywieniem. Hipowitaminozy, czyli niedobory witamin prowadzą do zaburzeń w funkcjonowaniu organizmu. Awitaminoza, czyli długotrwały i poważny niedobór witaminy prowadzi do rozwoju chorób. Przykładem może być szkorbut wywołany niedoborem witaminy C. Hiperwitaminozą nazywamy zmiany chorobowe spowodowane nadmiernym spożyciem i zawartością witaminy w organizmie. Odnosi się to najczęściej do witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (Czerwińska i Gulińska 2005). Ze względu na duże zróżnicowanie witamin powszechnie najpopularniejszy jest ich podział na rozpuszczalne w tłuszczach (A,D,E,K) oraz rozpuszczalne w wodzie (tiamina, witamina C, ryboflawina, niacyna, witamina B₆, foliany, witamina B₁₂, biotyna, cholina, kwas pantotenowy) (Jarosz M i in. 2020).

2. Właściwości witaminy C

Kwas L (+) askorbinowy, czyli witamina C jest jedną z najpopularniejszych witamin o fundamentalnym wpływie na organizm człowieka. Wyodrębniona została po raz pierwszy z papryki przez biochemika Alberta Szent – Görgeyego w 1928 roku, co przyczyniło się do uhonorowania go nagrodą Nobla. Zarówno syntetyzowana chemicznie jak i wyizolowana witamina C jest bezwonny białym proszkiem charakteryzującym się delikatnie kwaśnym smakiem. Jest witaminą rozpuszczalną w wodzie i rozcieńczonych alkoholach. Jest stosunkowo trwała w suchym stanie. Jej roztwory są najbardziej trwałe w zakresie pH 4 – 6. Wykorzystywana jest w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz kosmetycznym. Ze względu na to, iż organizm człowieka nie ma możliwości syntezy witaminy C (brak enzymu oksydazy L - gulono-γ-laktonowej występującej u zwierząt) zapotrzebowanie musi być zaspokajane poprzez dostarczanie jej z zewnątrz (Janda K i in. 2015).

3. Występowanie witaminy C

Do źródeł kwasu askorbinowego zaliczamy owoce dzikiej róży, rokitnik, czarną porzeczkę, kiwi, warzywa kapustne (brokuły, jarmuż, brukselkę) oraz paprykę. Kiszonki charakteryzują się większą zawartością witaminy C niż większość świeżych owoców i warzyw (Goik 2024). W celu zwiększenia ilości przyswajalnej witaminy należy spożywać nie przetworzone warzywa i owoce.

Ze względu na jej wrażliwość na wysoką temperaturę, procesy technologiczne wykorzystywane do procesu produkcyjnego żywności mogą wpłynąć na obniżenie jej zawartości w produkcie finalnym. Straty w wyniku obróbki kulinarnej mogą sięgać od 20 % w przypadku przygotowania surówek nawet do 50 % w wyniku gotowania warzyw. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie w wyniku gotowania surowców roślinnych następuje wymywanie i przechodzenie witaminy do wywaru. Na jej zawartość wpływ ma również czas i sposób przechowywania produktów. W celu zminimalizowania strat zaleca się krótkotrwałe gotowanie na parze. Witamina C jest również wrażliwa na światło, enzymy typu reduktaz oraz tlen obecny w atmosferze, istnieje możliwość jej syntezy z glukozy. Przyjmuje się, że po spożyciu dawki wynoszącej 100 mg, u osób niepalących witamina C wchłania się w około 80 – 90 %. Wchłanianie witaminy C odbywa się w odcinku proksymalnym jelita cienkiego i dwunastnicy, a sprawność tego procesu zależy od stanu organizmu. Do upośledzenia wchłaniania witaminy C mogą się przyczynić przede wszystkim zaburzenia trawienia, wchłaniania, wymioty, brak łaknienia czy też zaburzenia czynności jelit oraz przyjmowanie niektórych leków farmakologicznych. Zasoby witaminy C w organizmie są niewielkie i wynoszą około 20 mg/kg masy ciała. Najwięcej omawianego składnika możemy znaleźć w organach charakteryzujących się wysoką aktywnością metaboliczną, czyli w wątrobie, nadnerczach, mózgu, trzustce, płucach oraz w gruczołach śluzowych. Znaczące ilości witaminy C są również pobierane przez komórki krwi takie jak trombocyty oraz limfocyty (Janda i in. 2015). Nadmiar kwasu askorbinowego i jego metabolitów wydalany jest z moczem. Osoby suplementujące witaminę C powinny zdawać sobie sprawę z tego, iż syntetyczna witamina C jest tak samo skuteczna jak naturalna.

4. Rola witaminy C w organizmie człowieka

Mechanizm działania wspomnianej witaminy jest złożony. Składnik ten wykazuje silne właściwości redukujące. Jest on jednym z najlepiej poznanych przeciwutleniaczy charakteryzujących się właściwościami chemo-prewencyjnymi. Przeciwdziała powstawaniu mutagennych nitrozwiązków, neutralizuje wolne rodniki oraz wspiera usuwanie toksyn z organizmu. Wpływa również na wchłanianie żelaza i stabilizację witaminy E.

Za sprawą właściwości antyoksydacyjnych kwas askorbinowy wpływa w sposób kardioprotekcyjny na układ sercowo-naczyniowy i zmniejsza tym samym ryzyko rozwoju związanych z nim chorób przewlekłych.

Jest ona ważnym immunomodulatorem, ponieważ stymuluje syntezę interferonu i pobudza proces stymulacji układu odpornościowego.

Za sprawą zdolności do oddawania elektronów skutecznie chroni cząsteczki takie jak węglowodany, białka, kwasy nukleinowe i lipidy przed uszkodzeniem wywołanym przez utleniacze. Wspomniane utleniacze powstają między innymi na skutek spożywania przetworzonej żywności, toksyn, zanieczyszczeń środowiskowych (smog i dym papierosowy) oraz ekspozycję na światło niebieskie HEV oraz ultrafioletowe. Uważa się, iż średni okres półtrwania witaminy C w organizmie wynosi od 10 do 20 dni. Zbyt mała podaż w diecie prowadzi do rozwoju szkorbutu. Choroba ta charakteryzuje się samoistnymi krwawieniami, zapaleniem dziąseł, wypadaniem zębów, bólami mięśni, kości i stawów oraz osłabionym gojeniem się ran. Witamina C odgrywa również istotną rolę w odpowiedniej syntezie kolagenu. Kolagen jest białkiem budulcowym kości, zębów, skóry, chrząstek, rogówki oka, ścięgien oraz naczyń krwionośnych. Bez jej obecności nie mogłoby dojść również do syntezy kwasu β -hydroksymasłowego (Musiał i in. 2019). Bierze udział w syntezie transmittorów i hormonów. Reguluje ciśnienie tętnicze, obniża poziom glukozy we krwi u osób cierpiących na cukrzycę na czczo, obniża stężenie glukozy we krwi w stanie hiperglikemii i regeneruje tokoferol z jego postaci wolno rodnikowej (Janda 2015). Właściwości kwasu

askorbinowego są powszechnie wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Zarówno kwas askorbinowy jak i jego pochodne stosowane są jako przeciwutleniacze o oznaczeniach E300 – E304 i E315 jak i dodatki do żywności. Zatrzymują szkodliwe procesy utleniania składników, które mogłyby wpłynąć na pogorszenie koloru, zapachu i wartości odżywczych spożywanych produktów. Chroni produkty przed przebarwieniami nieenzymatycznymi oraz powstającymi na skutek reakcji enzymatycznego brunatnienia. Powstrzymuje tworzenie się trujących nitrozoamin w peklowanych mięsach oraz stabilizuje ich barwę.

5. Zapotrzebowanie na witaminę C

Zalecana dzienna dawka witaminy C zależy od wieku, płci, masy ciała oraz stanu fizjologicznego. Palenie papierosów zwiększa zapotrzebowanie na witaminę C, w związku z czym osoby palące powinny przyjmować jej około 35 mg więcej dziennie (Dobosz 2016). Zwiększone zapotrzebowanie występuje również u osób z nadciśnieniem tętniczym, kobiet w ciąży i karmiących, diabetyków, alkoholików, osób będących pod wpływem ciągłego stresu oraz stosujących niektóre leki. Jeśli chodzi natomiast o dzienne zapotrzebowanie na witaminę C, niezbędne do uzupełnienia ogólnej zawartości w organizmie, określane jest ono w przeliczeniu na sumę kwasu L(+)-dehydroaskorbinowego (DHA) oraz kwasu L(+)-askorbinowego. Obie formy znajdują się w ludzkiej diecie i charakteryzują się taką samą aktywnością biologiczną. W miarę zapotrzebowania organizmu DHA zostają przetwarzany w kwas askorbinowy. W wyjątkowych sytuacjach takich jak na przykład zapalenie błony śluzowej żołądka, szybkość utleniania kwasu askorbinowego może być większa od szybkości jego regeneracji. W przeprowadzonych w Polsce badaniach odnoszących się do budżetu i diet stosowanych przez typowe polskie rodziny wykazano, iż średnie dzienne spożycie witaminy C wynosi średnio od 25 do 37 mg dziennie. Stanowi to zaledwie 40 – 60 % zalecanej dawki RDA (Zawada 2016).

6. Skutki nadmiaru i niedoboru witaminy C

Długotrwały niedobór witaminy C może prowadzić do zmian aterogennych, miażdżycowych, nowotworowych (Janda 2015). Do objawów niedoboru witaminy C można zaliczyć zwiększoną podatność na infekcje, osłabienie organizmu, zmęczenie, osłabioną wydolność fizyczną, zaburzenia w syntezie kolagenu i trudniejsze gojenie ran. Niedobory witaminy C mogą się także przyczynić do rozwoju niedokrwistości na skutek niedostatecznego wchłaniania żelaza. Pomimo, iż uważa się, że witamina C nie wykazuje toksycznego działania zdarzają się przypadki występowania kamieni nerkowych oraz zaburzeń żołądkowo – jelitowych spowodowanych dostarczaniem zbyt dużych dawek witaminy C. Zaledwie 1,5 % spożytego kwasu askorbinowego zostaje przekształcone w szczawiany wydalone z moczem. Ze względu na indywidualną reakcję organizmu zaleca się ostrożność w suplementacji tej witaminy (Jarosz M i in. 2020).

W ostatnich czasach soki owocowe i warzywne cieszą się dużą popularnością. Uważa się je za dobre źródło związków biologicznie czynnych (flawonoidów, antocyjanów i kwasów fenolowych) jak również witamin. Dla jakości soku istotna jest technologia jego produkcji. Na rynku wyróżniamy soki naturalnie mętne (zawierające miąższ i drobinki owoców) oraz klarowane. Te drugie podczas procesu klarowania tracą około 45 % flawonoidów i aż ponad 60 % polifenoli (Załęcka i in. 2013). Procesy technologiczne oraz warunki przechowywania wpływają na stopniowe zmniejszanie zawartości witaminy C w sokach, szczególnie świeżo wyciskanych. Producenci soków i napojów dodają do produktów kwas askorbinowy w celu zwiększenia wartości odżywczej oraz ochrony przed niekorzystnymi zmianami enzymatycznymi. W trakcie produkcji soków w hermetycznie zamkniętych opakowaniach, w procesie sterylizacji i zamykania opakowań, wykorzystuje się nadtlenek wodoru. Celem tego procesu jest wydłużenie trwałości przechowywanych produktów. Niemniej jednak, pozostałości nadtlenu wodoru w opakowaniach prowadzą do utleniania kwasu askorbinowego, co skutkuje jego rozkładem. Obecność tlenu jak i temperatura również wpływa na zmniejszenie jego zawartości. Fortyfikacja soków ma na celu zwiększenie zawartości witaminy C chroniącej produkt przez niepożądanymi zmianami, rozkładem oraz zagwarantowaniem odpowiedniej ilości w produkcie końcowym. Całkowita ilość witaminy C (występująca naturalnie

i dodana) musi być zgodna z normami zawartymi w rozporządzeniach oraz z informacją podaną na etykiecie produktu (Lebiedzińska 2010).

Tab. 1. Normy witaminy C ustalone na poziomie średniego zapotrzebowania (EAR), zalecanego spożycia (RDA) i wystarczającego spożycia (AI) (Jarosz M i in. 2020).

Grupa Płeć, wiek	mg witaminy C / osobę / dobę		
	EAR	RDA	AI
Niemowlęta			
0 – 6 miesięcy			20
7 – 11 miesięcy			20
Dzieci			
1 – 3 lat	30	40	
4 – 6 lat	40	50	
7 – 9 lat	40	50	
Chłopcy			
10 – 12 lat	40	50	
13 – 15 lat	65	75	
16 – 18 lat	65	75	
Dziewczyny			
10 – 12 lat	40	50	
13 – 15 lat	55	65	
16 – 18 lat	55	65	
Mężczyźni			
19 – 30 lat	75	90	
31 – 50 lat	75	90	
51 – 65 lat	75	90	
66 – 75 lat	75	90	
>75 lat	75	90	
Kobiety			
19 – 30 lat	60	75	
31 – 50 lat	60	75	
51 – 65 lat	60	75	
66 – 75 lat	60	75	
>75 lat	60	75	
Kobiety w ciąży			
< 19 lat	65	80	
≥ 19 lat	70	85	
Kobiety karmiące piersią			
< 19 lat	95	115	
≥ 19 lat	100	120	

W przeprowadzonych badaniach dotyczących działania temperatury i przechowywania na zawartość witaminy C w sokach owocowych stwierdzono, iż wysoka temperatura ma wpływ na jej zawartość w soku owocowym. Wyniki świadczą o tym, że im niższa temperatura, tym dostępność witaminy jest większa. Istnieje wiele reakcji chemicznych przyczyniających się do utraty witaminy C w soku powodujących spadek wartości odżywczej gotowego produktu. Większość z nich spowodowana jest działaniem enzymów oraz reakcji chemicznych, które mają miejsce na skutek

procesu starzenia się surowca. Następują bowiem zmiany koloru, smaku i zapachu wpływające na pogorszenie walorów sensorycznych. W czasie przechowywania wyrobu zachodzą również reakcje biochemiczne, dzięki którym występuje zmiana pH. Szkodzi to łatwo utleniającej się witaminie C. Badanie to utwierdziło obowiązujące powszechnie przekonanie, że świeże produkty należą do najlepszych źródeł witaminy C w przypadku gdy ich sposób przechowywania jest prawidłowy. Zawartość witaminy C zmniejsza się w trakcie procesu dojrzewania. Niedojrzałe owoce charakteryzują się jej największą zawartością. Co ciekawe, również pozycja na drzewie wpływa na ilość wspomnianej witaminy. Owoce rosnące na zewnętrznej stronie drzewa i po południowej stronie zawierają jej większe poziomy niż spoczywające w wewnętrznej zacienionej części rośliny (El -Ishaq, Obirinakem 2015). Njoku i inni również potwierdzają opinie o szkodliwym działaniu wysokiej temperatury na zawartość kwasu askorbinowego w produktach owocowych. Według nich obszary gdzie spotykane są chłodniejsze noce pozwalają na produkcję owoców z wyższą zawartością witaminy C w porównaniu do owoców, które urosły na obszarach tropikalnych. Twierdzą oni również, że szkodliwy proces degradacji rozpoczyna się już po zbiorze i postępuje podczas długotrwałego przechowywania wyrobu (Njoku i in. 2011). Sapeia w badaniu odnoszącym się do kinetyki degradacji witaminy C w sokach truskawkowych potwierdza degradację kwasu askorbinowego w trakcie przechowywania produktu. Zmniejszenie zawartości witaminy zależało od temperatury przechowywania i obecności cukru w soku.

Stężenie kwasu askorbinowego zmniejsza się szybciej na początku okresu przechowywania co jest wynikiem reakcji pewnej ilości kwasu askorbinowego z rozpuszczonym tlenem. Później proces ten przebiega wolniej. Ponadto zauważono, iż dodatek cukru wpłynął na zmniejszenie utraty kwasu askorbinowego. Było to wynikiem zmniejszenia stężenia rozpuszczonego tlenu w soku w wyniku dodania do niego cukru. To wszystko wpłynęło na opóźnienie utleniania witaminy (Sapei i Hwa 2013).

Według Walenty i in. otrzymane wyniki w badaniu zawartości witaminy C w sokach owocowych mogą zależeć od czynników takich jak: pora roku, czas zbioru, kraj pochodzenia, odmiana owocu, rodzaj gleby i technik uprawy, zbiorów i prac następujących po nich oraz od metod analitycznych wykorzystanych do ilościowego oznaczenia związku (Walenty i in. 2014). Opinie tę podzielają autorki artykułu pod tytułem „Zawartość witaminy C w sokach jednodniowych dostępnych w handlu i uzyskanych w sposób domowy”, które poddały badaniom przechowywane w różnych warunkach soki NFC ośmiu producentów. W swoim oznaczeniu stwierdziły one, że poziom witaminy C w sokach świeżo wyciskanych uzależniony jest od odmiany jabłek. Jedynie dwa rodzaje soków pochodzących z handlu charakteryzowały się zawartością witaminy C odpowiadającą ilości tej substancji w świeżo wyciskanym produkcie. Ponadto w przypadku jednego z soków poziom witaminy C deklarowany na opakowaniu jednostkowym przekroczył trzykrotnie oznaczony poziom w próbce. Podobna sytuacja miała miejsce w badaniach przeprowadzonych przez Lebedzińską i innych w przypadku zawartości witaminy C w sokach i suplementach diety (Stankiewicz i Wieczorkiewicz 2017).

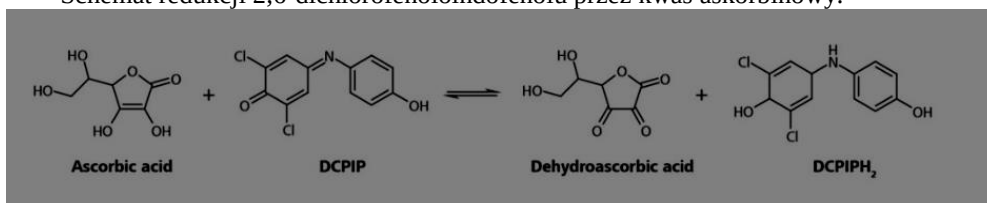
7. Materiał i metody

Celem pracy jest oznaczenie zawartości witaminy C w sokach tłoczonych zakupionych w sklepie oraz porównanie uzyskanych wyników z deklaracją producenta oraz ilością przytoczonej witaminy w świeżo wyciskanych sokach owocowych.

Jedną z metod badawczych do oznaczenia kwasu askorbinowego jest metoda miareczkowania Tillmansa.

Zawartość witaminy C oznaczano metodą miareczkowania redoksymetrycznego. Analiza polega na reakcjach utleniania i redukcji. Redoksymetria dzieli się na oksydymetrię –miareczkowanie mianowanymi roztworami utleniaczy, oraz reduktymetrię –miareczkowanie mianowanymi roztworami reduktorów. Często wskaźnikiem końca miareczkowania jest zabarwienie roztworu. W badanych sokach zawartość kwasu askorbinowego sprawdzano metodą Tillmansa. Polega ona na reakcji barwnej kwasu askorbinowego z solą sodową 2,6-dichlorofenolindofenolu. Odczynnik Tillmansa jest redukowany przez witaminę C, co powoduje jego odbarwienie. Wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania jest pojawienie się różowego, utrzymującego się zabarwienia próbki.

Schemat redukcji 2,6-dichlorofenoloindofenolu przez kwas askorbinowy.

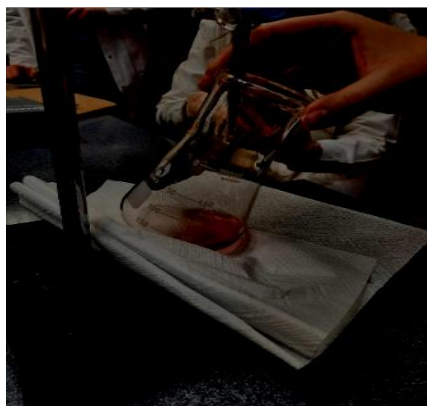


Rys 1. Reakcja kwasu askorbinowego i 2,6-dichlorofenoloindofenolu (DCPIP) w wyniku której powstaje kwas dehydroaskorbinowy i zredukowana forma DCPIP [Metrohm. Pobrano 26.01.2025].

Aby uniknąć zafałszowania wyników oznaczenie najlepiej wykonywać w przypadku roztworów bezbarwnych i niezawierających innych związków mogących wywołać redukcję odczynnika. Próbkę soków stabilizowano roztworem kwasu szczawiowego, ponieważ kwaśne środowisko hamuje utlenianie kwasu askorbinowego. Utlenienie się witaminy C przy kontakcie z powietrzem, obniżyłoby wynik rzeczywistej zawartości witaminy w próbkach. Do oznaczeń przygotowano 3% roztwór kwasu szczawiowego w wodzie destylowanej.

Do miareczkowania witaminy C wykorzystano roztwór soli sodowej 2,6-dichlorofenoloindofenolu o stężeniu 0,001 mol/l, do wykonania którego również użyto wody destylowanej jako rozpuszczalnika.

W celu ustalenia miana titranta, jakim jest sól sodowa 2,6-dichlorofenoloindofenolu, przygotowano roztwór kwasu askorbinowego o stężeniu 1mg/ml, do wykonania którego użyto roztworu 3% kwasu szczawiowego jako rozpuszczalnika. Roztwór kwasu askorbinowego sporządzono bezpośrednio przed wykorzystaniem, ponieważ jest nietrwały. Do ustalenia miana titranta, do kolby stożkowej pobrano 1 ml roztworu wzorcowego kwasu askorbinowego i dodano do niego jeszcze 10 ml roztworu kwasu szczawiowego. Tak przygotowany roztwór miareczkowano. Miareczkowanie wykonano czterokrotnie aby uniknąć błędów. W wyniku przeprowadzonego oznaczenia do miareczkowania 1 mg kwasu askorbinowego zużyto (wynik średni z czterech miareczkowań wzorca) 9,45ml odczynnika Tillmansa. Zmianę barwy podczas miareczkowania przedstawiono na rysunku 2 (Rys. 2).



Rys. 2. Zmiana barwy miareczkowanego roztworu.

Przygotowano próbki soków do badania. W celu ustabilizowania witaminy C dodano 3% roztwór kwasu szczawiowego. Pobrano pipetą automatyczną 2 ml wymieszanego soku i przeniesiono do kolby o pojemności 50 ml. Dodano roztwór kwasu szczawiowego do kreski i wymieszano. Do kolby stożkowej pobrano pipetą 10 ml roztworu kwasu szczawiowego z próbką soku. Próbkę miareczkowano roztworem soli sodowej 2,6-dichloroindofenolu do uzyskania lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez ok. 10 s. Próbę powtórzono trzykrotnie, za każdym razem uzupełniając biuretę titrantem.

8. Wyniki

Po wykonaniu odpowiednich obliczeń zawartość witaminy C zarówno dla soku świeżo wyciskanego jak i dla gotowego poddano w mg na 100 ml soku. Tabela 2 (Tab. 2) przedstawia wyniki zawartości witaminy C jakie otrzymano w soku świeżo wyciskanym z owoców, natomiast tabela 3 (Tab. 3) dotyczy zawartości witaminy C w gotowych sokach owocowych zakupionych w lokalnych sklepach na terenie województwa śląskiego.

Tab. 2. Zawartość witaminy C w soku wyciskanym z owoców.

Rodzaj owoców	Zawartość witaminy C [mg/100ml]			Średnia zawartość witaminy C [mg/100ml]
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	
granat	10,6	10,6	10,6	10,6
mango	63,5	66,1	63,5	64,4
winogrono	13,2	13,2	13,2	13,2
ananas	66,1	71,4	71,4	69,6
grejpfrut	34,4	34,4	37,0	35,3
jabłko	5,3	5,3	5,3	5,3
mandarynka	63,5	63,5	60,8	62,6

Tab. 3. Zawartość witaminy C w gotowych sokach zakupionych w lokalnych sklepach.

Rodzaj gotowego soku owocowego	Zawartość witaminy C [mg/100ml]			Średnia zawartość witaminy C [mg/100ml]
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	
granat	29,1	29,1	29,1	29,1
mango	7,9	7,9	7,9	7,9
winogrono	7,9	7,9	7,9	7,9
ananas	15,9	15,9	15,9	15,9
grejpfrut	29,1	29,1	29,1	29,1
jabłko	79,4	79,4	76,7	78,5
mandarynka	68,6	63,5	63,5	65,2

9. Dyskusja

W przeglądzie obecnie dostępnych badań porównano uzyskane wyniki z wynikami innych naukowców.

W badaniu „Zawartość witaminy C w sokach jednokomórkowych dostępnych w handlu i uzyskanych w sposób domowy” przeprowadzonym przez Stankiewicz i Wieczorkowicz zawartość witaminy C w sokach wyciśniętych ze świeżych jabłek osiągała wartości w zakresie 1,53 do 4,136 mg/100 ml soku. Na podstawie danych literaturowych, które informują, iż zawartość kwasu askorbinowego w jabłkach kształtuje się w zakresie od 0,5 do 20 mg/100 g świeżej masy produktu można stwierdzić, że uzyskany w badaniu wynik mieści się w normie. Podobieństwo można zauważyć również w przypadku kilkukrotnie większej zawartości wspomnianej witaminy w gotowych sokach zakupionych w lokalnych sklepach w porównaniu do soków świeżo wyciskanych. Zawartość witaminy C w sokach jabłkowych zależy jest od gatunku, odmiany, pory roku, sposobu przechowywania oraz przetwarzania.

Lebiedzińska i inni przeprowadzili badanie polegające na oznaczeniu zawartości kwasu L – askorbinowego za pomocą techniki HPLC z detekcją UV po uprzedniej redukcji kwasu dehydroaskorbinowego i sklarowaniu próbek. W tym przypadku zawartość witaminy C wynosiła około 16,14 mg/100 ml w przypadku soku grejpfrutowego, 14,11 mg/100 ml soku mandarynkowego oraz 3,8 mg/100 ml w soku jabłkowym. Porównując oba badania można zauważyć różnice

w uzyskanych wynikach. Być może wpływ na to miała inna metoda analizy (zastosowanie innych procedur badawczych, precyzyjności urządzeń czy stosowanych w oznaczeniu odczynników), gatunek i stan dojrzałości owocu oraz sposób przygotowania próbki (Lebiedzińska i in. 2012).

Zamieszczone w tabeli 2 (Tab. 2) wyniki wskazują, że świeżo wyciskany sok z ananasa charakteryzuje się największą zawartością witaminy C spośród wszystkich badanych owoców. Podobne wyniki uzyskano w przypadku badania odnośnie wpływu temperatury na zawartość witaminy C w sokach owocowych przeprowadzonego przez El – Ishaq i in. Jest to zgodne z doniesieniami, że klimat, a w szczególności temperatura wpływa na poziom witaminy C.

Akbarpour i inni również oznaczali zawartość witaminy C w owocach granatu. Uzyskali oni wyniki mieszczące się w zakresie 9,68 do 17,45 mg/100 ml. Zawartość witaminy C w świeżo wyciskanym soku z granatu wynosząca 10,6 mg / 100 ml idealnie spełnia powyższą normę.

Zwiększona zawartość witaminy C w sokach zakupionych w lokalnych sklepach wiąże się z dodatkiem do nich kwasu askorbinowego. Producenci soków i napojów stosują ten zabieg w celu zwiększenia trwałości produktu gotowego oraz zachowania naturalnie występującej w nim witaminy, która na skutek przechowywania oraz stosowanych procesów technologicznych ulega degradacji.

Otrzymane w doświadczeniu wyniki są wiarygodne, a istniejące różnice pomiędzy zawartościami witaminy C mogą wynikać z różnic dotyczących odmiany, pochodzenia, stopnia dojrzałości, wszystkich procesów, które miały miejsce od momentu zbioru wliczając warunki przechowywania owoców oraz ewentualnych rozbieżności związanych z przygotowaniem próbki do badań i przeprowadzeniem oznaczenia.

10. Wnioski

- Zawartość witaminy C w sokach świeżo wyciskanych z owoców i soków gotowych przyjmuje wartości porównywalne dla soku z mandarynki i grejpfruta.
- W przypadku świeżo wyciskanego soku z mango i z ananasa zawartość witaminy C znacznie przewyższa jej zawartość w gotowych sokach.
- Na zawartość witaminy C w owocach wpływa ich dojrzałość, warunki uprawy (gleba, dostępność wody, nasłonecznienie), to powoduje, że mogą wystąpić znaczne różnice pomiędzy analizowanymi owocami.
- W przypadku gotowych soków możliwy jest dodatek witaminy C przez producenta w celach technologicznych.

11. Literatura

- Akbarpour V, Hemmati K, Sharifani M (2009) Physical and Chemical Properties of Pomegranate (Punica granatum L.) Fruit in Maturation Stage. American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci., 6 (4): 411-416.
- Czerwińska D, Gulińska E (2005) Podstawy żywienia człowieka. WSiP, 53.
- Dobosz A (2016) Witamina C fakty i mity. Świat Przemysłu Farmaceutycznego 1, 76 – 80.
- El-Ishaq A, Obirinakem S (2015). Effect of Temperature and Storage on Vitamin C Content in Fruits Juice. International Journal of Chemical and Biomolecular Science 1(2):17-21.
- Goik U (2024) Witamina C i jej pochodne w utrzymaniu dobrej kondycji skóry. Postępy biochemii 70(3):307-314.
- Historia i analiza witaminy C (kwasu askorbinowego) | Metrohm. Pobrano 26.01.25
- Janda K, Kasprzak M, Wolska J (2015). Witamina C – budowa, właściwości, funkcję i występowanie. Pomeranian Journal of Life Sciences, 61, 4419 – 425.
- Jarosz M, Rychlik E, Stoś K i in. (2020). Normy żywienia dla populacji Polski i ich zastosowanie. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, 190 – 196.
- Lebiedzińska A, Czaja J, Najmowicz M i in. (2010). Oznaczanie witaminy C w sokach i suplementach diety z wykorzystaniem HPLC. Bromatologia i chemia Toksykologiczna, 3, 249 – 254.
- Lebiedzińska A, Czaja J, Petrykowska K i in. (2012) Soki i nektary owocowe źródłem witaminy C. Bromatologia. Chemia. Toksykologia 45(3):390–396.

- Musiał C, Sawczuk W, Gawdzik B i in. (2019) Witamina C w medycynie i kosmetologii. *Wiadomości chemiczne* 73, 9 – 10.
- Njoku PC, Ayuk AA, Okoye CV. (2011). Temperature Effects on Vitamin C Content in Citrus Fruits. *Pakistan Journal of Nutrition* 10 (12):1168-1169.
- Sapeia L, Hwa L (2014). Study on the Kinetics of Vitamin C Degradation in Fresh Strawberry Juices. *Procedia Chemistry* 9 , 62 – 68.
- Stankiewicz J, Wieczorkiewicz B (2017). Zawartość witaminy C w sokach jednodniowych dostępnych w handlu i uzyskanych w sposób domowy. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni* 99, 62 -70.
- Walenty A, Sanches – Silva A, Albuquerque TG, Costa HS (2014). Development of an orange juice in-house reference material and its application to guarantee the quality of vitamin C determination in fruits, juices and fruit pulps. *Food chemistry*. 154, 71 – 77.
- Załecka A, Hallmann E, Rembiałkowska E (2013). Zawartość związków bioaktywnych w nowych sokach owocowych z produkcji ekologicznej. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 58(4), 242 – 245.
- Zawada K (2016). Znaczenie witaminy C dla organizmu człowieka. *Herbalism* 1 (2), 22–34.

11. First Confirmed Finding of a Raccoon (*Procyon lotor* L., 1758) in Ślesin near Nakło nad Notecią: A Serious Challenge to Native Wildlife in Conservation Zones in Central Poland

Lipa Wojciech^(1,2), Okoniewski Grzegorz⁽³⁾, Trojankiewicz Magdalena⁽¹⁾, Działuk Artur⁽¹⁾

⁽¹⁾ Department of Genetic, Faculty of Biological Sciences, Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz

⁽²⁾ Doctoral School, Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz

⁽³⁾ Railway Track Development and Construction Unit, Polish State Railways, ul. Zygmunta Augusta 1, 85-082 Bydgoszcz, Poland.

Opiekun naukowy: dr hab. Artur Działuk, prof. uczelni

Wojciech Lipa: w.lipa@ukw.edu.pl

Key words: invasive species; native species; protected areas; camera traps.

Abstract

Invasive alien species often thrive and spread rapidly in their new habitats due to the absence of natural predators or competitors. They can cause significant harm to ecosystems, economies, and human health. One such species is the raccoon (*Procyon lotor* L., 1758), which poses a threat to native fauna. Data from various European countries indicate a serious increase in the raccoon population over recent decades.

The first sightings of raccoons in Poland occurred in 1970. An individual observed in this study in Ślesin, near Nakło nad Notecią, poses a significant threat to local environment. This area is rich in species diversity, thanks to its varied landscape, numerous bodies of water, and watercourses. Thus, the raccoon threatens the ecosystems in the Natura 2000 habitat area, Dolina Noteci, and the Skarpy Ślesińskie Nature Reserve.

Not only is native wildlife threatened, but domestic animals and humans are at risk as well. Raccoons can carry many diseases and parasites. Moreover, efforts to improve the perception of invasive alien species and promote them as tourist attractions have become serious threats to nature conservation. Continued studies and observations are necessary to gather more data on raccoons in Poland and assess their actual impact on protected areas.

1. Introduction

Most alien species do not harm nature in Poland; however, about 10% of them, known as invasive alien species, pose various risks (Felska-Błaszczuk et al. 2017). Invasive alien species are organisms introduced to new environments that can negatively impact ecosystems, economies, and human health (Pyšek et al. 2020). Economic losses from these invasions are estimated in the billions of dollars. In Europe, the cost of biological invasions over the past 60 years (from 1960 to 2020) has been estimated at \$140.20 billion, while globally, from 1970 to 2017, it reached \$1.288 trillion (Diagne et al. 2021; Haubrock et al. 2021). Evidence suggests that these figures are likely underestimated, as hidden costs have not been accounted for. Additionally, projections indicate that these costs will continue to rise (Henry et al. 2023).

Invasive species often thrive and spread quickly in new environments because they have no natural predators or competitors (Sakai et al. 2001). These species are typically introduced through human activities, such as international trade, travel, or intentional release for agricultural, recreational, or ornamental purposes (Felska-Błaszczuk et al. 2017). Accidental introductions can also happen, for example, when organisms travel on ships or in cargo containers (Sakai et al. 2001). Invasive species can have a significant impact on native species and ecosystems by outcompeting them for essential resources like food, water, and habitat. This competition can lead to declines in native populations or even extinction (Sakai et al. 2001). Notable examples of invasive species include the European rabbit

(*Oryctolagus cuniculus* L., 1758) in Australia, the wild boar (*Sus scrofa* L., 1758) in the Americas, and raccoons (*Procyon lotor* L., 1758) in Europe.

The family Procyonidae includes six genera that are native to both the Americas (Rodriguez et al. 2016). The raccoon is a medium-sized carnivore, with a body length ranging from 46 to 71 centimeters and a weight between 3 and 9 kg. These measurements can vary based on age, gender, and environment (Rodriguez et al. 2016).

The raccoon's coat is primarily gray, and it has a distinctive black mask on its muzzle that resembles a bandit's mask (Lotze & Anderson 1979). Its front and hind paws are hairless and each has five digits, which are well-adapted for grasping and manipulating objects (Lotze & Anderson 1979). The claws are short and curved, and this species is primarily nocturnal. Raccoon has a generalized dental structure with 40 teeth (dental formula: I 3/3, C 1/1, P 4/4, M 2/2). Raccoons are omnivorous and opportunistic feeders (Kaufmann 1982).

Originally, the range of this species extended across Central and North America, from Colombia to southern Canada (Rodriguez et al. 2016). However, its range has since expanded to include parts of Asia and Europe (Rodriguez et al. 2016). Raccoons were first introduced in Germany in the late 1920s and in Russia in 1936 (Salgado 2018). The first sightings of raccoons in Poland occurred in 1970, mainly due to animals escaping from fur farms, although intentional introductions have also been documented (Felska-Błaszczuk et al. 2017; Mysłajek et al. 2019a). The rise in raccoon sightings at the turn of the 20th and 21st centuries is believed to be linked to an influx from Germany (Okarma et al. 2012; Mysłajek et al. 2019a). In Poland, raccoons were declared a game species in 2004 (Bartoszewicz et al. 2008). However, as of 2023, they have been removed from the list of game species, allowing year-round hunting [Dz. U. z 2023 r. poz. 1082]. This species is considered an invasive alien species that poses a threat to the European Union due to the risk assessment indicating that the species poses a significant threat to biodiversity and the related ecosystem services, or exerts adverse impacts thereon, across the entire territory of the Union [Dz.U. 2022 poz. 2649].

There is limited data on raccoon populations in Poland. According to Jacek Banaszak, who spoke at the conference "Invasive Foreign Species as a Threat to Native Biodiversity," raccoon hunting in the last three seasons (2021/2022, 2022/2023, and 2023/2024) in areas overseen by the District Board of the Polish Hunting Association in Zielona Góra, Gorzów Wielkopolski, and Szczecin led to the removal of 7,652, 3,001, and 1,460 raccoons, respectively. In comparison, during the 2010/2011 hunting season in Germany, the harvest reached 70,000 raccoons (Okarma et al. 2012). The most common methods for controlling this species are hunting and the use of non-lethal traps. Observations indicate that non-lethal traps are significantly more effective (Okarma et al. 2012). Additionally, new occurrences of this nocturnal species can be detected using non-invasive methods, such as camera traps (Olszewski 2016).

Raccoons can transmit parasites, such as *Baylisascaris procyonis*, which poses risks to local wildlife and potentially to humans (Frantz et al. 2024). The World Health Organization has identified this parasite as having a "current and potentially increased impact" in Europe [WHO/FAO/OIE 2004]. More European countries are reporting the presence of this parasite in raccoons (Heddergott et al. 2023). Additionally, *Spirocerca lupi* represents a serious threat to local predators, with canines and felines serving as definitive hosts (Felska-Błaszczuk et al. 2017). Consequently, these parasites endanger both wild and domesticated animal species. Notably, a significant number of invasive species, including raccoons, are found in urban areas. As a result, the parasites and diseases associated with these species can quickly pose a threat to humans (Louvrier et al. 2022).

During a routine wildlife inspection with camera traps near railroad tracks, we observed a raccoon. In this paper, we present our findings and discuss the potential impacts of this invasive predator on the native ecosystem.

2. Materials and method

2.1 Tools and Software Used

Monitoring was conducted from March 10 to May 10, 2024. We used the Redleaf RD1006 and DENVER WCT-5010 camera traps for this study. The Redleaf RD1006 features a 40° field of

view, a 5 MP matrix, a 0.5-second delay, and 42 IR LEDs. In contrast, the DENVER WCT-5001 has a 90° field of view, a 0.3-second delay, and 30 IR LEDs. Both camera traps were configured with the same recording parameters: 1080P quality, a 30-second recording time, and AVI format. The camera traps were checked weekly to account for adverse weather and environmental conditions. During these inspections, recorded footage was downloaded, and batteries were replaced as needed. The videos were reviewed using Microsoft Clipchamp v.3.1.

3. Description of the Study Area

The study area is characterized by a high degree of habitat heterogeneity. Within a radius of approximately 1 km, the landscape comprises arable fields, meadows, deciduous forests, and scattered human settlements. A small watercourse traverses the area, serving as an important resource for various animal species. At a somewhat greater distance, fish farming ponds are present, constituting a significant component of the local landscape. The diversity of available habitats substantially contributes to the richness of species recorded within the study area. The area supports a variety of bird species, including some that are rarely observed in Poland. In the forests and within the ecotone between the forest and the riparian meadow, numerous tree cavities were observed, which could potentially serve as shelter sites for raccoons (Bartoszewicz et al. 2008).

The camera trap was positioned near the railroad tracks in an area owned by Polish State Railways (PKP), with the necessary permissions from relevant authorities. This setup was situated between Ślesin and Trzeciewnica, within the Natura 2000 habitat area known as Dolina Noteci (PLH300004). It is also close to the Skarpy Ślesińskie Nature Reserve (see Fig. 1).

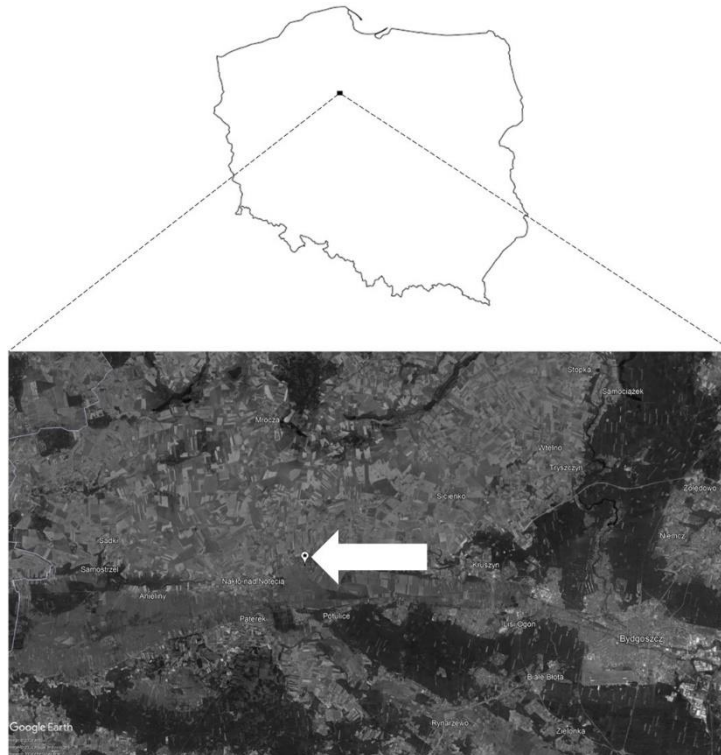


Fig. 1. Map of camera traps location (indicated by an white arrow) (Google Earth).

4. Results

During the two-month monitoring period, we recorded several species, including beavers (*Castor fiber* L., 1758), foxes (*Vulpes vulpes* L., 1758), martens (*Martes martes* L., 1758), roe deer

(*Capreolus capreolus* L., 1758), wild boar, and pheasants (*Phasianus colchicus* L., 1758), among others. We also observed many bird species from the order Passeriformes and Anseriformes. Various small rodent species have also been observed in the area (*Rattus norvegicus*, *Apodemus flavicollis* and *Apodemus agrarius*). The one individual raccoon was recorded on March 12, 2024 (Fig. 2). We were unable to record it earlier or later. However, we did spot fresh raccoon tracks on multiple occasions.



Fig. 2. Photo of a raccoon with its distinctive tail visible (photo by Wojciech Lipa).

5. Discussion

The raccoon poses a significant threat to native wildlife. An increasing number of articles document sightings of this species in protected areas, emphasizing the serious risks it presents. These observations (one camera trap footage and several fresh signs of presence) are crucial for improving the management of these regions (Mysłajek et al. 2019a; Mysłajek et al. 2019b).

The presence of a variety of natural and artificial water bodies, combined with a diverse landscape, attracts many species for foraging, resting, and breeding. Raccoons, which are omnivorous but lean towards predation, pose a particular threat in this environment. The study area contains numerous hollows and dense rushes where birds nest, making it easy for raccoons to raid eggs or chicks (Bartoszewicz 2003). Additionally, amphibians and reptiles—already vulnerable groups—are also potential prey for raccoons (Okarma et al. 2012). During observations in the study, ducks were noted, as their eggs and chicks may also be targeted by this invasive species (Felska-Błaszczuk et al. 2023). Raccoons are skilled climbers, putting both bird nests and the birds themselves at risk. The pressure from raccoons could negatively affect native predators, such as martens and foxes, which were also recorded during the study (Okarma et al. 2012).

Likely, it had not been previously observed in the area (there are no prior reports), or it may have gone unnoticed. The absence of previous sightings of this species in the study area may be due to its nocturnal behavior and the challenging terrain that complicates tracking. However, this situation should not be considered isolated. Given the raccoon's extensive adaptability and the continually expanding areas it occupies, the problem is more serious than it may initially seem. The challenging environmental conditions hinder accurate population assessments in the area. The waterlogged terrain, with abundant rushes, makes it difficult to locate and track the raccoons' habitat.

Societal opposition to ongoing mitigation efforts targeting invasive alien species is increasingly evident, with certain groups advocating for their integration into native ecosystems (Pyšek et al., 2020). A notable example is the case of the nutria (*Myocastor coypus* Molina, 1782) in Rybnik (Silesian Voivodeship, southern Poland), where the species initially gained attention as a tourist attraction by accident and was later actively promoted by local authorities, who provided feeding guidelines and encouraged public interaction. The resulting population growth is largely attributable to insufficient control measures (Diagne et al., 2021). According to the latest reports (as

of October 24, 2024), the planned culling has been postponed until 2025. Nevertheless, the target of capturing 200 individuals has already been achieved, with nutrias either humanely euthanized, shot, or transferred to authorized institutions holding the relevant permits. The emergence of such situations primarily reflects a longstanding deficiency in public education and prolonged neglect, during which these species remained largely overlooked within local environments. This allowed for the gradual normalization of their presence among local communities and fostered conditions in which acts of animal cruelty — notably the abandonment of domestic animals — were more readily rationalized and overlooked. A comparable phenomenon has been observed with the raccoon (*Procyon lotor*), where efforts by a major national television broadcaster sought to promote the species as a potential domestic pet. Similarly, the increasing social acceptance of raccoons can be attributed to inadequate public awareness and a failure to address the ecological impacts posed by this invasive species (Felska-Błaszczuk et al., 2017; Okarma et al., 2012). For years, raccoons remained largely ignored in local ecosystems, facilitating public habituation to their presence (Bartoszewicz, 2003; Bartoszewicz et al., 2008). Moreover, raccoons pose significant ecological and epidemiological threats, including the transmission of zoonotic parasites such as *Baylisascaris procyonis* (Frantz et al., 2024; Heddergott et al., 2023). The normalization of raccoons' presence has often served to justify instances of animal cruelty, particularly the abandonment of animals by irresponsible owners. Additionally, the economic impacts of biological invasions, including those caused by raccoons and nutrias, are substantial and continue to rise, underscoring the urgent need for effective management strategies (Diagne et al., 2021; Henry et al., 2023).

Under Polish law, once an invasive alien species (identified as a species of concern for Poland or the European Union) is captured in the wild, it is illegal to release it back into the environment. The same regulation applies to the introduction of alien species, as this often leads to disastrous consequences [Dz.U. 2023 poz. 1589]. A prominent example of why such actions should be avoided is the American mink (*Neogale vison* Schreber, 1777) in Poland.

Information regarding the observation of an invasive alien species was reported to the Municipal Office in Nakło nad Notecią and the Regional Directorates for Environmental Protection in Bydgoszcz. The notification was submitted due to the broadly understood implementation of mitigation measures targeting the species within the given area.

Ongoing monitoring of the area is crucial, along with effective management strategies to control this invasive species and protect native wildlife, humans, and domestic animals. We plan to continue our observations during the summer, when water levels may drop, allowing us to access hard-to-reach areas that could serve as potential raccoon habitats.

6. Conclusion

- Raccoons may pose a threat to native wildlife in conservation zones of Central Poland, specifically in the Natura 2000 habitat area, Dolina Noteci, and the Skarpy Ślesieńskie Nature Reserve.
- We expect the raccoon population in Ślesin, near Nakło nad Notecią, to grow rapidly due to the ample food resources available in nearby protected natural areas. Local birds, small mammals, amphibians, and reptiles may face significant risks because of this.
- The urgent need for management strategies for raccoons in protected natural areas of Central Poland is evident.
- A policy for effective nature protection should address the need to stop the trend of softening the image of invasive species in the media (nutria as a tourist attraction in European cities, for example Prague and Rybník).

7. Acknowledgements

We would like to thank the Railway Track Development and Construction Unit Polish State Railways (Zakłady Linii Kolejowych Polskie Koleje Państwowe) employees for granting permission to set up camera traps on their property. We also appreciate their assistance in monitoring these areas and checking on the camera trap.

8. References

- Bartoszewicz M (2003) Szopy w Ujściu Warty. Parki narodowe, 3: 22-24.
- Bartoszewicz M, Okarma H, Zalewski A, et al., (2008) Ecology of the raccoon (*Procyon lotor*) from western Poland. *Annales Zoologici Fennici*, 45 (45): 291–298.
DOI: <https://doi.org/10.5735/086.045.0409>
- Diagne C, Leroy B, Vaissi`ere AC, et al., (2021) High and rising economic costs of biological invasions worldwide. *Nature*, 592: 571–576. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03405-6>.
- Felska-Błaszczuk L, Boniek M, Ławrów N, et al. (2017) Szop pracz (*Procyon lotor*) – gatunek inwazyjny obcy w faunie Polski. Charakterystyka gatunku, wielkość populacji i mechanizmy inwazyjności. *Wiadomości Zootechniczne*, 55 (3): 24-34.
- Felska-Błaszczuk, L, Kozanecka, J, Czeraszewicz, R, & Auriga, A, (2023) Monitoring the occurrence of invasive alien species and their impact on the population size of the greylag goose (*Anas anser*, L. 1758) in a selected Natura 2000 area in Poland. *Acta Scientiarum Polonorum. Zootechnica*, 22(4). DOI: <https://doi.org/10.21005/asp.2023.22.4.05>
- Frantz AC, Lippert S, Gaasch J, et al. (2024) First records of the raccoon roundworm (*Baylisascaris procyonis*) in Luxembourg: evidence for natural spread and a novel introduction. *European Journal of Wildlife Research*, 70 (5) 91. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10344-024-01844-w>.
- Haubrock PJ, Turbelin AJ, Cuthbert RN, et al. (2021) Economic costs of invasive alien species across Europe. *NeoBiota*, 67: 153–190. DOI: <https://doi.org/10.3897/neobiota.67.58196>.
- Heddergott M, Lippert S, Schliephake A, et al. (2023) Spread of the Zoonotic Nematode *Baylisascaris procyonis* into a Naive Raccoon Population. *EcoHealth* 20: 263– 272. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10393-023-01655-6>.
- Henry M, Leung B, Cuthbert RN, et al. (2023) Unveiling the hidden economic toll of biological invasions in the European Union. *Environmental Sciences Europe*, 35 (1): 1–16. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00750-3>.
- Kaufmann JH (1982) Raccoons and allies. In: Chapman J.A., Feldhamer G.A., (Eds.). *Wild Mammals of North America: Biology, Management, and Economics*. Johns Hopkins University Press, Baltimore, Maryland: 567–585.
- Lotze JH, Anderson S (1979) *Procyon lotor*. *Mammalian species*, (119): 1-8. DOI: <https://doi.org/10.2307/3503959>.
- Louvrier JLP, Planillo A, Stillfried M, et al. (2022) Spatiotemporal interactions of a novel mesocarnivore community in an urban environment before and during SARS-CoV-2 lockdown. *Journal of Animal Ecology*, 91 (2): 367–380. DOI: <https://doi.org/10.1111/1365-2656.13635>.
- Mysłajek RW, Figura M, Stachyra P, et al. (2019a) Stwierdzenie szopa pracza *Procyon lotor* w Roztoczańskim Parku Narodowym. (Observations of the raccoon *Procyon lotor* in Słowiński National Park.). *Przegląd Przyrodniczy*, 30 (1): 116-118.
- Mysłajek RW, Nowak S, Tomczak P (2019b) Stwierdzenia szopów praczy *Procyon lotor* w obszarze Natura 2000 „Jeziora Gościmskie”. (Raccoons *Procyon lotor* at the Natura 2000 “Jeziora Gościmskie” site.). *Chrońmy Przyrodę Ojczyzn*, 75 (4): 318–320.
- Okarma H, Zalewski A, Bartoszewicz M, et al. (2012) Szop pracz *Procyon lotor* w Polsce-ekologia inwazji. (Raccoon *Procyon lotor* in Poland - ecology of invasion.). *Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej*, 14(4)33, 296-303.
- Olszewski A (2016) Zastosowanie fotopułapek jako nieinwazyjnej metody badania zwierząt w Kampinoskim Parku Narodowym-pierwsze wyniki. *Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej*, 18 (4) 49A: 42-49.
- Pyšek P, Hulme PE, Simberloff D, et al. (2020) Scientists’ warning on invasive alien species. *Biological Reviews*, 95 (6): 1511–1534. DOI: <https://doi.org/10.1111/brv.12627>.
- Rodriguez SG, Morgan CC, Soibelzon LH, et al. (2016) Intra-and interspecific variation in tooth morphology of *Procyon cancrivorus* and *P. lotor* (Carnivora, Procyonidae), and its bearing on the taxonomy of fossil South American procyonids. *Hystrix*, 27 (2): 188-193. DOI: <https://doi.org/10.4404/hystrix-27.2-11647>.

- Sakai AK, Allendorf FW, Holt JS, et al. (2001) The population biology of invasive species. Annual review of ecology and systematics, 32 (1): 305-332. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.32.081501.114037>.
- Salgado I (2018) Is the raccoon (*Procyon lotor*) out of control in Europe?. Biodiversity and Conservation, 27 (9): 2243-2256. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10531-018-1535-9>.

12. Zastosowanie biosorbentów do oznaczania filtrów UV oraz parabenów w próbkach wody

Application of biosorbents for determining UV filters and parabens in water samples

Narloch Izabela, Wejnerowska Grażyna

Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich
Opiekun naukowy: dr inż. Grażyna Wejnerowska

Narloch Izabela: izabela.narloch@pbs.edu.pl

Słowa kluczowe: ekstrakcja, materiały naturalne, procedury analityczne, zanieczyszczenia środowiska, zielona chemia analityczna

Streszczenie

Substancje organiczne, takie jak filtry promieniochronne oraz parabeny, są coraz częściej występującymi zanieczyszczeniami środowiska wodnego. Monitorowanie oraz kontrolowanie, a następnie usuwanie tych zanieczyszczeń z wód pozwala na zapewnienie ich czystości. Większość metod stosowanych do izolacji zanieczyszczeń organicznych z matrycy wodnej opiera się na wykorzystaniu technik ekstrakcji z zastosowaniem syntetycznych materiałów sorpcyjnych oraz analizą chromatograficzną. Jednak w ostatnim czasie, w związku z dynamicznym rozwojem Zielonej Chemii Analitycznej, sorbenty syntetyczne stosowane w metodach ekstrakcyjnych zastępowane są materiałami pochodzenia naturalnego - biosorbentami. Biosorbenty charakteryzują się niską ceną, biodegradowalnością, wysoką pojemnością sorpcyjną, szeroką dostępnością ze źródeł odnawialnych oraz nietoksycznością. Z tych względów są coraz częściej wybieranym materiałem sorpcyjnym w analizie chemicznej.

1. Wstęp

W ostatnich latach chemia analityczna dąży do opracowania procedur analitycznych, które są zgodne z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej. Z tego powodu, zarówno pod względem ekonomicznym, jak i środowiskowym, zwraca się szczególną uwagę na redukcję, ponowne wykorzystanie oraz recykling materiałów stosowanych w metodach analitycznych. Ostatnimi czasy skupiono się na zastosowaniu syntetycznych materiałów sorpcyjnych, takich jak polidimetylosiloksan, poliakrylan, oktadecyl, które miały służyć lepszej izolacji i oznaczeniu śladowych ilości organicznych analitów. Jednak pomimo ich powszechnego stosowania, wiele z nich nie jest w stanie wyekstrahować szerokiego zakresu klas analitów. Ponadto, syntetyczne materiały sorpcyjne są często drogie, toksyczne oraz nie są biodegradowalne. W związku z tym, materiały pochodzenia naturalnego przyciągają coraz większą uwagę ze względu na ich niezaprzeczalne prośrodowiskowe zalety w porównaniu z sorbentami syntetycznymi. Stosując takie sorbenty w metodach analitycznych spełnionych zostaje większość zasad Zielonej Chemii Analitycznej. Mianowicie eliminuje się niebezpieczne substancje już na etapie produkcji sorbentów, ponadto minimalizuje się ilość niebezpiecznych odpadów, wykorzystuje się surowce odnawialne, a także materiały biodegradowalne.

2. Opis zagadnienia

2.1 Charakterystyka filtrów promieniochronnych

Związki promieniochronne (filtry promieniochronne lub filtry UV) to składniki aktywne preparatów kosmetycznych oraz farmaceutycznych, jak i produktów higieny osobistej, przeznaczone do ochrony ludzkiej skóry przed negatywnymi skutkami wywoływanymi przez promieniowanie UV-

A oraz UV-B. Filtry UV to substancje syntetyczne oraz naturalne, których rolą jest rozpraszanie, odbijanie lub absorbowanie promieniowania ultrafioletowego (Martín-Pozo i in. 2021).

W zależności od sposobu działania wyróżnia się dwa rodzaje filtrów UV:

- filtry fizyczne (mineralne) – odbijające i/lub rozpraszające promieniowanie UV-A oraz UV-B, zalicza się do nich m.in. mikię, kaolin, bentonit, tlenki żelaza, dwutlenek tytanu, tlenek cynku oraz dwutlenek cedru;
- filtry chemiczne (organiczne) – absorbujące i zamieniające promieniowanie UV (w zakresie UV-A oraz UV-B) w energię cieplną, albo w światło o odmiennej szerokości pasma, w swojej budowie cząsteczkowej zawierają grupę karboksylową, która to pod wpływem najmniejszej porcji energii promieniowania ulega reakcji izomeryzacji, należą do nich kwas 4-aminobenzoowy, kwas salicylowy, terpeny, benzofenony, fenylobenzotriazole, pochodne benzylidenokamfory oraz butylometoksydibenzoilometanu.

Listę substancji promieniochronnych, które są dozwolone do stosowania w preparatach kosmetycznych znaleźć można w załączniku VI rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1223/2009 z późniejszymi zmianami. Na liście tej znajdują się 34 związki, które mogą być stosowane jako substancje promieniochronne w kosmetykach, z czego tylko dwa należą do związków nieorganicznych. Maksymalne stężenie filtru w kosmetykach musi mieścić się w granicach od 3 do 15%, wyjątek stanowią związki nieorganiczne: dwutlenek tytanu oraz tlenek cynku, dla których stężenie filtru może wynosić nawet 25% (Rozporządzenie nr 1223/2009).

2.2 Charakterystyka parabenów

Parabeny to estry kwasu 4-hydroksybenzoowego różniące się grupą funkcyjną, które są szeroko stosowane jako środki konserwujące w kosmetykach oraz produktach do pielęgnacji ciała. Hamują one rozwój drobnoustrojów pochodzących m. in. ze skóry czy powietrza. Mechanizm działania parabenów jest wielokierunkowy i polega głównie na zakłócaniu transportu przez błonowego komórek mikroorganizmów. Najczęściej występującymi parabenami w kosmetykach są paraben metylu, paraben etylu, paraben propylu oraz paraben butylu (Cabaleiro i in. 2014).

W Unii Europejskiej dozwolone jest stosowanie parabenu metylu i parabenu etylu (oraz ich soli) w kosmetykach w stężeniu do 0,4 %, natomiast zawartość wszystkich tych substancji nie może w produkcie przekroczyć zawartości 0,8 % (Rozporządzenie nr 1223/2009).

2.3 Charakterystyka biosorbentów

Biosorbentem nazywamy adsorbent pochodzenia naturalnego, który dzięki swoim właściwościom, takim jak powierzchnia sorpcyjna, porowatość, obecność grup funkcyjnych (m.in. aldehydowych, alkoholowych, ketonowych) na jego powierzchni, posiada zdolność do wiązania różnych związków chemicznych, będących zanieczyszczeniami środowiska.

W zależności od pochodzenia, biosorbenty można podzielić na:

- biosorbenty naturalne, tj. glina, zeolit i ziemia okrzemkowa;
- biosorbenty biologiczne, tj. bakterie, grzyby, algi;
- biosorbenty uzyskane z odpadów, tj. odpady przemysłowe: pozostałości po fermentacji, resztki gastronomiczne, osad czynny, odpady rolnicze: resztki owoców i warzyw, otręby pszenne, słoma ryżowa, łuski sojowe i ryżowe, skorupy orzechów (Singh i in. 2020).

2.4 Zielona chemia analityczna

Koncepcja zielonej chemii analitycznej (*ang. Green Analytical Chemistry*, GAC) wywodzi się z pojęcia zielonej chemii (*ang. Green Chemistry*) i powstała w 2000 roku. Idea ta ma na celu opracowywanie oraz wdrażanie bardziej przyjaznych dla środowiska rozwiązań w chemii analitycznej. Efektem tego konceptu jest zmniejszenie negatywnego wpływu analiz chemicznych na środowisko, a równocześnie wdrożenie zasad zrównoważonego rozwoju w laboratoriach analitycznych. Najważniejszym wyzwaniem w stosowaniu GAC w analityce chemicznej jest osiągnięcie równowagi pomiędzy jakością otrzymywanych wyników, a ekologicznością metod

analitycznych stosowanych w celu ich uzyskania. Dwanaście zasad chemii analitycznej stanowi wytyczne dla chemików-analityków, uczestniczących w opracowywaniu nowych rozwiązań, w tym produktów oraz procedur analitycznych. Na poniższym schemacie (Rys. 1) przedstawiono dwanaście zasad Zielonej Chemii Analitycznej (Gałuszka i in. 2013).



Rys. 1. Dwanaście zasad zielonej chemii analitycznej.

3. Przegląd literatury

W ostatnim czasie coraz częściej biosorbenty stosuje się jako skuteczne adsorbenty związków chemicznych w metodach analitycznych. W przypadku oznaczania filtrów UV oraz parabenów w próbkach wody wykorzystuje się między innymi takie metody jak: mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej, mikroekstrakcja adsorpcyjna z wykorzystaniem pręcika, ekstrakcja za pomocą jednorazowej pipety, ekstrakcja do fazy stałej umieszczonej w dysku, ekstrakcja do fazy stałej metodą wirującego dysku, czy mikroekstrakcja cienkowarstwowa (Tab. 1).

Najpopularniejszą metodą analityczną wykorzystującą biosorbenty do oznaczania filtrów UV oraz parabenów w próbkach wodnych jest mikroekstrakcja adsorpcyjna z wykorzystaniem pręcika sorpcyjnego (*ang. bar adsorptive microextraction*, BAμE). Technika ta jest rodzajem mikroekstrakcji do fazy stałej, w której faza sorpcyjna jest przymocowana za pomocą kleju do polipropylenowego, cylindrycznego pręcika. Ekstrakcję przeprowadza się nad wirem próbki wytworzonym przez mieszadło magnetyczne. Natomiast desorpcję przeprowadza się z wykorzystaniem rozpuszczalników (Neng i in. 2010). Do oznaczania filtrów UV oraz parabenów w próbkach wodnych, metoda ta została wykorzystana z użyciem takich biosorbentów jak: korek (Morelli i in. 2020), ziemia okrzemkowa (Mafra i in. 2018) oraz przysadki *Araucaria angustifolia* (Scur i in. 2024). Sproszkowany korek zastosowano do oznaczenia metyl, etyl, propyl oraz butyl parabenów w próbce wody rzecznej, uzyskując odzyski dla danych analitów od 53 do 124%. W przypadku ziemi okrzemkowej użytej do oznaczenia metyl parabenu, etyl parabenu oraz benzofenonu w próbkach wody z laguny otrzymano odzyski w zakresie 63–124%. W metodzie tej zastosowano również przysadki rośliny, które użyto do oznaczenia metyl, propyl i butyl parabenów oraz benzofenonu w próbce wody rzecznej, otrzymując odzyski na poziomie 62–116%.

Biosorbenty znalazły zastosowanie również w mikroekstrakcji do fazy stałej (*ang. solid phase microextraction*, SPME), która polega na zaadsorbowaniu związków lotnych na włóknie pokrytym materiałem sorpcyjnym stanowiącym tzw. fazę stacjonarną. W metodzie tej wymienić można dwa etapy, pierwszy polegający na adsorpcji analitów na fazie stacjonarnej oraz drugi, w którym przeprowadza się desorpcję termiczną analitów w dozowniku chromatografu. Istnieją dwie możliwości prowadzenia SPME: bezpośrednio w analizowanej próbce (*ang. direct immersion*, DI-SPME) oraz w fazie gazowej nad badaną próbką (*ang. head space*, HS-SPME) (Arthur i Pawliszyn 1990). W literaturze (Silva i in. 2017) można spotkać się z metodą SPME wykorzystującą jako biosorbent korek pochodzący z butelek wina. Oczyszczony korek został sproszkowany, a następnie za pomocą kleju epoksydowego przyklejony do włókna nitinolowego. Na tak przygotowanym włóknie przeprowadzono ekstrakcję 3-(4-metylobenzylideno)kamfory oraz kwasu p-aminobenzoowego w próbce wody rzecznej uzyskując odpowiednio 67 i 107% odzysk.

Tab. 1. Metody analityczne wykorzystujące biosorbenty do oznaczania parabenów oraz filtrów UV w próbkach wody.

Anality*	Biosorbent	Technika analityczna	Czas ekstrakcji (min)	Limit detekcji (µg/L)	Odzysk (%)	Źródło literaturowe
MP, EP, PP, BP	korek	BAµE HPLC-DAD	45	0.3-3	53-124	(Morelli i in. 2020)
MP, EP, BPZ	ziemia okrzemkowa	BAµE HPLC-DAD	90	0.19-2	63-124	(Mafra i in. 2018)
MP, BP, PP, BPZ	przysadki Araukari brazylijska	BAµE HPLC-DAD	180	0.3-3	62-116	(Scur i in. 2024)
MP, EP, BPZ, 4-MBC, PABA	korek	DPX HPLC-DAD	1,5	0.6-4.3	71-132	(Morés i in. 2019)
EHS, PABA, IMC, OC, EMC, 4-MBC, HS	celuloza	disk-SPE HPLC-DAD	-	3.4-18.1	76.1-111	(Voulgari i in. 2017)
4-MBC, PABA	korek	SPME GC-MS	70	0.004-0.03	67-107	(Silva i in. 2017)
MP, EP, PP, IBP	korek	RDSE LC-MS/MS	30	0.24	80-118	(Vieira i in. 2018)
BPZ, 4-MBC, EHMC	ziemia okrzemkowa	TF-SPME HPLC-DAD	240	1-8	70-117	(Kirschner i in. 2017)
4-MBC, EP	korek	TF-SPME HPLC-DAD	180	0.3-5.5	76-116	(Morés i in. 2017)
MP, EP, PP, BP, BPZ, BP1, BP3, BP8	skorupy orzechów	GC-FID	10	15-90	14-117%	(Narloch i in. 2024)
PABA, 4-MBC	korek	RDSE GC-MS	10	0.08-1.5	80-119	(Vieira i in. 2020)

* MP – paraben metylu/4-hydroksybenzoesan metylu, EP – paraben etylu/4-hydroksybenzoesan etylu, IBP – paraben izobutyli/4-hydroksybenzoesan izobutyli PP – paraben propylu/4-hydroksybenzoesan propylu, BP- paraben butylu/4-hydroksybenzoesan butylu, BPZ – benzenofenon/difenylometanon, BP1 – benzenofenonu-1/ 2,4-dihydroksybenzenofenon, BP3 – benzenofenonu-3/2-hydroksy-4-metoksybenzenofenon, BP8 – 2,2'-dihydroksy-4-metoksybenzenofenon/benzenofenonu-8, 4-MBC – 3-(4-metylobenzylideno) kamfora, PABA – etyloheksylo dimetyloaminobenzoesan, EHS – salicylan 2-etyloheksylo, IMC – metoksycynamonian izoamylu, OC – 2-etyloheksyl 2-cyano-3,3-difenyloprop-2-enian, EMC – 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylo, HS – salicylan 3,3,5-trimetylocykloheksylo, EHMC – 2-etyloheksylo-p-metoksycynamonian.

W celu zwiększenia czułości metody SPME, został zaproponowany jej alternatywny format – mikroekstrakcja cienkowarstwowa (*ang. thin-film microextraction*, TF-SPME). W mikroekstrakcji cienkowarstwowej, faza stacjonarna jest powlekana na podłożu w kształcie ostrza, co pozwala na zwiększenie objętości fazy ekstrakcyjnej w porównaniu z włóknem SPME. W ekstrakcji tej często wykorzystuje się system płytek 96-dołkowych, co pozwala na wysoką przepustowość próbek. Ekstrakcja analitów następuje poprzez zanurzenie fazy sorpcyjnej w badanej próbce, natomiast desorpcja analitów następuje po zanurzeniu fazy stacjonarnej z zaadsorbowanymi analitami w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. W literaturze wykorzystuje się sproszkowany korek pochodzący z butelek od wina (Morés i in. 2017) oraz ziemię okrzemkową uzyskaną z procesu oczyszczania piwa (Kirschner i in. 2017) jako skuteczne biosorbenty w oznaczaniu 3-(4-metylobenzylideno)kamfory i parabenu etylu oraz benzenofenonu, 3-(4-metylobenzylideno)kamfory i 2-etyloheksylo-p-metoksycynamonianu w próbkach wody rzecznej. W przypadku zastosowania sproszkowanego korka do ekstrakcji uzyskuje się odzysk w zakresie 76–116%, natomiast gdy stosuje się ziemię okrzemkową odzysk kształtuje się na poziomie od 70 do 117%.

Inną metodą wykorzystującą sproszkowany korek jako fazę sorpcyjną jest ekstrakcja za pomocą jednorazowej pipety (ang. *disposable pipette extraction*, DPX) (Morés i in. 2019). W metodzie tej odpowiednio dobraną ilość sorbentu umieszcza się pomiędzy dwa filtry umieszczone w końcówce pipety (o pojemności 1 lub 5 ml). Pierwszy etap ekstrakcji polega na kondycjonowaniu fazy stacjonarnej za pomocą rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników. Następnie próbkę zasysa się do końcówki i zachodzi etap ekstrakcji analitów na sorbencie, potem sorbent przemywa się w celu usunięcia interferentów. Ostatni etap obejmuje desorpcję rozpuszczalnikową (Carasek i in. 2022). W pracy Morés i in. (2019), ekstrakcję za pomocą jednorazowej pipety z zastosowaniem korka wykorzystano do oznaczenia parabenów metylu i etylu, benzofenonu, 3-(4-metylobenzylideno)kamfory oraz kwasu p-aminobenzoowego w próbce wody jeziornej. Dla badanych analitów otrzymano odzyski w zakresie od 71 do 132%.

Kolejną metodą wykorzystującą korek jako biosorbent do oznaczania filtrów UV w próbkach wodnych jest ekstrakcja do fazy stałej metodą wirującego dysku (ang. *rotating-disk sorptive extraction*, RDSE). W ekstrakcji tej wykorzystuje się dysk teflonowy zawierający mieszadło magnetyczne, które pozwala na jego obracanie w próbce. We wnętrzu dysku umieszcza się określoną ilość sorbentu i pokrywa się go filtrem celulozowym uszczelnionym pierścieniem teflonowym. Ekstrakcja analitów odbywa się na powierzchni sorbentu umieszczonego w dysku, który obraca się z dużą prędkością bez ryzyka uszkodzenia fazy sorbentu. Natomiast desorpcja analitów następuje z wykorzystaniem rozpuszczalników (Richter i in. 2009). Metodę tą wykorzystano do oznaczania parabenów metylu, etylu, propylu oraz izobutylu w próbce wody rzecznej, otrzymując odzyski od 80.3 % do 118.7% (Vieira i in. 2018). Metoda RDSE została również zastosowana do oznaczenia 3-(4-metylobenzylideno)kamfory oraz 2-etyloheksylo-p-dimetyloaminobenzoianu w próbkach wody rzecznej i jeziornej, otrzymując odzyski od 80.4 do 107.3% dla 3-(4-metylobenzylideno)kamfory oraz 90.5–119.8% dla 2-etyloheksylo-p-dimetyloaminobenzoianu (Vieira i in. 2020).

Ciekawą metodą, która wykorzystuje biomateriały do analizy zanieczyszczeń środowiskowych w próbkach wody jest ekstrakcja do fazy stałej umieszczonej w dysku (ang. *disk solid-phase extraction*, disk-SPE). Metoda ekstrakcji do fazy stałej jest powszechnie stosowaną metodą oznaczania zanieczyszczeń środowiskowych i polega na ekstrakcji analitów za pomocą fazy sorpcyjnej umieszczonej w kolumnie lub dysku ekstrakcyjnym. W metodzie tej pierwszym etapem jest kondycjonowanie fazy stałej za pomocą odpowiednio dobranych rozpuszczalników, a następnie przeprowadza się ekstrakcję analitów na sorbencie poprzez przepuszczenie znanej objętości próbki. Po wysuszeniu sorbentu, anality są desorbowane z fazy sorpcyjnej za pomocą rozpuszczalników. W literaturze coraz częściej spotyka się biosorbenty stosowane w tej metodzie do wielu oznaczeń analitycznych. W przypadku oznaczania filtrów UV w próbce wody rzecznej i jeziornej jako biosorbent wykorzystany został dysk SPE wykonany z celulozy pochodzącej z recyklingu. W metodzie tej oznaczono salicylan 2-etyloheksylu, 4-metoksycynamonian izoamylu, etyloheksylo dimetyloaminobenzoian, 2-etyloheksyl 2-cyano-3,3-difenyloprop-2-enian, 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylu, 3-(4-metylobenzylideno)kamforę oraz salicylan 3,3,5-trimetylocykloheksylu, uzyskując odzyski od 76.1 do 111% (Voulgari i in. 2017).

W ostatnim czasie w literaturze opisano również metodę bazującą na ekstrakcji do fazy stałej wykorzystującą skorupy orzechów (Narloch i in. 2024). W metodzie tej ekstrakcję przeprowadza się umieszczając sorbent w zlewce z badaną próbką, a następnie za pomocą komory próżniowej i pustych kolumniek SPE oddziela się sorbent od przesączu. Następnie wykonuje się desorpcję analitów za pomocą odpowiednich rozpuszczalników. W pracy Narloch i in. (2024), autorzy oznaczali metyl, etyl, propyl i butyl parabenów oraz benzofenon, benzofenon-3, benzofenon-1 i benzofenon-8 w próbce wody jeziornej. Otrzymane odzyski były w zakresie od 14 do 117%.

4. Podsumowanie

W ostatnich latach biomateriały znalazły szerokie zastosowanie w analityce chemicznej ze względu na ich wysokie zdolności ekstrakcyjne i biodegradowalność. Biorąc pod uwagę wszechstronność oraz niski koszt przygotowania takich materiałów jako faz sorpcyjnych, przewiduje się w przyszłości ciągłość ich stosowania w wielu metodach analitycznych. Przyszłe prace badawcze

powinny być skupione na zastosowaniu biosorbentów do oznaczania szerszego zakresu analitów przy zapewnieniu ich wysokich wydajności ekstrakcji. Ponadto, badania powinny obejmować również aspekt oczyszczania oraz osadzania na stałych nośnikach biosorbentów. Działania takie mogą skutkować komercjalizacją tanich i powtarzalnych metod analitycznych pozwalających na kontrolę i monitoring zróżnicowanych zanieczyszczeń środowiska.

5. Literatura

- Arthur CL, Pawliszyn J (1990) Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 62: 2145–2148.
- Cabaleiro N, de la Calle I, Bendicho C i in. (2014) An overview of sample preparation for the determination of parabens in cosmetics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 57: 34–46.
- Carasek E, Morés L, Huelsmann RD (2022) Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions. *Analytica Chimica Acta* 1192: 339383.
- Gałuszka A, Migaszewski Z, Namieśnik J (2013) The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 50: 78–84.
- Kirschner N, Dias AN, Budziak D i in. (2017) Novel approach to high-throughput determination of endocrine disruptors using recycled diatomaceous earth as a green sorbent phase for thin-film solid-phase microextraction combined with 96-well plate system. *Analytica Chimica Acta* 996: 29–37.
- Mafra G, Oenning AL, Dias AN i in. (2018) Low-cost approach to increase the analysis throughput of bar adsorptive microextraction (BA μ E) combined with environmentally-friendly renewable sorbent phase of recycled diatomaceous earth. *Talanta* 178: 886–893.
- Martín-Pozo L, Gomez-Regalado M, Moscoso-Ruiz I i in. (2021) Analytical methods for the determination of endocrine disrupting chemicals in cosmetics and personal care products: A review. *Talanta* 234: 122642.
- Morelli DC, Mafra G, Santos AV i in. (2020) Designing a green device to BA μ E: Recycled cork pellet as extraction phase for the determination of parabens in river water samples. *Talanta* 219: 121369.
- Morés L, Dias AN, Carasek E (2017) Development of a high-throughput method based on thin-film microextraction using a 96-well plate system with a cork coating for the extraction of emerging contaminants in river water samples. *Journal of Separation Science* 41: 697–703.
- Morés L, da Silva AC, Merib J I i in. (2019) A natural and renewable biosorbent phase as a low-cost approach in disposable pipette extraction technique for the determination of emerging contaminants in lake water samples. *Journal of Separation Science* 42: 1404–1411.
- Narloch I, Wejnerowska G, Kosobucki P (2024) Nutshell Materials as a Potential Eco-Friendly Biosorbent for the Effective Extraction of UV Filters and Parabens from Water Samples. *Materials* 17: 5128.
- Neng NR, Silva ARM, Nogueira JMF (2010) Adsorptive micro-extraction techniques—Novel analytical tools for trace levels of polar solutes in aqueous media. *Journal of Chromatography A* 1217: 7303–7310.
- Richter P, Leiva C, Choque C i in. (2009) Rotating-disk sorptive extraction of nonylphenol from water samples. *Journal of Chromatography A* 1216: 8598–8602.
- ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (WE) NR 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.
- Scur R, do Carmo SN, Huelsmann RD i in. (2024) A lignocellulosic natural sorbent in bar adsorptive microextraction for the determination of emerging contaminants in river water. *Green Analytical Chemistry* 100: 100118.
- Silva AS, Dias AN, Carasek E (2017) Exploiting Cork as Biosorbent Extraction Phase for Solid-Phase Microextraction to Determine 3-(4-Methylbenzylidene) camphor and 2-Ethylhexyl 4-(Dimethylamino) benzoate in River Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 28: 2341–2347.

- Singh S, Kumar V, Datta S i in. (2020) Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Science of the Total Environment* 709: 135895.
- Vieira CMS, Mafra G, Brognoli R i in. (2020) A high throughput approach to rotating-disk sorptive extraction (RDSE) using laminar cork for the simultaneous determination of multiclass organic micro-pollutants in aqueous sample by GC-MS. *Talanta* 208: 120459.
- Vieira CMS, Mazurkiewicz M, Calvo AML i in. (2018) Exploiting green sorbents in rotating-disk sorptive extraction for the determination of parabens by high performance liquid chromatography tandem electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 41: 4047-4054.
- Voulgari A, Gatselou VA, Kappi FA i in. (2017) Solid ink-printed filter paper as a green adsorbent material for the solid-phase extraction of UV filters from water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 97: 1163–1177.

13. Biosorbenty jako zielona alternatywa do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego

Biosorbents as a green alternative for removing pollutants from the water environment

Narloch Izabela, Wejnerowska Grażyna

Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, ul. Seminaryjna 3, 85-323 Bydgoszcz
Opiekun naukowy: dr inż. Grażyna Wejnerowska

Narloch Izabela: izabela.narloch@pbs.edu.pl

Słowa kluczowe: biomateriały, biosorpcja, oczyszczanie wody, sorbent

Streszczenie

Odpady naturalne, komunalne i odpady przemysłowe pochodzące z różnych gałęzi przemysłu są cennym materiałem, który może być wykorzystany jako sorbent do oczyszczania środowisk wodnych z różnego rodzaju zanieczyszczeń. Odpowiednio przygotowany biomateriał staje się biosorbentem, który posiada zadawalające właściwości sorpcyjne i po regeneracji może być zwracany do ponownego użycia. Tego typu postępowanie wpisuje się w koncepcję gospodarki cyrkulacyjnej, co niesie za sobą korzyści finansowe, a przede wszystkim środowiskowe. Stosowanie biosorbentów jest alternatywą do powszechnie stosowanych technologii oczyszczania wody. W pracy zwrócono uwagę na potrzebę optymalizacji parametrów istotnie wpływających na efektywność biosorpcji oraz przedstawiono możliwości stosowania biomasy do usuwania zanieczyszczeń z wody.

1. Wstęp

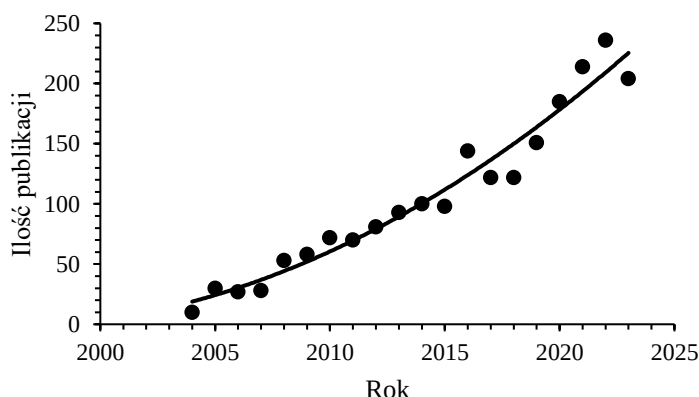
W ostatnich dekadach obserwujemy niepokojący wzrost zanieczyszczenia środowiska i związane z tym zmiany klimatyczne. Wpływają na to różne czynniki takie jak urbanizacja, industrializacja, rosnąca aktywność gospodarcza, wzrost zaludnienia i konsumpcji. Dodatkowo występujące niekontrolowane zdarzenia takie jak awarie, wycieki i katastrofy powodują miejscowe zanieczyszczenia wody, gleby i powietrza. Oczyszczanie środowiska, a zwłaszcza najcenniejszego zasobu jakim jest woda, jest i musi być prowadzona na coraz większą skalę. Do tego celu stosuje się kilka technik takich jak filtracja membranowa, ozonowanie, koagulacja, flokulacja, elektrodializa, wymiana jonowa, fotodegradacja czy adsorpcja. Jednak większość z tych metod posiada wady, takie jak, wysokie koszty skomplikowanych procesów operacyjnych, produkcja toksycznego osadu i problemy z usuwaniem niskich poziomów zanieczyszczeń.

Proces adsorpcji jest szeroko stosowany w oczyszczaniu wód i ścieków ze względu na wygodę, prostotę obsługi i niskie koszty. Istnieje wiele dostępnych komercyjnych adsorbentów, takich jak węgiel aktywny, polimeryczne żywice organiczne, aktywowany tlenek glinu, żel krzemionkowy, zeolity, sita molekularne. Ze względu na coraz większe zainteresowanie w ostatnich latach działaniem w kierunku zrównoważonego rozwoju, wykorzystanie bioodpadów jako „zielonych adsorbentów”, cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Termin „zielone adsorbenty” odnosi się do materiałów pochodzących z recyklingu z różnych źródeł, w tym z sektora leśnego, rolniczego i spożywczego. Pierwszym biosorbentem opracowanym do adsorpcji zanieczyszczeń były żywe lub nieożywione mikroorganizmy, które były używane w oczyszczaniu ścieków i odpadów w połowie lat 90 XX wieku. Natomiast w ciągu ostatnich kilku dekad prowadzi się badania nad adsorpcją zanieczyszczeń za pomocą biosorbentów, które są przygotowywane z odnawialnych surowców jakimi są odpady rolnicze, żywnościowe, odchody zwierzęce oraz odpady komunalne i gospodarcze. Ta przyjazna dla środowiska technologia o obiegu zamkniętym jest zgodna z 12 zasadami zielonej chemii.

Zainteresowanie wśród naukowców zastosowaniem biosorbentów do usuwania zanieczyszczeń w ostatnim dziesięcioleciu sukcesywnie rośnie, co zostało przedstawione na Rys. 1.

Głównie badania polegały na usuwaniu z roztworów wodnych zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie, barwniki, farmaceutyki, substancje ropopochodne i inne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne.

Biosorbenty są przyjazne dla środowiska, a ich wykorzystanie wpisuje się w koncepcję gospodarki cyrkulacyjnej. Niedrogie biosorbenty powstające na bazie odpadów zmniejszają zanieczyszczenie środowiska dwukrotnie. Po pierwsze, mogą nisko kosztowo usuwać zanieczyszczenia ze ścieków, a po drugie, mogą ograniczyć ilość wytwarzanych odpadów. Dodatkowo niektóre biosorbenty mogą być regenerowane, a zanieczyszczenia np. metale odzyskiwane. Biosorbenty charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, posiadają liczne grupy funkcyjne i dużą porowatość, przez co wykazują wysokie zdolności sorpcyjne szerokiej gamy zanieczyszczeń.



Rys. 1. Ilość publikacji wydanych w okresie 2004 - 2024. Baza danych Web of Science, słowa - kluczowe: „biosorbent” i „remove” (05.10.2024).

2. Opis zagadnienia i przegląd literatury

2.1 Charakterystyka biosorbentów

Obecnie surowcami do wytwarzania biosorbentów są odpady pochodzące głównie z produkcji rolniczej (np. słoma, łuski ryżowe), leśnej (np. igły, szyszki, trociny, kora drzew), przemysłowych produktów ubocznych, osadów, gleby, materiałów morskich i innych. W ostatnim czasie nastąpiło duże zainteresowanie odpadami rolniczymi, które można podzielić na cztery grupy: (1) odpady zbożowe (słoma, łuski), (2) odpady owocowe (pestki, skórki, skorupki), (3) odpady roślinne (kolby, buraki, łodygi) i (4) biosorbenty reprezentowane przez żywą i nieożywioną biomasę: algi, grzyby i bakterie. Biosorbenty roślinne posiadają porowatą strukturę i dużą powierzchnię właściwą. Podstawowe składniki biomasy odpadów rolniczych to celuloza, hemiceluloza, lignina, lipidy, białka, cukry proste, węglowodory i skrobia, które mają różnorodne grupy funkcyjne (np. alifatyczne, fenolowe, hydroksylowe, grupy metoksyłowe i karbonyłowe) ułatwiające tworzenie kompleksów z zanieczyszczeniami, które pomagają w usuwaniu toksyn ze ścieków (Kainth i in. 2024).

Biomasa taka jak łodygi kukurydzy, słoma pszeniczna i łuski ryżowe, bogate są w celulozę i ligninę. Te składniki strukturalne, oferują miejsca wiązania jonów metali ciężkich i z tego względu mogą zostać wykorzystane jako ich biosorbenty. Wytłoki z trzciny cukrowej zawierają celulozę i hemicelulozę, przez co są skuteczne w usuwaniu zanieczyszczeń, takich jak barwniki i metale ciężkie. Natomiast skórki owoców cytrusowych (pomarańcze i cytryny) są obfitym źródłem pektyny i innych związków organicznych, dzięki czemu mogą być stosowane do usuwania metali ciężkich, barwników i zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Również skórki bananów okazały

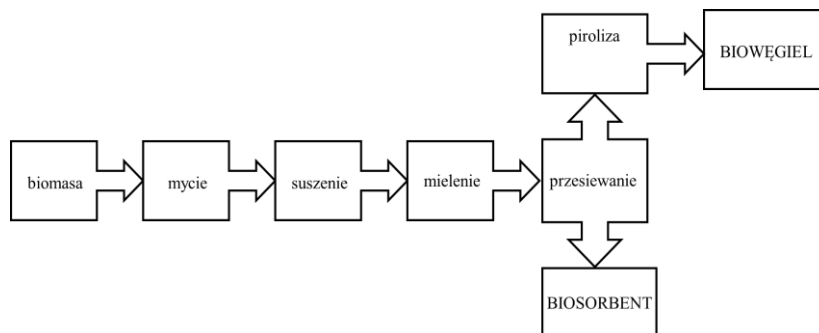
się obiecujące jako biosorbenty, gdyż charakteryzują się wysoką zawartością celulozy i polifenoli (Staszak i Regel-Rosocka 2024).

Pożądanymi cechami idealnego biosorbenta (Dey i in. 2024) są:

- silne przyciąganie zanieczyszczeń i wysoka zdolność do biosorpcji,
- niski koszt pozyskiwania i wytwarzania,
- dostępność w dużych ilościach,
- prosta desorpcja zaadsorbowanych zanieczyszczeń,
- możliwość wielokrotnego/ponownego wykorzystania.

2.2 Przygotowanie biosorbentów

Otrzymywanie biosorbentu z naturalnego materiału (biomasy) przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Proces otrzymywania biosorbentu.

Pojemność sorpcyjna to jeden z najważniejszych parametrów charakteryzujących biosorbenty. Jednak zastosowanie tych materiałów zależy nie tylko od ich pojemności sorpcyjnej, ale także możliwości ponownego ich wykorzystania. Większość materiałów lignocelulozowych ma niewielką powierzchnię sorpcyjną, dlatego należy zwiększać aktywność biosorbentów w celu polepszenia efektywności procesów biosorpcji, jak i regeneracji. Modyfikacja może mieć formę wstępnego oczyszczania, ponieważ stosowanie nieoczyszczonych biosorbentów, zwłaszcza materiałów odpadowych roślinnych, może powodować uwalnianie związków organicznych do oczyszczanej wody (Staszak i Regel-Rosocka 2024). Modyfikacja powierzchni adsorbentu oznacza dostosowanie jej fizycznych, chemicznych lub biologicznych właściwości w celu uzyskania różnych form na powierzchni przez co efektywność adsorpcji znacznie wzrasta. Proces ten obejmuje usuwanie zanieczyszczeń powierzchniowych w celu wywołania zmian fizycznych i chemicznych, takich jak energia powierzchniowa, reaktywność, ładunek powierzchniowy, hydrofobowość. Można to uzyskać przy użyciu metod mechanicznych, termicznych i chemicznych lub przy użyciu kombinacji tych metod.

Procesy mechaniczne i termiczne są stosowane w celu tworzenia porów na powierzchni, podczas gdy metody chemiczne są stosowane w celu poprawy właściwości sorpcyjnych powierzchni.

Modyfikację chemiczną można przeprowadzić przy użyciu roztworów kwasowych, zasadowych lub obojętnych. Modyfikacja kwasowa to proces utleniania na mokro, który obejmuje użycie kwasów organicznych (kwasu octowego, karboksylowego, mrówkowego i szczawiowego) lub nieorganicznych (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl). Natomiast modyfikacja alkaliczna poprawia zdolność adsorpcji ujemnie naładowanych cząstek dzięki zwiększeniu ilości alkalicznych grup funkcyjnych, które adsorbują ładunek dodatni na swojej powierzchni. Proces ten można przeprowadzić poprzez traktowanie adsorbentów roztworami np. NaOH , KOH , Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 . Alkaliczacja zmniejsza zawartość ligniny i hemicelulozy w materiale adsorbującym i poprawia jego właściwości mechaniczne i stabilność termiczną poprzez wiązanie wodorowe, wymianę jonową i reakcje kompleksowania pomiędzy zalkalizowanym sorbentem a zanieczyszczeniami. Innym procesem chemicznym stosowanym do modyfikacji powierzchni jest stosowanie środków utleniających (KMnO_4 , H_2O_2) lub środków obojętnych (ZnCl_2 i NaCl) (Adewuyi 2020).

Dowodzono, że pod względem wydajności adsorpcji, modyfikacje chemiczne są bardziej efektywne w porównaniu z procesami modyfikacji fizycznej (Ungureanu i in. 2023).

2.3 Mechanizm biosorpcji

Proces biosorpcji obejmuje trzy etapy: (1) transport adsorbentu w fazie płynnej na powierzchnię biosorbentu, (2) ruch adsorbentu do porów biosorbentu (dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa) i (3) utrwalanie adsorbentu na powierzchni biosorbentu. Proces może być prowadzony w systemie wsadowym – układy są mieszane lub w trybie ciągłym (kolumna wypełniona sorbentem) (Adewuyi 2020). Biorąc pod uwagę sorpcję metali stwierdzono, że obejmuje ona kilka mechanizmów, które różnią się jakościowo i ilościowo w zależności od rodzaju, pochodzenia i procedury przetwarzania bioodpadów. Biomasa pochodzenia rolniczego składają się z ligniny, celulozy, hemicelulozy, ekstraktów, lipidów, białek, cukrów, wody i wielu innych związków posiadających różnorodne grupy funkcyjne. Zdolność tych odpadów do wiązania metali wynika w dużej mierze z obecności grup funkcyjnych na ścianie komórkowej biomasy, takich jak grupy hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe aminowe, fosforanowe i eterowe, które mogą przyciągać jony metali ciężkich w roztworach wodnych. Jony metali są przyciągane i wiązane z biomasą przez złożony proces, który obejmuje szereg mechanizmów, takich jak adsorpcja na powierzchni i porach, wymiana jonowa, oddziaływania elektrostatyczne, wytrącanie powierzchniowe, chelatowanie, adsorpcję fizyczną i tworzenie kompleksów między kationami metali i ligandami zawartymi w ścianie komórkowej struktury biosorbentu. Aby zbadać mechanizm, konieczne jest posiadanie dokładnych informacji o strukturze ściany komórkowej biomasy, jak również chemii roztworu (Farooq i in. 2010).

2.4 Optymalizacja parametrów procesu sorpcji

W celu zwiększenia skuteczności procesów biosorpcji, należy stosować optymalne parametry operacyjne, do których głównie należą pH, temperatura, czas kontaktu, powierzchnia i stężenie biomasy. Dla każdego rodzaju biosorbentu i zanieczyszczeń parametry te są odmienne. Optymalizacja tych warunków ma kluczowe znaczenie dla osiągnięcia możliwie najwyższej wydajności sorpcji i zapewnienia jej praktycznej stosowalności w różnych warunkach przemysłowych. Poniżej opisano wpływ najważniejszych parametrów na biosorpcję metali.

Wpływ pH

pH roztworu jest uważane za jeden z najważniejszych parametrów, które określają wydajność procesu biosorpcji. Biosorpcja jest uważana za to samo, co proces wymiany jonowej, w którym biomasa może być postrzegana jako naturalny wymiennik jonowy, składający się głównie ze słabo kwaśnych i zasadowych grup, t.j. hydroksylowa, karboksylowa, karbonylowa (Ungureanu i in. 2023). Wraz ze zmianą pH roztworu, zmienia się zachowanie każdej z tych grup funkcyjnych, jak i zmienia się specjacja jonów metali. Z reguły wraz ze wzrostem pH roztworu, biosorpcyjne usuwanie metali kationowych wzrasta, podczas gdy metali anionowych maleje. Przy niższym pH, ogólny ładunek powierzchniowy biosorbentu będzie dodatni. Jony H^+ skutecznie konkurują z kationami metali, powodując spadek zdolności biosorpcji. Gdy wartości pH wzrastają, powierzchnia biosorbentu staje się coraz bardziej ujemnie naładowana, co sprzyja wychytowi jonów metali dzięki oddziaływaniu elektrostatycznemu. Przy bardzo wysokim pH biosorpcja ustaje i rozpoczyna się wytrącanie wodorotlenku metalu. Na przykład zakres optymalnego pH do usuwania metali w przypadku biosorbentów lignocelulozowych, takich jak wyłoki z trzciny cukrowej, kolby kukurydzy, trociny lub odpady owocowe, wynosi od pH 4 do 7 (Farooq i in. 2010).

Wpływ temperatury

Temperatura jest bardzo ważnym parametrem wpływającym na sorpcję jonów metali, który ma związek z termodynamiką procesu biosorpcji. Jest ona bezpośrednio związana z energią kinetyczną jonów metali i może odpowiadać za proces dyfuzji jak i rozpuszczalność jonów metali (Farooq i in. 2010). Proces ten może mieć charakter egzotermiczny lub endotermiczny. W zależności od grup funkcyjnych powierzchni danego sorbentu, temperatura ma określony wpływ na pojemność adsorpcyjną. Wzrost lub spadek temperatury powinien powodować zmianę ilości usuniętego metalu.

Wielu badaczy twierdzi, że procesy biosorpcji są egzotermiczne, co oznacza, że szybkość biosorpcji wzrasta wraz ze spadkiem temperatury (Mukherjee i Halder 2018; Nguyen i in. 2013).

W przypadku stosowania żywych komórek mikrobiologicznych, stosowanie temperatury powyżej 50 °C, przeważnie utrudnia proces wchłaniania metali. Wysoka temperatura może również skutkować fizycznym uszkodzeniem biosorbentu. Chociaż w niektórych przypadkach wyższe temperatury mogą również prowadzić do wzrostu wchłaniania biosorpcyjnego. Jednak powszechnym wnioskiem wielu badań jest to, że wpływ temperatury jest ograniczony i występuje tylko w pewnym zakresie temperatur. Z tego powodu w większości eksperymentów biosorpcyjnych powszechnie stosuje się temperaturę pokojową (Farooq i in. 2010).

Dawkowanie adsorbentu

Dawkowanie adsorbentu jest istotnym parametrem, który silnie wpływa na stopień biosorpcji. W wielu badaniach zaobserwowano, że wyższe dawkowanie adsorbentu zwiększa skuteczność usuwania zanieczyszczeń, co jest spowodowane zwiększoną dostępnością powierzchni adsorbentu. To z kolei powoduje wzrost liczby miejsc wiązania na powierzchni adsorbentu. Jednak wraz ze wzrostem dawki adsorbentu, ilość zaadsorbowanego zanieczyszczenia na jednostkę masy adsorbentu ulega zmniejszeniu. Przypisano ten efekt nakładaniu się miejsc adsorpcji, co prowadziło do zmniejszenia całkowitej powierzchni (Mukherjee i Halder 2018). Dlatego istotna jest optymalizacja proporcji dawkowania masy biosorbentu do ilości sorbowanych związków.

Charakterystyka biomasy

Właściwości powierzchni i grupy funkcyjne obecne w biomacie mają duży wpływ na zdolność biosorpcji. Grupy funkcyjne obecne w biomacie odgrywają dominującą rolę w procesie sorpcji, ponieważ następuje interakcja pomiędzy adsorbentem a grupami funkcyjnymi powierzchni. Również przygotowanie biosorbentu jest ważnym parametrem, który poprawia proces sorbowania zanieczyszczeń. Obróbka fizyczna poprzez gotowanie, autoklawowanie, nadmierne suszenie itp. często prowadzi do zakłóceń mechanicznych i wpływa na obniżenie właściwości wiążących, natomiast obróbka chemiczna często zwiększa zdolność biosorpcji (Adewuyi i in. 2020).

Biorąc pod uwagę powierzchnię, dostępność porów i dyfuzję wewnątrzcząsteczkową, wielkość cząstek biosorbentu również odgrywa ważną rolę. Często obserwowano, że biosorbenty o mniejszych rozmiarach cząstek wykazują większą pojemność sorpcyjną ze względu na większą powierzchnię właściwą, co zwiększa dostępność miejsc wiązania dla adsorbatów (Farooq i in. 2010).

2.5 Regeneracja i usuwanie biosorbentów

Desorpcja i regeneracja zużytych biosorbentów jest podstawą określenia ekonomicznej opłacalności procesu sorpcji zanieczyszczeń z wody. Biosorbenty obciążone jonami metali można regenerować przez desorpcję. Jony metali zatrzymane na sorbencie mogą zostać uwolnione w roztworze wodnym, tak aby sorbent mógł zostać ponownie wykorzystany w kolejnych cyklach biosorpcji (Staszak i Regel-Rosocka 2024; Madeła i Skuza 2021). W przypadku stosowania biowęgla po sorpcji metali, proces desorpcji jest niezwykle ważny z uwagi na nakłady jakie poniesiono na jego otrzymanie.

Proces desorpcji może opierać się na różnych mechanizmach takich jak wytrącanie, kompleksowanie lub wymiana jonowa. Różne kwasy i zasady (NaOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃, Ca(NO₃)₂, NaNO₃) są używane jako odczynniki do desorpcji (Fdez-Sanromán i in. 2020). Desorpcję można również wykonać poprzez wymywanie rozpuszczalnikami lub mieszaninami rozpuszczalników. Proces wymywania powoduje rozrywanie wiązań utworzonych między adsorbentem a adsorbentem, po czym adsorbat jest uwalniany do roztworu. Ważne jest, aby użyć odpowiedniego desorbentu, który z jednej strony będzie wydajny, a z drugiej strony nie uszkodzi powierzchni biosorbentu, co umożliwi jego ponowne wykorzystanie (Farooq i in. 2010). Pozostałe techniki regeneracji sorbentów opierają się na desorpcji termicznej np. parą wodną, gazem obojętnym, gorącą wodą, mikrofalami oraz obejmują metody rozkładu tj. utlenianie, elektrochemię, ultradźwięki i metody mikrobiologiczne (Staszak i Regel-Rosocka 2024). W przypadku, gdy w wyniku adsorpcji zachodzą nieodwracalne reakcje, to w takich przypadkach następuje zniszczenie adsorbentu, zniszczenie adsorbentu lub oba kroki jednocześnie (Kainth i in. 2024).

Dużym problemem są biosorbenty z zaadsorbowanymi substancjami niebezpiecznymi takimi jak np. farmaceutyki. Aby uniknąć wtórnego zanieczyszczenia i zapewnić bezpieczeństwo środowiskowe konieczne jest odpowiednie nimi zarządzanie. W tym przypadku proponuje się ich usuwanie przez składowanie na składowisku, spalanie, detoksykację poprzez obróbkę chemiczną (obróbka kwasem lub zasadą) lub ich oczyszczanie poprzez alternatywne metody bioremediacji z wykorzystaniem mikroorganizmów, takich jak bakterie i grzyby (Bacelo i in. 2016).

2.6 Zastosowanie biosorbentów do usuwania zanieczyszczeń z wody

W ostatnich latach biosorpcja jest uważana za wydajną i przyjazną dla środowiska alternatywną technologię usuwania z wód i ze ścieków metali ciężkich, farmaceutyków, barwników, pestycydów, składników produktów do pielęgnacji ciała, substancji nieorganicznych i innych substancji generowanych przez różne gałęzie przemysłu. Oprócz oczyszczania wody, technologia biosorpcji znalazła głównie zastosowanie w odzyskiwaniu metali ze ścieków i procesach hydrometalurgicznych. Potencjalnymi sorbentami metali mogą być glony, grzyby, bakterie, drożdże, odpady rolnicze i przemysłowe oraz biomasa roślinna (mech, liście i inne). Każda z tych grup wiąże metale ciężkie w różnym stopniu. W ostatnim czasie glony, grzyby i zarodniki przyciągnęły uwagę naukowców jako wydajne i zrównoważone biosorbenty do usuwania metali i innych zanieczyszczeń ze względu na ich dużą powierzchnię, stosunkowo niski koszt i powszechną dostępność. Te biosorbenty charakteryzują się dużą zdolnością wiązania związaną z obfitością makrocząstek w ścianach swoich komórek, na przykład polisacharydów, białek i lipidów (Shrestha i in. 2021; Bacelo i in. 2016; Staszak i Regel-Rosocka 2024). Łupiny są produktem ubocznym powszechnie stosowanym do usuwania toksycznych metali, substancji organicznych jak i nieorganicznych (np. azotany) ze ścieków. Badania wykazały, że do tego celu można stosować łupiny ryżowe oraz łuski: orzeszków ziemnych, słonecznika, kukurydzy, kawy lub orzecha włoskiego (Ungureanu i in. 2023). W wielu badaniach naukowych jako naturalne adsorbenty stosowano różne pestki owoców takie jak pestki moreli, oliwek, brzoskwiń, śliwek, mango i pestki wiśni (Bacelo i in. 2016; Estrada-Almeida i in. 2024). Dobre wyniki biosorpcji uzyskano stosując skórki pomarańczowe, odpady herbaciane, drut kokosowy, skórki bananów i kukurydzę (Estrada-Almeida i in. 2022). Również liście mogą być wykorzystywane jako naturalne materiały adsorpcyjne ze względu na ich obfitość w przyrodzie i wysoką zawartość związków lignocelulozowych (Bacelo i in. 2016).

3. Podsumowanie

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem biomasy do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Stosowanie biosorbentów do tego celu jest alternatywą dla sorbentów syntetycznych i innych tradycyjnych metod. W procesach oczyszczania można wykorzystywać odpady naturalne z produkcji rolniczej, leśnej i spożywczej, jak również mikroorganizmy takie jak bakterie, grzyby czy glony.

Przeprowadzone rozeznanie literaturowe wskazuje, że na efektywność biosorpcji wpływa wiele czynników. Proces ten jest uzależniony od rodzaju sorbentu, substancji adsorbowanej, jak i pozostałych składników wody. Dodatkowo przygotowanie biomasy w celu otrzymania biosorbenta wymaga zastosowania procesów mycia, mielenia i modyfikacji powierzchni. Natomiast sam proces sorpcji jest uzależniony od takich czynników jak pH, temperatury, czasu kontaktu, stopnia zmielenia czy stężenia biomasy.

4. Literatura

- Adewuyi A (2020) Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. *Water* 12, 1551.
- Bacelo HAM, Santos SCR, Botelho CMS (2016) Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. *Chemical Engineering Journal* 303, 575–587.
- Dey S, Uppala P, Sambangi A i in. (2022) Recycling of solid waste biosorbents for removal of nitrates from contaminated water. *Cleaner and Circular Bioeconomy* 2, 100014.

- Dey S, Veerendra GTN, Manoj AVP i in. (2024) Removal of chlorides and hardness from contaminated water by using various biosorbents: A comprehensive review. *Water-Energy Nexus* 7: 39–76.
- Estrada-Almeida AG, Castrejón-Godínez ML, Mussali-Galante P i in. (2024) Pharmaceutical Pollutants: Ecotoxicological Impacts and the Use of Agro-Industrial Waste for Their Removal from Aquatic Environments. *Journal of Xenobiotics* 14, 1465–1518.
- Farooq U, Kozinski J, Khan MA i in. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology* 101, 5043–5053.
- Fdez-Sanromán A, Pazos M, Rosales E i in. (2020) Unravelling the environmental application of biochar as low-cost biosorbent: A review. *Applied Sciences* 10, 7810.
- Kainth S, Sharma P, Pandey OP (2024) Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials. *Applied Surface Science Advances* 19, 100562.
- Madela M, Skuza M (2021) Towards a circular economy: analysis of the use of biowaste as biosorbent for the removal of heavy metals. *Energies* 14, 5427.
- Mukherjee S, Halder G (2018) A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6: 1257–1270.
- Nguyen TAH, Ngo HH, Guo WS i in. (2013) Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 148: 574-585.
- Shrestha R, Ban S, Devkota S i in. (2021) Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9: 4, 105688.
- Staszak K., Regel-Rosocka M (2024) Removing heavy metals: cutting-edge strategies and advancements in biosorption technology. *Materials* 17, 1155.
- Ungureanu EL, Mocanu AL, Stroe CA i in. (2023) Agricultural byproducts used as low-cost adsorbents for removal of potentially toxic elements from wastewater: A comprehensive review. *Sustainability* 15, 5999.

14. Mechanizm działania olejków eterycznych jako bioherbicydy i biofungicydy

Mechanisms of action of essential oils as bioherbicides and biofungicides

Emilia Ramatowska, Emilia Bujnowska, Elżbieta Wołejko, Agata Jabłońska-Trypuć,
Urszula Wydro

Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Politechnika Białostocka

Opiekunowie naukowci: dr hab. inż. Elżbieta Wołejko, prof. PB, dr inż. Urszula Wydro,
dr hab. Agata Jabłońska-Trypuć, prof. PB.

Emilia Ramatowska: ramatowskaemilia@gmail.com

Słowa kluczowe: biopestycydy, PEO, rolnictwo

Streszczenie

Ze względu na naukowo udokumentowaną toksyczność i kancerogenność wielu stosowanych pestycydów i fungicydów, naukowcy ciągle poszukują alternatywnych substancji o mniejszej szkodliwości. W ostatnich latach obserwujemy ciągły wzrost zainteresowania badaniami nad wykorzystaniem roślinnych olejków eterycznych (PEO, z ang. plant essential oils) w rolnictwie, jako nowoczesnych biopestycydów (Mossa 2016). PEO, uzyskiwane z różnych części roślin, takich jak liście, korzenie, łodygi i owoce, zawierają bogaty zestaw związków chemicznych – monoterpenów, aldehydów, ketonów i fenoli – które wykazują cechy biopestycydowe (El-Hefny i in. 2019). Mechanizm działania olejków polega na hamowaniu wzrostu chwastów, które jest konsekwencją hamowania kiełkowania nasion i zakłócania procesów fotosyntezy, a ich działanie wpływa na ultrastrukturę komórek chwastów, co skutkuje uszkodzeniami organelli komórkowych i śmiercią komórek. W prezentowanej pracy przeglądowej opisano aktualny stan wiedzy, dotyczący badań prowadzonych nad najbardziej popularnymi PEO, ich składem i mechanizmem działania jako biopestycydów i biofungicydów.

1. Wstęp

W ostatnich czasach, rozwój biopestycydów z roślinnych olejków eterycznych (PEO) jest coraz częściej uważany za jeden z najbardziej eksplorowanych obszarów badań naukowych (Mossa, A.T.H. 2016). Różne metody, np. destylacja (hydrodestylacja, destylacja z parą wodną lub destylacja sucha) oraz środki mechaniczne są powszechnie stosowane do ekstrakcji czystych PEO z liści, korzeni, łodyg, owoców, nasion, skórki owoców, drewna, kory, żywicy, kwiatów itp. (El-Hefny i in. 2019). Większość tych części roślin jest bogata w różnorodne metabolity wtórne, np. terpeny, aldehydy, ketony, fenole itp. Wśród tych grup mogą znajdować się różne podkategorie identyfikowane jako: monoterpeny (np. limonen, alfa-pinen, mircen i eukaliptol), alkohole terpenowe (np. geraniol i linalol), aldehydy terpenowe (np. cytral i cytronellal), alkohole ketonowe (np. karwon), terpeny fenolowe (np. tymol i karwakrol), fenylopropanoidy (np. eugenol), tlenki terpenów seskwiterpeny. PEO to, odpowiedniki biopestycydów, ale ich popularność komercyjna jest utrudniona z powodu wysokiej lotności, szybszej degradacji i zmniejszonej rozpuszczalności w wodzie. Dlatego, aby zniwelować te ograniczenia, PEO są kapsułkowane w różnych matrycach (takich jak polimery) w celu zachowania ich właściwości biologicznych i zwiększenia trwałości. W skali światowej najczęściej stosowanymi pestycydami są herbicydy, a zaraz po nich insektycydy grzybobójcze. Mniej badań naukowych jest prowadzonych na rodentycydach i nicieniocydach. Najczęściej stosowane metody ekstrakcji PEO, takie jak destylacja parowa czy hydrodestylacja, są wykorzystywane do pozyskiwania olejków z różnych części roślin, które są bogate w metabolity wtórne, takie jak terpeny, aldehydy, ketony i fenole (El-Hefny i in. 2019).

2. PEO jako bioherbicydy

Herbicydy stosowane długotrwale i w nadmiarze generują szerzenie się zjawiska oporności na nie chwastów, zaburzają i niszczą bioróżnorodność środowiskową, prowadząc do degradacji

środowiska. Aby ograniczyć niekorzystne oddziaływanie herbicydów na środowisko, planuje się wprowadzić PEO, które mogą być przydatne w zrównoważonej i ekologicznej ochronie przed chwastami. Właściwości chwastobójcze PEO są regulowane przez interakcje allelopacyjne z innymi roślinami i allelochemikalia (substancje chemiczne odpowiedzialne za efekty allelopacyjne). Allelopatia to wzajemne biochemiczne oddziaływanie roślin, gdzie jeden gatunek syntetyzuje i wydziela substancje, które mogą stymulować lub hamować wzrost innych gatunków. Wodne PEO (w ilościach 10, 100 i 1000 mg L⁻¹) wydobyte z różnych roślin z rodziny astrowatych, zwłaszcza z gatunków bylicy (łac. *Artemisia*) i rzepienia pospolitego (łac. *Xanthium strumarium*), negatywnie wpływają na kiełkowanie takich chwastów jak szarłat szorstki (łac. *Amaranthus retroflexus*) i włośnica zielona (łac. *Setaria viridis*) (Benvenuti i in. 2017).

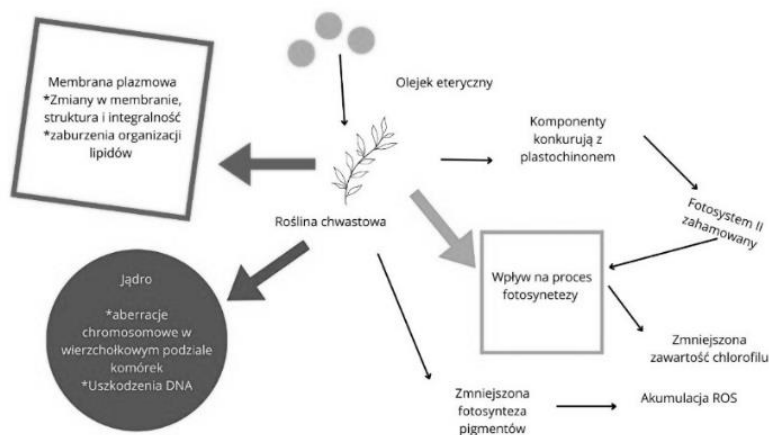
Głównymi składnikami aktywnymi zidentyfikowanymi w wodnych PEO były: keton artemizji, 1,8-cyneol, trans-non-kreol, chryzantenon, beta-pinen, kamfora, borneol, alkohol Yomogi i alkohol Artemisia. Wodne roślinne olejki eteryczne cytrusa (łac. *Citrus aurantifolia*) Swingle i jego główne składniki (cytral i limonen) wykazują działanie fitotoksyczne (przy stężeniach 0,1–1,5 mg/ml PEO) i cytotoksyczne (przy stężeniach 0,01–0,10 mg/ml PEO) w badanych chwastach. Olejki eteryczne jałowca płozącego (łac. *Juniperus horizontalis*) Moench wykazywały szkodliwy wpływ na kiełkowanie chwastów, zwłaszcza koniczyzny łąkowej (łac. *Trifolium pratense* L.) i życicy trwałej (łac. *Lolium perenne*). Otrzymane olejki eteryczne jałowca płozącego (łac. *Horizontalis*) wykazywały także działanie jako inhibitory kiełkowania nasion (w stężeniach 0,5, 5 i 100 µg ml⁻¹), a także fitotoksyczny wpływ na długość korzenia lnu trwałego (łac. *Linum perenne*) we wszystkich stężeniach (Grul'ová i in. 2022). Wielu badaczy udokumentowało działanie chwastobójcze PEO z różnych gatunków eukaliptusa. Na przykład PEO eukaliptusa niebieskiego (łac. *Eucalyptus gunnii* Hook.f.) i *E. pulverulenta* (przy 100, 250, 500 i 1000 mg mL⁻¹) były fitotoksyczne dla chwastu Portulaka pospolitego (łac. *Portulaca oleracea* L.). 1,8-cyneol został zidentyfikowany jako główny składnik aktywny obu PEO, między innymi alfa-pinen w pierwszym i beta-pinen w drugim. Dostępne w handlu PEO z eukaliptusa cytrynowego (łac. *Eucalyptus citriodora* Hook.), lawendy wąkolistej (łac. *Lavandula angustifolia* Mill.) i sosny pospolitej (łac. *Pinus sylvestris*) (w zakresie stężeń 0,125–1,0 µl ml⁻¹) okazały się skuteczne w zwalczaniu chwastów, mając jednocześnie niewielki lub żaden wpływ na rośliny uprawne. Linalol, 1,8-cyneol, i kamforę uznano za składniki dominujące (Benvenuti i in. 2017). Inne raporty z badań na temat wodnych PEO Sosny kalifornijskiej (łac. *Pinus radiata* D. Don.) i Cyprusu wiecznie zielonego (łac. *Cupressus sempervirens* L.) (w zakresie stężeń 1,0–6,0 µl ml⁻¹) wskazują na fitotoksyczne działanie tych olejków na kiełkowanie i wzrost kilku chwastów, w tym Sporku Wolnego (łac. *S. Arvensis*), Lolium rigidum Gaud, Koniczyzny różnoogonkowej (łac. *Trifolium campestre* Schreb) i Mozgi kanaryjskiej (łac. *Phalaris canariensis* L.). Alfa-pinen, alfa-cedrol, 3-karen, beta-pinen i limonen w badaniach zidentyfikowano jako główne składniki roślinnych olejków eterycznych (Ismail A. i in., 2013). Podobnie PEO (roztwór wodny sulfotlenku dimetylu (DMSO) różnych gatunków Origanum (*Origanum syriacum* L., *O. onites* L. i *O. majorana* L.) (w 5, 10 i 20 µl Petri-1) zmniejszył szybkość kiełkowania różnych chwastów, m.in. tabołów polnych (łac. *Thlaspi arvense* L.), szarlatu szorstkiego (łac. *A. retroflexus*), szczawu kędzierzawego (łac. *Rumex Crispus* L.) i sałaty kompasowej (łac. *Lactuca serriola* L.) w testach na szalkach Petri'ego i w doświadczeniach szklarniowych (Yassine i in. 2021). W olejkach tych występowały głównie karwakrol, tymol i α-terpineol.

Opisane powyżej badania, przeprowadzone przez różne zespoły naukowców wykazują wyraźnie działanie chwastobójcze różnych PEO lub ich pojedynczych składników, co oznacza, iż próbę zastąpienia stosowania syntetycznych herbicydów naturalnymi produktami roślinnymi można podjąć na większą skalę. W przeciwnieństwie do pestycydów chemicznych produkty naturalne mogą wspierać wiele mechanizmów chwastobójczych, pełniąc funkcję wysoce skutecznych bioherbicydów. Na przykład, PEO mogą zmniejszać potencjał kiełkowania nasion i wzrost roślin poprzez hamowanie aktywności α-amylaz. Są to enzymy hydrolityczne, które katalizują rozkład polisacharydu skrobi na mniejsze fragmenty, takie jak maltoza, dekstryny i glukoza. W komórkach roślinnych pełnią kluczową rolę podczas kiełkowania nasion, umożliwiając mobilizację zapasów energetycznych zgromadzonych w postaci skrobi. Dzięki temu dostarczają młodej roślinie łatwo przyswajalne cukry niezbędne do wzrostu i rozwoju. Ponadto α-amylazy uczestniczą w regulacji

metabolizmu węglowodanów, co wpływa na równowagę energetyczną komórki oraz sygnalizację metaboliczną.

2.1 Wpływ suplementacji PEO na fotosyntezę i integralność ultrastruktury chwastów

Jednym z mechanizmów działania PEO na chwasty jest zaburzenie procesu fotosyntezy w komórkach chwastów. Zawartość chlorofilu jest wiarygodnym wskaźnikiem efektywności fotosyntezy, a co za tym idzie spadek tej wartości wskazuje na negatywny wpływ PEO na mechanizmy fotosyntezy chwastów (Rys. 1) (Lins L. i in, 2019).



Rys. 1. Wpływ olejków eterycznych roślin na aparat fotosyntetyczny i integralność ultrastruktury chwastów (Lins i in. 2019).

Na przykład PEO *Artemisia fragrans* Willd. redukuje biosyntezę pigmentów fotosyntetycznych, zmniejsza efektywność fotosyntezy i spowalnia łańcuch transportu elektronów u chwastów wieloletnich Powoju polnego (łac. *Convolvulus arvensis* L.). Z kolei ważny herbicyd otrzymany z łac. *Piper sylvaticum* hamuje fotosystem II (PS II) poprzez konkutowanie z miejscami wiązania plastochinonu (transporter elektronu biorący udział w fotosyntezie). Inne szkodliwe skutki tego herbicydu, takie jak zaburzenie integralności błony komórkowej zaobserwowano także u chwastów docelowych (Dayan i in., 2020).

Aplikacja PEO z Niepokalanka chińskiego (łac. *Vitex negundo* L.) wpływa na podział komórek wierzchołkowych i wywołała uszkodzenie DNA w wierzchołkach korzeni cebuli zwyczajnej (łac. *Allium cepa* L.) (Issy i in. 2020). Można więc powiedzieć, że mechanizm działania PEO na chwasty jest różny w zależności od rośliny i jest w dużym stopniu zróżnicowany zależnie od składu chemicznego różnych PEO lub ich składników. Na przykład, fenylopropanoidy mogą działać poprzez wiązanie się z receptorami błonowymi, natomiast monoterpeny mogą zakłócać organizację lipidów.

3. PEO jako biofungicydy

Obecnie istnieją dowody na to, że stosowanie niektórych chemicznych środków grzybobójczych powoduje długotrwałe, poważne i negatywne skutki dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Zatem poleganie głównie na tych pestycydach syntetycznych w walce z chorobami roślin jest wysoce niepożądane. Wobec tego biofungicydy na bazie PEO można uznać za przyjazne dla środowiska alternatywy, które mogą zapobiegać chorobom roślin, szczególnie tym powodowanym przez grzyby chorobotwórcze. Dotychczas przeprowadzono wiele badań *in vitro* nad PEO w celu poszerzenia zakresu wiedzy na temat działania mykobójczego PEO (Zaker 2014). W tym celu pozyskuje się grzyby z próbek skażonych patogenami lub odizolowane z różnych skażonych miejsc, takich jak zakażona część rośliny lub obiekty dziedzictwa kulturowego. W wielu publikacjach na temat PEO odnotowano, iż odgrywają one kluczową rolę w zmniejszeniu strat handlowych owoców spowodowanych chorobami późniejszymi. Na przykład kilka PEO (w zakresie stężeń 500–

1000 $\mu\text{L L}^{-1}$) mogłoby zapobiegać cytrusowej zgniliznie owoców wywołanej przez grzyby. W tym przypadku, kropelki PEO działały grzybobójczo i hamowały rozwój grzybów, ale nie były w stanie całkowicie wyeliminować kolonii grzybów (Regnier i in, 2014).

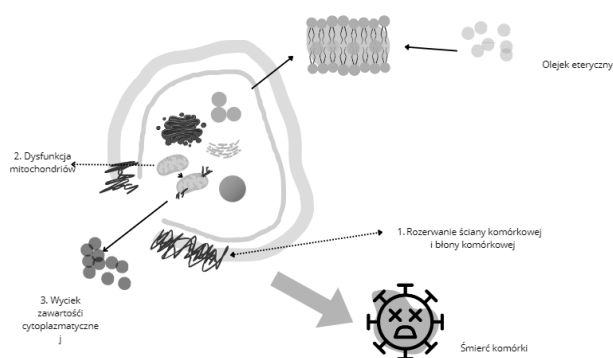
PEO z *Origanum vulgare* O.F.Müll wykazują silne działanie przeciwgrzybowe wobec różnych grzybów chorobotwórczych, w tym *Monilinia fructicola* Honey, *Aspergillus niger* van Tieghem, *Penicillium expansum* szczególnie przy stężeniach olejków wynoszących 500 i 1000 mg L^{-1} . Zostało to wyjaśnione ze względu na lipofilowy charakter związków fenolowych (karwakrolu i tymolu) występujących w oleju, które zabijają komórki grzybów poprzez zakłócanie enzymów biorących udział w syntezie białek, produkcji energii i stabilności błony. Wzrost dziewięciu gatunków grzybów saprofitycznych (*Penicillium* sp.), które skażają głównie owoce cytrusowe, został skutecznie zahamowany przez PEO (w fazie gazowej lub wbudowany w pożywkę wzrostową) z gatunków Satureja (*Satureja cuneifolia* Ten., *S. cilicica* P.H. Davis, *S. montana* L., *S. hortensis* L., *S. thymbra* L. i *S. spicigera* (K. Koch) Boiss.) w stężeniach olejku 10, 20 i 30 μL . PEO z *Eucalyptus cinerea* F.Muell. i eukaliptusa *nicholii* Maiden i Blakely (rozcieńczony w etanolu; w stężeniu 10 μL) było skuteczne przeciwko dwóm grzybom chorobotwórczym, *B. cinerea* i *F. oxysporum* f.sp. *lycopersici*. Odnotowano również przeciwgrzybiczną aktywność PEO (4 $\mu\text{L mL}^{-1}$) z *Pinus pinea* L. i *Pinus nigra* przeciwko *B. cinerea*, *Bipolaris sorokiniana* (Saccardo) Shoemaker, *Fusarium culmorum* Saccardo, *Fusarium graminearum* Schwabe i *Fusarium avenaceum* (Corda) Saccardo. Jako główne substancje czynne tych olejów stanowiły limonen, α -pinen i β -pinen. PEO z *C. sempervirens* także hamował wzrost różnych grzybów chorobotwórczych (Grulo'va i in. 2020).

Dodatkowo badania wykonywane na płytkach Petr'iego wykazywały silne hamowanie wzrostu grzybni i kiełkowania zarodników przez 38 PEO (w stężeniach 0,125, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 i 4,0 mL L^{-1}) w patogenach grzybowych pospolitych roślin strączkowych, w tym *Aphanomyces euteiches* Drechsler, *B. cinerea*, *Colletotrichum lentis* Damm, *Didymella pisi* Chilvers, Rogers i Peever, *Didymella rabiei* (Kovachevski) Arx, *Didymella lentis* (Parikh i in. 2021).

3.1 Mechanizm działania PEO w komórkach grzybów

Wiele obiecujących badań dotyczących roli PEO jako efektywnych toksyn grzybiczych (trochę przesadzone, może lepiej „inhibitorów wzrostu grzybów”) opisały zmiany morfologiczne i strukturalne w strzępkach grzybów, takie jak zaburzenie właściwej struktury i funkcjonalności ściany komórkowej i błony, koagulacja cytoplazmy oraz uszkodzenie organelli, jako potencjalne efekty działania PEO (Rys. 2). Na przykład olejek goździkowy został uznany za fungitoksyczny, ponieważ hamował wzrost grzybów patogennych w roślinach wiśni słodkiej (Wang i in. 2019). Wyraźnie stwierdzono, że morfologia i integralność strukturalna *C. gloeosporioides* zostały całkowicie zniszczone przez zastosowanie olejku goździkowego, co potwierdzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM – wyjaśnić skrót w j. angielskim) i mikroskopii elektronowej transmisyjnej (TEM – wyjaśnić skrót w j. angielskim). Niektóre z obserwowanych efektów to przerwanie ściany komórkowej grzyba i układu endomembranowego, przeciekanie błon komórkowych oraz uwolnienie składników wewnątrzkomórkowych poza komórkę grzyba. Ponadto PEO mogą uszkadzać istotne organelle komórkowe i prowadzić do skręconych i spłaszczonych strzępek grzyba z eksponowanymi na powierzchni resztkami. PEO wykazują silne powinowactwo do ergosterolu (sterolu specyficznego dla grzybów), co ostatecznie prowadzi do zwiększenia przepuszczalności błony komórkowej, hamowania wpływu jonów wodoru (H^+) na skutek ATPazy, obrzęku komórkowego, łamania strzępek i śmierci komórki grzyba. (Dwivedy i in. 2016).

Dane literatury wskazują, że PEO są lipofilowe, co, pozwala im łatwo przenikać przez ścianę komórkową i błonę cytoplazmatyczną docelowej komórki. Ponadto, to pozbawia docelową komórkę jej warstw ochronnych kwasów tłuszczowych, polisacharydów i fosfolipidów, zwiększając w ten sposób jej przepuszczalność. (Dwivedy i in, 2016). Ogólnie rzecz biorąc, toksyczność wywołana przez PEO bierze swój początek od zmian w przepuszczalności błony komórkowej i zaburzeń równowagi w osmotycznym ciśnieniu wewnątrzkomórkowym aż po zniszczenie organelli patogenu grzybowego i wyciek cytoplazmatycznych treści oraz cząsteczek ATP (Rys. 2).



Rys. 2. Mechanizm działania olejków eterycznych ekstrahowanych z roślin, jako potencjalnych biologicznych fungicydów w komórkach grzybów. Przenikanie olejków eterycznych roślin powoduje zakłócenie funkcjonowania błony komórkowej, ściany komórkowej i istotnych organelli komórkowych, co prowadzi do wypływu składników wewnątrzkomórkowych i śmierci komórki grzyba (Dwivedy i in. 2016).

4. Podsumowanie

Biopestycydy bazujące na olejkach eterycznych (PEO) posiadają ogromny potencjał w ograniczaniu wzrostu i rozwoju różnych chwastów, szkodników oraz grzybów poprzez oddziaływanie na mechanizmy komórkowe i molekularne. Kluczowym elementem skutecznego działania tych substancji są metody aplikacji, skład chemiczny olejków oraz ich odpowiednie stężenie. Aby zwiększyć efektywność biopestycydów na bazie PEO, niezbędne są dalsze badania nad ich mechanizmami działania na poziomie molekularnym oraz rozwój technologii umożliwiających ich bardziej precyzyjne wykorzystanie.

Olejki eteryczne lub ich aktywne składniki stanowią atrakcyjną alternatywę dla syntetycznych pestycydów w rolnictwie ekologicznym. Wyróżniają się unikalnymi cechami, takimi jak łatwa biodegradowalność, różnorodność strukturalna, zdolność do oddziaływania na nowe cele molekularne oraz niska toksyczność dla organizmów wyższych, w tym ssaków. Te właściwości sprzyjają zrównoważonemu rozwojowi rolnictwa i wspierają uzyskiwanie wysokiej jakości plonów.

Wykorzystanie PEO w ochronie upraw rolnych jest perspektywicznym rozwiązaniem, które otwiera nowe możliwości zarówno w produkcji rolniczej, jak i w ochronie środowiska. Niemniej jednak, istotnym wyzwaniem pozostaje podnoszenie świadomości społecznej na temat korzyści płynących z zastosowania biopestycydów roślinnych oraz promowanie ich zrównoważonego użycia. Wymaga to zaangażowania naukowców z wielu dziedzin, w tym biotechnologii, oraz wdrażania innowacyjnych rozwiązań w praktyce rolniczej.

5. Literatura

- Benvenuti S., Cioni P. L., Flamini G. i in. (2017) Weeds for weed control: Asteraceae essential oils as natural herbicides 57: 342–353.
- Benvenuti S., Cioni P., Flamini G. i in. (2017) Weeds for weed control: Asteraceae essential oils as natural herbicides. Weed Res. 57: 342–353.
- Dayan F. E., Owens D.K., Watson S.B. i in. (2015) Boddy. Sarmentine, a natural herbicide from Piper species with multiple herbicide mechanisms of action. Front. Plant Sci.6: 222.
- Dwivedy i in. (2016) Plant essential oils against food borne fungi and mycotoxins. Curr. Opin. Food Sci.11: 16–21.
- El-Hefny M., Abo Elgat W., Al-Huqail A. i in. (2019) Essential and recovery oils from Matricaria chamomilla flowers as environmentally friendly fungicides against four fungi isolated from cultural heritage objects. Processes 7: 809.

- Giunti G., Campolo O., Laudan F. i in. (2021) Bioactivity of essential oil-based nano-biopesticides toward *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae). *Ind. Crops Prod.* 162: 113257,
- Grul'ová D., Caputo L., Elshafie H.S. i in. (2020) Thymol chemotype *Origanum vulgare* L. essential oil as a potential selective bio-based herbicide on monocot plant species. *Molecules* 25: 595,
- Grul'ová D., Baranová B., Sedlák V. i in. (2022), Chemical composition, herbicidal and insecticidal activities of its essential oil and of its main component, sabinene. *Molecules* 27: 8408,
- Ismail A., Lamia H., Mohsen H. i in. (2013) Chemical composition, bio-herbicidal and antifungal activities of essential oils isolated from Tunisian common cypress (*Cupressus sempervirens* L.). *J. Med. Plant Res* 7: 1070–1080,
- Issa, M. i in. (2020) Appraisal of phytotoxic, cytotoxic and genotoxic potential of essential oil of a medicinal plant *Vitex negundo*. *Ind. Crops Prod.* 145: 112083.
- Lins, L. i in. (2019), Insights into the relationships between herbicide activities, molecular structure and membrane interaction of cinnamon and citronella essential oils components. *Int. J. Mol. Sci.* 20: 4007.
- Mossa A.T.H. (2016) Green pesticides: Essential oils as biopesticides in insect-pest management. *J. Environ. Sci. Technol.* 9: 354.
- Parikh L., Agindotan B.O., Burrows M.E. (2021) Antifungal activity of plant-derived essential oils on pathogens of pulse crops. *Plant Dis.* 105: 1692–1701
- Regnier T., Combrinck S., Veldman W. i in. (2014) Application of essential oils as multi-target fungicides for the control of *Geotrichum citri-aurantii* and other postharvest pathogens of citrus. *Ind. Crops Prod.* 61: 151–159.
- Wang D.; Zhang J.; Jia X. i in. (2019) Antifungal effects and potential mechanism of essential oils on *Colleotrichum gloeosporioides* in vitro and in vivo. *Molecules* 24: 3386
- Yassine M., Mohsen H., Bassem J. i in. (2021) Essential oils of Tunisian *Pinus radiata* D. Don, chemical composition and study of their herbicidal activity. *Vietnam. J. Chem.* 59: 247–252.

15. Choroby grzybowe owsa zwyczajnego (*Avena sativa* L.)- przegląd zagrożeń fitopatologicznych, mechanizmów infekcji i strategii zwalczania

Fungal diseases of oats (*Avena sativa* L.) - a review of phytopathological threats, mechanisms of infection and control strategies

Paulina Wac⁽¹⁾, Iga Kowalczyk⁽¹⁾, Iga Kamińska⁽¹⁾, Paula Milniczuk⁽¹⁾, Edyta Paczos- Grzęda⁽²⁾

⁽¹⁾Studenckie Koło Naukowe Biologii Molekularnej BioGen

⁽²⁾Instytut Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin, Wydział Agrobioinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Edyta Paczos-Grzęda, prof. uczelni

Wac Paulina: paulinamwac@gmail.com

Słowa kluczowe: patogeny grzybowe, odporność genetyczna, geny odporności

Streszczenie

Owies zwyczajny (*Avena sativa* L.) jest rośliną zbożową o wysokiej wartości odżywczej i znaczeniu gospodarczym, jednak jego uprawa jest ograniczana przez liczne choroby grzybowe. Główne zagrożenia fitopatologiczne to rdza koronowa, rdza żdźbłowa, mączniak prawdziwy, fuzarioza kłosów i żdźbeł oraz helmintosporioza. Patogeny te wpływają na jakość i wielkość plonów, prowadząc do strat ekonomicznych oraz problemów zdrowotnych związanych z pojawianiem się mykotoksynami. Mechanizmy infekcji obejmują różnorodne strategie patogenów, takie jak penetracja przez aparaty szparkowe, manipulacja komórkami gospodarza oraz wytwarzanie zarodników przystosowanych do specyficznych warunków środowiskowych. W odpowiedzi na te zagrożenia stosowane są różnorodne metody ochrony, w tym hodowla odmian odpornych, zabiegi agrotechniczne, fungicydy oraz nowoczesne narzędzia biotechnologiczne, takie jak CRISPR czy piramidyzowanie genów odporności. Zrównoważone podejście do ochrony owsa wymaga integracji wiedzy o patogenach, zaawansowanych technologii hodowlanych oraz strategii zarządzania środowiskowego. Szczególnie ważna jest identyfikacja trwałych genów odporności oraz wdrażanie przyjaznych dla środowiska alternatyw w ochronie roślin.

1. Wstęp

Owies zwyczajny (*Avena sativa* L.), jest jedną z najważniejszych uprawianych roślin zbożowych na świecie. Stanowi ważny składnik diety człowieka oraz paszy dla zwierząt. Oprócz istotnego znaczenia gospodarczego, owies cieszy się dużą popularnością ze względu na swoje właściwości odżywcze. Polska jest czołowym producentem tego zboża, ustępując miejsce jedynie Kanadzie, Rosji i Australii (McNish i in. 2020; FAO 2022). Atrakcyjność owsa ograniczana jest przez wrażliwość na liczne patogeny grzybowe, które mogą wpływać na jakość plonów oraz powodować straty ekonomiczne (Jończyk i Feledyn-Szewczyk 2017). Wśród chorób grzybowych owsa szczególnie wyróżniają się rdza koronowa (*Puccinia coronata* f. sp. *avenae*), rdza żdźbłowa (*Puccinia graminis* f. sp. *avenae*), mączniak prawdziwy (*Blumeria graminis* f. sp. *avenae*), fuzarioza kłosów i żdźbeł (*Fusarium* spp.) oraz helmintosporioza (*Pyrenophora chaetomioides* anamorfa *Drechslera avenae*). Celem niniejszej pracy jest przegląd zagrożeń fitopatologicznych, jakie stanowią choroby grzybowe owsa, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów infekcji oraz dostępnych strategii zwalczania tych chorób.

2. Przegląd literatury

2.1 Rdza koronowa

Rdza koronowa, opisana po raz pierwszy przez Corda w 1837 roku, powodowa jest przez *Puccinia coronata* f. sp. *avenae* (Martinelli i in. 1994) Choroba ta jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych i niszczylielskich, powodującą straty w plonach sięgających nawet do 50%.

Rozwojowi tego patogenu sprzyja wysoka wilgotność powietrza, nadmierne nawożenie azotowe oraz umiarkowanie wysoka temperatura (Park i in. 2022; Martinelli i in. 1994).

P. coronata, jako obligatoryjny biotrof, jest patogenem dwudomowym, czyli obejmującym co najmniej dwa gatunki żywicieli, by odbyć pełny cykl życiowy. Ponadto, jest grzybem makrocyklicznym, a jej cykl rozwojowy obejmuje pięć różnych rodzajów zarodników, tj. bazydiospory, pykniospory, ecjospory, urediniospory i teliospory. W fazie bezpłciowa mają miejsce powtarzalne cykle infekcji roślin owsa za pośrednictwem dikariotycznych urediniospor. Faza płciowa natomiast obejmuje żywiciela alternatywnego jakim jest szakłak (*Rhamnus* spp.) (Roelfs i Groth 1980). Charakterystycznym objawem porażenia tym patogenem jest występowanie na górnej stronie liścia, pochwach liściowych oraz plewkach, żółtopomarańczowych plam, które stanowią skupienia urediniospor. W dalszym rozwoju, wokół urediniospor tworzą się czarne skupienia teliospor (Jończyk i Feledyn-Szewczyk 2017; Berlin i in. 2018).

Zwalczanie rdzy koronowej odbywa się na wiele sposobów, m.in. poprzez zabiegi agrotechniczne, takie jak wczesny wysiew, aplikację fungicydów dolistnych w trakcie wegetacji, eliminację alternatywnych żywicieli (*Rhamnus* spp.), a także poprzez wykorzystanie naturalnej genetycznej odporności gospodarza. Za najskuteczniejszą, a zarazem najbardziej ekonomiczną i przyjazną dla środowiska metodę kontroli, uznaje się wykorzystanie roślin genetycznie odpornych. Do tej pory zidentyfikowano ok. 100 genów odporności na *P. coronata* w rodzaju *Avena* (Pc), zarówno w owsie uprawnym, jak i spokrewnionych gatunkach dzikich, m. in. *Avena sterilis*. Za najbardziej skuteczny główny gen odporności na rdzę koronową uważany jest gen *Pc91*. Skuteczność odporności warunkowanej genami głównymi jest krótkotrwała przez szybką specjację patogenu. Powstawanie nowych patogenicznych ras *P. coronata* o zróżnicowanej wirulencji poprzez rekombinację genetyczną i mutacje powoduje przełamywanie odporności, co skutkuje potrzebą poszukiwania nowych źródeł rezystencji (Park i in. 2022; McCartney i in. 2011).

2.2 Rdza żdźbłowa

Rdza żdźbłowa, jest poważną chorobą dotykającą uprawy zbożowe na całym świecie. Wywoływana przez grzyb *Puccinia graminis* f. sp. *avenae* choroba w przeszłości była głównym zagrożeniem dla produkcji owsa i nadal stanowi ryzyko ze względu na pojawienie się nowych zjadliwych ras (Fetch i in. 2020).

Zarodniki *Puccinia graminis* wnikają do tkanek roślinnych przez aparaty szparkowe, prowadząc do powstania haustorii, wyspecjalizowanych struktur, które pobierają składniki odżywcze z komórek gospodarza. Pierwszymi widocznymi objawami są małe chlorotyczne plamki, które pojawiają się kilka dni po infekcji. Rozwijają się one w uredinia, które rozrywają epidermę, uwalniając masy ceglastoczerwonych zarodników - urediniospor. W miarę upływu sezonu grzyb wytwarza czarne teliospory, które są stadium zimującym. Nasilenie rdzy żdźbłowej może się różnić w zależności od dostępności i wirulencji inokulum oraz rozpowszechnienia genów odporności w roślinach żywicielskich. Niektóre geny odporności są skuteczne zarówno w stadium siewki, jak i dorosłej rośliny, podczas gdy inne są skuteczne tylko stadium rośliny dorosłej. Na infekcję i rozprzestrzenianie się rdzy żdźbłowej mają wpływ warunki środowiskowe, takie jak temperatura i wilgotność. Na przykład, długotrwała wilgotność powierzchni rośliny jest niezbędna do kiełkowania i infekcji teliospor. Monitorowanie i identyfikacja zjadliwych ras patogenu ma kluczowe znaczenie dla zarządzania hodowlą odpornych odmian (Baka 2023).

Najskuteczniejszym sposobem ochrony roślin przed rdzą żdźbłową jest stosowanie odmian odpornych na choroby. Obecnie zidentyfikowano 17 genów odporności owsa na rdzę żdźbłową (Sowa i in. 2021).

Bardzo istotnym, a często pomijanym aspektem w zwalczaniu wszelkich chorób upraw rolnych są praktyki agronomiczne. Skuteczne praktyki agronomiczne, w tym optymalne terminy siewu i monitorowanie warunków środowiskowych, mogą pomóc w zwalczaniu m. in. rdzy żdźbłowej. Obniżają one koszty zarządzania chorobą i poprawiają zrównoważony rozwój produkcji roślin. Istotne jest skupienie się na zmiennych klimatycznych (wilgotność, temperatura i opady), zmiennych chorobowych (rodzaj patogenu i rozwój choroby) oraz zmiennych agronomicznych (data siewu i czas oceny choroby). Na przykład, połączenie wcześniejszego wystąpienia choroby,

późniejszego siewu i dojrzewania, niższej odporności odmian, cieplejszej zimy, chłodniejszych i wilgotniejszych dni w okresie wiosennym może nasilić epidemie rdzy żdźbłowej. Odpowiedni termin siewu w odpowiednich warunkach klimatycznych pozwala na ograniczenie rozwoju choroby i poprawę poziomu odporności roślin. Włączenie takich wszechstronnych i złożonych działań agronomicznych do zintegrowanych programów zarządzania chorobami może pomóc w zmniejszeniu stosowania środków chemicznych i zwiększeniu trwałości odporności upraw (Naseri i Sabeti 2021).

2.3 Mączniak prawdziwy

Mączniak prawdziwy to choroba roślin wywołwana przez grzyby z rodziny *Erysiphaceae*, w tym rodzaje takie jak *Erysiphe*, *Podosphaera* i *Blumeria* (Pietrusińska i Tratwal 2020). Choroba uwidacznia się głównie w nadziemnych tkankach roślinnych, tworząc białą, pudrową powłokę na liściach, łodygach i kwiatach (Panstruga i Kuhn 2018). Prowadzi to do skręcania i zniekształcania liści, które ostatecznie więdną i obumierają. Grzybnia mączniaka prawdziwego wytwarza zarodniki, które po osadzeniu na powierzchni liści roślin zaczynają kiełkować. Na późniejszym etapie rozwoju manipulują żywymi komórkami gospodarza, aby tłumić reakcje obronne i pozyskiwać składniki odżywcze (Hunziker i in. 2020). Obecność biotrofa może zaburzać lokalną społeczność drobnoustrojów na roślinie, a na rozwój choroby może wpływać mikrobiota związana z gospodarzem. Infekcja prowadzi do zmniejszenia wydajności fotosyntezy, zwiększenia oddychania i transpiracji oraz spowolnienia wzrostu roślin.

Mączniaka prawdziwego można zwalczać za pomocą szeregu metod. Uważa się jednak, że odporność genetyczna gospodarza jest najbardziej ekonomicznym, niezawodnym, wydajnym, zrównoważonym i przyjaznym dla środowiska sposobem (Vikas i in. 2022). Wyróżnia się odporność specyficzną dla rasy i niespecyficzną rasowo. Ta pierwsza jest zwykle nietrwała, ponieważ szybko pojawiają się nowe zjadliwe rasy patogenów. Odporność niespecyficzną dla rasy jest zaś ceniona za jej trwałość i skuteczność przeciwko szerokiemu zakresowi ras patogenów. Wynika to z faktu, że jest ona kontrolowana przez wiele genów, co utrudnia patogenowi przełamanie złożonych barier odpornościowych gospodarza (Pogoda i in. 2020). Jest wiele metod i technik zapewniających hodowlę odmian odpornych, np. CRISPR lub piramidyzowanie genów. System CRISPR jest wykorzystywany do edycji genów podatności, takich jak MLO (Mildew Locus O) w różnych roślinach w celu zwiększenia odporności na mączniaka prawdziwego. Jego skuteczność zależy od rodzaju rośliny, jednak w większości przypadków prowadzi do zwiększenia odporności na chorobę oraz zmniejszenia jej nasilenia (Xuebo i in. 2023). Metody CRISPAR dotychczas nie stosowano w owsie.

Kolejną metodą zwalczania patogenu jest stosowanie fungicydów. Aby skutecznie zwalczać chorobę, fungicydy muszą być stosowane zanim infekcje ascospor wywołają objawy chorobowe na wiosnę. Dostępne produkty fungicydowe podlegają regularnym zmianom ze względu na ryzyko oporności patogenu na nie i wymagania dotyczące zrównoważonej strategii pestycydowej. Stosowanie fungicydów stwarza jednak zagrożenie dla ekosystemu. Docierają one bowiem do środowisk wodnych, gdzie mogą być toksyczne dla szerokiej gamy organizmów, w tym glonów, ryb i bezkręgowców. Może to zakłócać ekosystemy wodne i stanowić zagrożenie dla różnorodności biologicznej. Ponadto, fungicydy mogą mieć szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi, w tym ryzyko rakotwórcze i mutagenne (Zubrod i in. 2019). Dlatego ich stosowanie powinno być starannie zarządzane i należy rozważyć alternatywne rozwiązania przyjazne dla środowiska.

2.4 Fuzarioza kłosów i źdźbeł

Fuzarioza kłosów i źdźbeł (FHB) to poważna choroba owsa zwyczajnego, wywołwana przez różne gatunki *Fusarium*, w tym *Fusarium graminearum*, *F. avenaceum*, *F. culmorum* i *F. poae*. Choroba ta prowadzi do obniżenia plonów i jakości ziarna oraz zanieczyszczenia mykotoksynami, takimi jak deoksyniwalenol (DON), które stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt (Gagkaeva i in. 2013). *Fusarium* to kosmopolityczny rodzaj strzępkowych grzybów z rodzaju *Ascomycete* (*Sordariomycetes*: *Hypocreales*: *Nectriaceae*), który obejmuje wiele patogenów roślinnych wytwarzających toksyny o istotnym wpływie na stan rolnictwa. Objawy zakażenia *Fusarium* obejmują więdnienie, zarazy i zgnilizny wielu upraw ogrodniczych, rolniczych i leśnych zarówno w ekosystemach rolniczych, jak i naturalnych. *Fusaria* produkują również zróżnicowany

wachlarz toksycznych metabolitów wtórnych (mykotoksyn), takich jak trichoteceny i fumonizyny, które mogą zanieczyszczać produkty rolne, czyniąc je nieodpowiednimi dla żywności lub paszy. Trichoteceny mogą również działać jako czynniki wirulencji w chorobach roślin (Ma i in. 2013).

F. graminearum wnika do owsa głównie przez wierzchołek kwiatostanu i przechodzi w głąb wiechy, infekując wewnętrzne części rośliny. Grzyb rośnie intensywniej na pylnikach podczas początkowych etapów infekcji, zaczynając od części wierzchołkowej wiech. Rozwój choroby w obrębie wiech owsa jest powolny i zachodzi głównie poprzez fizyczny kontakt między sąsiednimi kwiatami (Tekle i in. 2012).

Istnieje szerokie zróżnicowanie genetyczne w odporności na *Fusarium* wśród genotypów owsa. Badania zidentyfikowały określone genotypy o mniejszych stężeniach mykotoksyn i zwiększonej odporności.

Hodowla odmian odpornych na fuzariozę koncentruje się na identyfikacji i wykorzystaniu odpornych genotypów pochodzących ze światowych kolekcji dzikich gatunków z rodzaju *Avena*, jak również odmian miejscowych i hodowlanych. Badania asocjacyjne całego genomu (GWAS) zidentyfikowały kilka *loci* cech ilościowych związanych z odpornością na FHB, które mogą być wykorzystane do selekcji wspomaganej markerami. Opracowano ulepszone metody fenotypowania i badań przesiewowych w celu lepszej oceny odporności w programach hodowlanych. Obejmują one techniki sztucznej inokulacji i wykorzystanie markerów molekularnych (Morcia i in. 2024).

2.5 Helmintosporioza

Jedną z najgroźniejszych i najczęściej występujących chorób owsa jest helmintosporioza, wywoływana przez grzyb *Pyrenophora chaetomioides* (anamorfa *Drechslera avenae*). Patogen ten może atakować różne gatunki traw i jest szczególnie rozpowszechniony w wilgotnych, chłodnych regionach Europy oraz Ameryki Północnej. Głównym źródłem infekcji jest ziarno, a patogen może także przetrwać jako grzybnia w resztkach poźniwnych. Helmintosporioza prowadzi do zmniejszenia powierzchni asymilacyjnej liści powodując zmiany nekrotyczne na ich powierzchni, co negatywnie wpływa na procesy tworzenia oraz transportu składników odżywczych i wody do wiechy. Na porażonych plantacjach choroba może powodować niszczenie siewek i zamieranie roślin w początkowych fazach rozwoju, co skutkuje zmniejszeniem plonów. Optymalna temperatura dla rozwoju patogenu wynosi 10–22°C, a jego rozwój może zostać zahamowany w przypadku przesuszenia rośliny (Danielewicz i in. 2023). Choroba objawia się w postaci brązowych lub brązowo-czerwonych plam na liściach, które mogą łączyć się, tworząc większe obszary nekrotyczne, ostatecznie prowadząc do śmierci liści (Cegielko i in. 2011). *P. avenae* można zidentyfikować za pomocą charakterystyki morfologicznej, a także metod molekularnych, takich jak amplifikacja PCR i sekwencjonowanie regionu ITS rDNA. Grzyb atakuje roślinę poprzez bezpośrednią penetrację epidermy lub przez aparaty szparkowe, co ciekawe, infekcja może wystąpić na różnych etapach rozwoju rośliny (Chen i in. 2022).

Tworzenie i uprawa odpornych odmian owsa jest podstawową strategią radzenia sobie z helmintosporiozą. Niektóre odmiany wykazują wyższą odporność, co koreluje z lepszymi plonami i wynikami jakościowymi. Wykazano, że stosowanie środków grzybobójczych skutecznie zmniejsza nasilenie choroby i poprawia plon. Na przykład propikonazol i tebukonazol skutecznie zmniejszają nasilenie zmian chorobowych i zwiększają plony zarówno zielonki, jak i ziarna. Niezwykle istotny jest termin stosowania fungicydów, przy czym ich aplikacja w fazie liścia flagowego (BBCH 39) lub w fazie kłoszenia (BBCH 5) zapewnia zróżnicowany stopień zwalczania choroby w zależności od warunków pogodowych (Soovaeli i in. 2011).

3. Podsumowanie

Owies zwyczajny (*Avena sativa* L.) jest narażony na liczne choroby grzybowe, które obniżają plony i jakość ziarna. Przegląd zagrożeń fitopatologicznych ujawnia kluczowe patogeny, mechanizmy infekcji oraz znaczenie zróżnicowanych strategii ochrony, takich jak tworzenie i uprawa odmian odpornych, odpowiednia agrotechnika i zrównoważone stosowanie środków ochrony roślin. Skuteczna kontrola wymaga kompleksowego podejścia łączącego wiedzę o patogenach z praktycznymi działaniami w rolnictwie.

4. Literatura

- Baka ZA (2023) Rust haustoria. In Plant Mycobiome: Diversity, Interactions and Uses. Cham: Springer International Publishing: 175-202.
- Berlin A, Wallenhammar AC, Andersson B (2018) Population differentiation of *Puccinia coronata* between hosts—implications for the epidemiology of oat crown rust. *European Journal of Plant Pathology*, 152: 901-907.
- Cegielko M, Kiecana I, Kachlicki P (2011) Pathogenicity of *Drechslera avenae* for leaves of selected oat genotypes and its ability to produce anthraquinone compounds. *Acta Scientiarum Polonorum. Hortorum Cultus*, 10(2): 11-22.
- Chen H, Xue L, White JF i in. (2022) Identification and characterization of *Pyrenophora* species causing leaf spot on oat (*Avena sativa*) in western China. *Plant Pathology*, 71(3): 566-577.
- Danielewicz J, Horoszkiewicz J, Jajor E i in. (2023) Podatność odmian owsa (*Avena sativa* L.) na porażenie przez *Drechslera avenae* (helmintosporioza owsa) i jej wpływ na plon. *Progress in Plant Protection*, 63(3): 173-180.
- Fetch T, Mitchell Fetch J, Zegeye T i in. (2021) Races of *Puccinia graminis* on barley, oat, and wheat in Canada in 2013 and 2014. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 43(1): 101-107.
- Gagkaeva T, Gavrilova OP, Yli-Mattila T i in. (2013) Sources of resistance to *Fusarium* head blight in VIR oat collection. *Euphytica*, 191: 355-364.
- <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (dostęp w dniu: 09.12.2024)
- Hunziker P, Ghareeb H, Wagenknecht L i in. (2020) De novo indol-3-ylmethyl glucosinolate biosynthesis, and not long-distance transport, contributes to defence of *Arabidopsis* against powdery mildew. *Plant, Cell & Environment*, 43(6): 1571-1583.
- Jończyk K, Feledyn-Szewczyk B (2017) Zboża w uprawie ekologicznej: 1-52.
- Ma LJ, Geiser DM, Proctor RH i in. (2013) *Fusarium* pathogenomics. *Annual review of microbiology*, 67(1): 399-416.
- Martinelli JA, Federizzi LC, Bennedetti AC (1994) Yield reductions of oat grains due leaf rust severity. *Summa Phytopathol.* 20: 116–118.
- McCartney CA, Stonehouse RG, Rossnagel BG i in. (2011) Mapping of the oat crown rust resistance gene Pc91. *Theoretical and Applied Genetics*, 122: 317-325.
- McNish IG, Zimmer CM, Susko AQ i in. (2020) Mapping crown rust resistance at multiple time points in elite oat germplasm. *The Plant Genome*, 13(1): 1-15.
- Morcia C, Terzi V, Ghizzoni R i in. (2024) Looking for *Fusarium* Resistance in Oats: An Update. *Agronomy*, 14(3): 505.
- Naseri B, Sabeti P (2021) Analysis of the effects of climate, host resistance, maturity and sowing date on wheat stem rust epidemics. *Journal of Plant Pathology*, 103(1): 197-205.
- Panstruga R, Kuhn H (2019) Mutual interplay between phytopathogenic powdery mildew fungi and other microorganisms. *Molecular Plant Pathology*, 20(4): 463-470.
- Park RF, Boshoff WHP, Cabral AL i in. (2022) Breeding oat for resistance to the crown rust pathogen *Puccinia coronata* f. sp. *avenae*: achievements and prospects. *Theoretical and Applied Genetics*, 135(11): 3709-3734.
- Pietrusińska A, Tratwal A (2020) Characteristics of powdery mildew and its importance for wheat grown in Poland. *Plant Protection Science*, 56(3): 141-153.
- Pogoda M, Liu F, Douchkov D i in. (2020) Identification of novel genetic factors underlying the host-pathogen interaction between barley (*Hordeum vulgare* L.) and powdery mildew (*Blumeria graminis* f. sp. *hordei*). *PLoS One*, 15(7): 1-23.
- Roelfs AP, Groth JV (1980) A comparison of virulence phenotypes in wheat stem rust populations reproducing sexually and asexually. *Phytopathology*, 70(9): 855-862.
- Soovaeli P, Koppel M (2011) Timing of fungicide application for profitable disease management in oat (*Avena sativa* L.). 98(2): 167-174.
- Sowa S, Toporowska J, Koroluk A, Paczos-Grzęda E (2021) First detailed report on *Puccinia graminis* f. sp. *avenae* virulence structure and Pg resistance genes effective in Poland. *Eur. J. Plant Pathol.* 161, 371–381.

- Tekle S, Dill-Macky R, Skinnes H i in. (2012) Infection process of *Fusarium graminearum* in oats (*Avena sativa* L.). *European Journal of Plant Pathology*, 132: 431-442.
- Vikas VK, Sivasamy M, Jayaprakash P i in. (2022) Breeding Wheat for Powdery Mildew Resistance. In *New Horizons in Wheat and Barley Research: Global Trends, Breeding and Quality Enhancement*: 265-305.
- Xuebo W, Dandan L, Xiaolei T i in. (2023) CRISPR/Cas9-mediated targeted mutagenesis of two homoeoalleles in tobacco confers resistance to powdery mildew. *Euphytica*, 219(6): 67-82.
- Zubrod JP, Bundschuh M, Arts G i in. (2019) Fungicides: an overlooked pesticide class? *Environmental science & technology*, 53(7): 3347-3365.

16. Charakterystyka wybranych markerów molekularnych wykorzystywanych w naukach roślinnych

Characterization of selected molecular markers used in plant science

Paulina Wac⁽¹⁾, Iga Kamińska⁽¹⁾, Paula Milniczuk⁽¹⁾, Iga Kowalczyk⁽¹⁾, Edyta Paczos-Grzęda⁽²⁾

⁽¹⁾Studenckie Koło Naukowe Biologii Molekularnej BioGen

⁽²⁾Instytut Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin, Wydział Agrobiotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Edyta Paczos-Grzęda, prof. uczelni

Wac Paulina: paulinamwac@gmail.com

Słowa kluczowe: DNA, PCR, hybrydyzacja, różnorodność genetyczna

Streszczenie

Markery molekularne stanowią ważne narzędzie w naukach roślinnych. Wykorzystywane są do analizy różnorodności genetycznych, identyfikacji istotnych dla hodowli cech oraz badania dziedziczenia. W ostatnich latach zostało opracowanych wiele markerów, jednak najpowszechniejszymi z nich, wykorzystywanymi w genetyce roślin są AFLP, SNP, SSR, SCAR, CAPS, RAPD oraz RFLP. Markery RAPD, bazujące na reakcji łańcuchowej polimerazy, pozwalają na szybkie i tanie wykrywanie polimorfizmów, choć mają ograniczenia związane z dominującym charakterem alleli. AFLP oferuje większą precyzję i powtarzalność, ale jest bardziej pracochłonne i wymagające pod względem technicznym. Markery SNP charakteryzują się wysoką stabilnością i są szeroko stosowane w badaniach genotypowych roślin, w tym w hodowli wspomaganą markerami. SSR, dzięki wysokiemu polimorfizmowi i kodominującym cechom, są idealne do analizy różnorodności genetycznej oraz mapowania genów. SCAR i CAPS, z kolei, oferują dużą specyficzność i powtarzalność, szczególnie w analizach identyfikacji odmian roślin i wykrywaniu patogenów. Oparte na hybrydyzacji DNA markery RFLP cechują się dużą precyzyjnością i stabilnością, jednak ich wykorzystanie jest czasochłonne oraz kosztowne. Wybór konkretnego markera zależy głównie od celu i typu materiału badawczego oraz rodzaju polimorfizmu.

1. Wstęp

Rzeczywisty rozwój nauk roślinnych w ostatnich dekadach został znacząco wsparty przez postęp w dziedzinie genetyki molekularnej. Zauważalne jest rosnące zainteresowanie markerami genetycznymi, które odgrywają kluczową rolę w badaniach nad różnorodnością genetyczną, kombinacjami alleli, w analizie dziedziczenia genów z cechami ważnymi dla rolnictwa oraz relacjami fitogenetycznymi między gatunkami, populacjami i osobnikami (Hayward i in. 2015).

Markery molekularne, często również nazywane markerami genetycznymi, to krótkie sekwencje DNA o znanej lokalizacji na chromosomie, które powiązane są z określonymi genami lub cechami (Al-Samarai i Al-Kazaz 2015). Reprezentują one różnice na poziomie genomowym i mogą, ale nie muszą, być powiązane z fenotypową ekspresją cech. Markery molekularne charakteryzują się stabilnością i wykrywalnością we wszystkich tkankach oraz niezależnością od wpływu środowiska. Rozwój genetyki molekularnej zainicjował powstanie wiele typów markerów, a wybór konkretnego zależy od aplikacji, oczekiwanego poziomu polimorfizmu, dostępności odpowiednich zasobów technicznych oraz ograniczeń czasowych i finansowych. Markery molekularne można ogólnie podzielić na dwie grupy: oparte na hybrydyzacji (RFLP) oraz oparte na łańcuchowej reakcji polimerazy (PCR) (AFLP, SNP, SSR, SCAR, CAPS, RAPD) (Agrawal i Shrivastava 2013).

Niniejsze opracowanie obejmuje charakterystykę wybranych markerów molekularnych, które są powszechnie stosowane w naukach roślinnych.

2. Przegląd literatury

2.1 RAPD

Losowo amplifikowany polimorficzny DNA (ang. Random amplified polymorphic DNA) to system markerowy, który opiera się na metodzie reakcji łańcuchowej polimerazy (PCR). Podstawą działania tej techniki jest amplifikacja losowych fragmentów genomu za pomocą krótkich starterów oligonukleotydowych o przypadkowych sekwencjach, zwykle o długości dziesięciu nukleotydów. Każdy taki starter hybrydując do matrycy DNA zapoczątkowuje amplifikację w wielu rejonach genomu jednocześnie. Dzięki temu powstają charakterystyczne układy prążków na żelu, które opisują specyficzny genotyp (tworząc tzw. DNA fingerprint) (Bardakci 2001).

RAPD jest popularnym markerem stosowanym w badaniach roślinnych ze względu na swoje liczne zalety. Główną korzyścią tej techniki jest to, że nie jest konieczna wcześniejsza znajomość sekwencji genomu w celu projektowania specyficznych starterów, a startery o uniwersalnej sekwencji są łatwe do nabycia. Ponadto, metoda ta jest szybka, wydajna i mało pracochłonna, a dodatkowo wymaga relatywnie niskich kosztów, co jest wynikiem tego, że procedura jest zautomatyzowana (Kumar i Gurusubramanian 2011).

Pomimo licznych zalet, RAPD ma również swoje wady i ograniczenia. Jednym z głównych problemów jest wrażliwość tej techniki na zmiany warunków reakcji PCR, które mogą prowadzić do znacznych różnic w uzyskanych wzorach prążkowych. Ponadto kolejną ograniczającą właściwością systemu markerowego RAPD jest dominujący charakter alleli, co utrudnia odróżnianie osobników heterozygotycznych od homozygotycznych (Al-Samarai i Al-Kazaz 2015; Bardakci 2001).

System markerowy RAPD wykazuje dużą użyteczność w badaniach genetycznych roślin. Szczególne zastosowanie znajduje w badaniach nad analizą różnorodności genetycznej różnych gatunków roślin. Ponadto analiza RAPD okazała się być skuteczna również w identyfikacji markerów powiązanych z genami odporności na choroby roślin czy identyfikowaniu odmian (Kumar i Gurusubramanian 2011).

2.2 AFLP

AFLP (ang. Amplified fragment length polymorphism) to system markerowy oparty na łańcuchowej reakcji polimerazy (PCR), który opiera się na trawieniu matrycowego DNA specyficznymi enzymami restrykcyjnymi- zwykle jednym, który rozpoznaje częstsze sekwencje, oraz drugim, który tnie rzadziej. Powstałe fragmenty DNA posiadają tzw. lepkie końce, dzięki czemu mogą być ligowane z syntetycznymi adaptorami oligonukleotydowymi, które ułatwiają dalszą selektywną amplifikację fragmentów metodą PCR. Po ligacji adaptorów przeprowadzana jest amplifikacja niespecyficzna, do której wykorzystywane są startery komplementarne do adaptorów i posiadające na końcu 3' selektywny nukleotyd. Następnie wykonuje się amplifikację specyficzną, która zachodzi z użyciem starterów posiadających 2-4 specyficzne nukleotydy na końcu 3'. Powstałe produkty PCR są rozdzielne na żelu poliakrylamidowym, a detekcja przeprowadzana jest z wykorzystaniem AgNO₃, audioradiografii bądź metod fluorescencyjnych (Vos i in. 1995).

Ograniczeniem techniki AFLP jest fakt, że metoda ta posiada dominujący charakter, co oznacza, że wykrywa obecność lub brak danego fragmentu DNA, lecz nie różnicuje heterozygot i homozygot. Ponadto jest ona wrażliwa nawet na niewielkie zanieczyszczenia próby DNA, wpływając tym samym na wyniki analiz, a sama procedura jest pracochłonna i wieloetapowa. Niemniej jednak, AFLP charakteryzuje się dużą różnorodnością wykrywanych markerów, a także wysoką powtarzalnością i precyzją, co wyróżnia tę technikę na tle markerów RAPD czy SSR i sprawia, że jest powszechnie wykorzystywana w badaniach molekularnych. Ponadto system markerowy AFLP nie wymaga żadnych informacji o sekwencji DNA badanego organizmu, a ilość materiału wyjściowego potrzebnego do analizy jest niewielka (Mendelson i in. 2005).

Technika AFLP charakteryzuje się wysoką polimorficznością, co ułatwia badanie pokrewieństwa genetycznego między odmianami i gatunkami roślin. W tradycyjnej taksonomii klasyfikacja często opiera się na cechach morfologicznych, które bywają niejednoznaczne, dlatego AFLP stanowi istotne wsparcie, pozwalając na bardziej precyzyjne różnicowanie gatunków (Baba i in. 2016). AFLP jest używany również do mapowania genomów roślin, co pozwala na dokładne

określenie położenia genów odpowiedzialnych za cechy ilościowe (QTL), takie jak na przykład odporność na choroby. Cechy takie jak precyzyjność i niezależność od sekwencji DNA czyni technikę AFLP uniwersalnym narzędziem wykorzystywanym w badaniach genetycznych (Maharijaya i in. 2015).

2.3 SNP

Polimorfizm pojedynczego nukleotydu (ang. Single nucleotide polymorphism) to najbardziej rozpowszechniona forma zmienności genetycznej w genomach eukariotycznych. Opisuje ona polimorfizmy spowodowane mutacjami punktowymi, które prowadzą do powstania różnych alleli zawierających alternatywne zasady w określonej pozycji nukleotydowej w *locus*. SNP można podzielić na dwa główne typy w zależności od rodzaju zmiany zasady: tranzycje, które polegają na zamianie jednej zasady purynowej na inną purynową lub jednej zasady pirymidynowej na inną pirymidynową, oraz transwersje, w których zasada purynowa ulega zamianie na pirymidynową bądź odwrotnie. Nukleotyd jest najmniejszą jednostką dziedziczenia, wobec czego polimorfizm pojedynczego nukleotydu można uznać za najbardziej podstawową formę markera molekularnego (Brookes 1999).

Jedną z głównych zalet markerów SNP jest ich wysoka stabilność genetyczna. W przeciwieństwie do innych markerów, SNP są bardziej odporne na mutacje, co pozwala na precyzyjne analizy w obrębie kolejnych pokoleń. Również różnorodność metod detekcji SNP, takich jak sekwencjonowanie bądź mikromacierze, umożliwia ich szerokie zastosowanie w różnych typach badań genetycznych roślin (Gemenet i in. 2020).

System markerowy SNP jest cennym narzędziem w identyfikacji genów odpowiedzialnych za kluczowe cechy roślin, na przykład odporność na choroby czy zawartość składników odżywczych. Ponadto markery SNP są powszechnie wykorzystywane w badaniach nad adaptacją roślin do zmiennych warunków środowiskowych. Tego typu zastosowania markery SNP znajdują w markerowej selekcji wspomaganej (MAS, ang. Marker Assisted Selection), wspierając tym samym programy hodowlane. Pozwalają one na skuteczne wykrywanie i selekcję pożądanych alleli w populacjach hodowlanych roślin (Menamo i in. 2021).

2.4 SSR

Proste powtórzenia sekwencji (SSR), znane również jako mikrosatelity, są wysoce skutecznymi markerami molekularnymi szeroko stosowanymi w nauce o roślinach do różnych zastosowań genetycznych i hodowlanych. Są to krótkie, tandemowo powtórzone sekwencje DNA występujące w całym genomie. Są one wysoce polimorficzne, współdominujące i wykazują dużą zmienność, co czyni je idealnymi do badań genetycznych. Stosowanie markerów molekularnych SSR niesie za sobą wiele korzyści. Wysoki polimorfizm markerów SSR pozwala na szczegółowe badania różnorodności genetycznej. Są liczne i szeroko rozpowszechnione w całym genomie. Ta obfitość pozwala na szczegółowe mapowanie genetyczne i identyfikację licznych loci genetycznych. Wysoka liczba alleli na locus i wysoka zawartość informacji o polimorfizmie (PIC) wskazują na bogatą różnorodność genetyczną, którą można wykorzystać do selekcji linii rodzicielskich w programach hodowlanych. Wysoki polimorfizm markerów SSR czyni je także idealnymi do selekcji wspomaganej markerami. Wynika to z faktu, że mogą one rozróżniać różne allele w locus, co jest niezbędne do selekcji pożądanych cech (Monaweckh i in. 2014).

Obfitość markerów SSR oznacza, że można je opracować stosunkowo niedrogo przy użyciu narzędzi bioinformatycznych do wydobywania sekwencji z publicznych baz danych, dzięki czemu są one dostępne dla szerokiego zakresu badań genetycznych (Shashi Prabha i in. 2016).

Markery SSR charakteryzują się powtarzalnością. Dzięki temu zapewniają wysoce powtarzalne wyniki, co ma kluczowe znaczenie dla wiarygodnej analizy genetycznej. Ta spójność zapewnia, że eksperymenty mogą być powielane z tymi samymi wynikami, zwiększając wiarygodność ustaleń. Ta cecha sprawia także, że są one niezawodne w mapowaniu genetycznym, selekcji wspomaganej markerami, badaniach ewolucyjnych oraz mogą być stosowane międzygatunkowo (Panigrahi i in. 2020).

Kolejną z zalet jest dziedziczenie kodominujące. Pozwala ona na rozróżnienie między osobnikami heterozygotycznymi i homozygotycznymi w danym locus. Ma to kluczowe znaczenie,

ponieważ zapewnia bardziej szczegółowe informacje genetyczne w porównaniu z markerami dominującymi, które nie mogą rozróżnić tych genotypów (Onysk i Boczkowska 2017).

2.5 SCAR

Markery SCAR (Sequence Characterized Amplified Region) są rodzajem markerów molekularnych szeroko wykorzystywanych w nauce o roślinach do różnych zastosowań, w tym identyfikacji genetycznej, hodowli i wykrywania patogenów. Markery SCAR pochodzą z określonych sekwencji DNA i są znane ze swojej wysokiej specyficzności, powtarzalności i łatwości użycia w testach opartych na PCR.

Technika ta wykorzystywana jest do identyfikacji i charakterystyki odmian roślin i mieszańców. Na przykład w identyfikacji mieszańców i linii rodzicielskich można zastosować markery SCAR specyficzne dla sterility i płodności w celu ustalenia składu genetycznego roślin lub opracować je w celu identyfikacji odmian somaklonalnych i zrozumienia podstawowych zdarzeń molekularnych, takich jak insercje transpozonów i mikrodelecje, które przyczyniają się do różnorodności genetycznej (Thakur i in. 2022). Ponadto, są one cennymi narzędziami w programach hodowlanych do selekcji wspomaganej markerami. Pomagają one we wczesnej selekcji pożądanych cech, np. bezpestkowość w winorośli lub odporność na rdzę w pszenicy. Są również pomocne w rozróżnianiu różnych kombinacji hybrydowych, wykazując ich skuteczność w grupowaniu genetycznym i analizie różnorodności (Vishwakarma i in. 2016). Szybkie wykrywanie patogenów roślinnych to kolejne zastosowanie, które ma kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa biologicznego i zapobiegania rozprzestrzenianiu się chorób. Markery SCAR mogą być wykorzystywane w centrach kwarantanny roślin do wykrywania i identyfikacji drobnoustrojów chorobotwórczych, chroniąc w ten sposób bezpieczeństwo żywności (Ambreetha i Balachandar 2023).

Markery SCAR cechują się specyficznością i powtarzalnością. Są mniej wrażliwe na zmiany warunków PCR w porównaniu do innych markerów, takich jak np. RAPD. Stabilność ta wynika z dłuższych i bardziej specyficznych starterów stosowanych w SCAR, co prowadzi do bardziej spójnych i powtarzalnych wyników. W przeciwieństwie do innych markerów, które mogą wykrywać wiele loci, markery SCAR zazwyczaj wykrywają pojedynczy locus, co zwiększa ich specyficzność i zmniejsza prawdopodobieństwo uzyskania niejednoznacznych wyników (Joshi i Chavan 2012).

Potencjał wysokiej wydajności sprawia, że markery SCAR mogą być analizowane przy użyciu metod bezżelowych, takich jak PCR w czasie rzeczywistym z analizą krzywej topnienia, co pozwala na szybkie i wysokowydajne badania przesiewowe. Metoda ta jest nie tylko szybsza, ale także wygodniejsza i bardziej opłacalna w porównaniu z tradycyjnymi metodami opartymi na żelu. Markery SCAR nie wymagają użycia izotopów radioaktywnych, co upraszcza proces i zmniejsza obawy dotyczące zdrowia i bezpieczeństwa związane z obsługą materiałów radioaktywnych. Powtarzalność tych markerów molekularnych zmniejsza potrzebę powtarzania eksperymentów, oszczędzając zarówno czas, jak i zasoby. Ta opłacalność jest szczególnie korzystna w badaniach na dużą skalę lub rutynowych zastosowaniach, takich jak uwierzytelnianie ziół leczniczych (Kiran i in. 2010).

2.6 CAPS

CAPS (Cleaved Amplified Polymorphic Sequences), zmiennie nazywane PCR- RFLP (PCR- Restriction Fragment Length Polymorphism), to markery łączące technikę PCR z klasycznymi metodami RFLP, jednak zamiast amplifikować cały genom, opierają się wyłącznie na amplifikacji małych fragmentów DNA. Markery CAPS tworzone są w dwóch etapach. W pierwszym etapie powielana jest określona sekwencja DNA o długości 800- 2000 par zasad za pomocą specyficznych starterów o długości 20-25 par zasad. Aby zwiększyć szansę na znalezienie regionu zawierającego polimorfizm, amplifikacji zwykle poddaje się introny lub 3' niezależne regiony kodujące. W drugim etapie natomiast, produkty powstałe podczas PCR poddawane są trawieniu za pomocą enzymów restrykcyjnych. Amplikony rozdzielane są na żelu agarozowym, a wynik elektroforezy pokazuje łatwo rozróżnialne wzory, co sprzyja łatwej interpretacji (Heubl 2010; Agrawal i Shrivastava 2013).

Metoda ta potrzebuje małych ilości DNA matrycowego oraz nie jest wymagająca technicznie. Ponadto, markery CAPS są kodominantne (mogą wykrywać różne formy alleli) i specyficzne dla

locus. Mimo to, markery te ograniczają się do amplifikacji krótkiego fragmentu DNA, który zostanie poddany trawieniu enzymami (Agrawal i Shrivastava 2013). Markery mają szerokie zastosowanie, m.in. są szczególnie pomocne w selekcji wspomaganej markerami (MAS), szeroko stosowane w hodowli pszenicy w celu uzyskania odporności na różne patogeny, często wykorzystywane do tworzenia map genetycznych i precyzyjnego mapowania badanych genów (Shavrukov 2016).

2.7 RFLP

Polimorfizm długości fragmentów restrykcyjnych (RFLP, z ang. Restriction fragment length polymorphism) jest markerem nieopartym na PCR. Wykorzystuje za to proces hybrydyzacji DNA, w którym dwa jednoniciowe fragmenty DNA łączą się, tworząc przy tym podwójną nić kwasu nukleinowego. W analizie RFLP, jeden enzym restrykcyjny tnie DNA na fragmenty o różnych długościach, które następnie rozdzielane są podczas elektroforezy na żelu agarozowym (Heubl 2010). Przez wiele fragmentów restrykcyjnych o różnych rozmiarach, pojedyncze fragmenty są trudne do zobaczenia, dlatego DNA jest przenoszone i chemicznie wiązane do membrany nylonowej w procesie zwanym Southern blotting. Określone fragmenty są wizualizowane poprzez hybrydyzację z radioaktywnie lub fluorescencyjnie znakowaną sondą DNA (Agrawal i Shrivastava 2013).

Zaletą metody RFLP jest możliwość określenia homozygotyczności lub heterozygotyczności analizowanego osobnika na podstawie uzyskanego profilu genetycznego, oraz wysoka czułość wykrywanego polimorfizmu. Źródłem różnic w strukturze DNA wykrywanych tą metodą mogą być m.in. delecje i insercje. Ponadto, metoda ta pozwala na analizę specyficznych loci oraz alleli, co charakteryzuje uzyskane wyniki jako wysoko wiarygodne (Sztuba-Solińska 2005).

Taka metoda może być wykorzystywana do rozróżnienia gatunków roślin, genotypów, a w niektórych przypadkach nawet pojedynczych roślin. Ponadto, RFLP jest ważnym narzędziem w mapowaniu genomu, lokalizacji genów odpowiedzialnych za zaburzenia genetyczne, określeniu ryzyka chorób oraz testach ojcostwa. Technika jest czasochłonna, pracochłonna oraz wymaga dużej ilości matrycowego DNA o wysokiej jakości (Agrawal i Shrivastava 2013).

3. Podsumowanie

Markery molekularne są niezastąpionym narzędziem w naukach roślinnych. Odgrywają one kluczowe role w badaniach genetycznych. Zastosowanie markerów takich jak RAPD, AFLP, SNP, SSR, SCAR, CAPS czy RFLP umożliwia precyzyjną analizę różnorodności genetycznej, mapowanie genomów, identyfikację cech związanych z odpornością na choroby oraz wspieranie programów hodowlanych. Każda z tych metod ma swoje zalety i ograniczenia, co sprawia, że ich wybór zależy od specyficznych wymagań badawczych, takich jak dokładność, koszt czy dostępność technologii.

4. Literatura

- Agrawal PK, Shrivastava R (2013) Molecular markers. In *Advances in Biotechnology*. New Delhi: Springer India, 3: 25-39.
- Al-Samarai FR, Al-Kazaz AA (2015) Molecular markers: An introduction and applications. *European journal of molecular biotechnology*, 9(3): 118-130.
- Ambreetha S, Balachandar D (2023) SCAR marker: A potential tool for authentication of agriculturally important microorganisms. *Journal of Basic Microbiology*, 63(1): 4-16.
- Baba VY, Rocha KR, Gomes GP i in. (2016) Genetic diversity of Capsicum chinense accessions based on fruit morphological characterization and AFLP markers. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 63: 1371–1381.
- Bardakci F (2001) Random amplified polymorphic DNA (RAPD) markers. *Turkish Journal of Biology*, 25: 185-196.
- Brookes A (1999) The Essence of SNPs. *Gene*, 234: 177–186.
- Gemenet DC, Kitavi MN, David M et al. (2020) Development of diagnostic SNP markers for quality assurance and control in sweetpotato [*Ipomoea batatas* (L.) Lam.] breeding programs. *PLoS One* 15(4): 1-18.

- Hayward AC, Tollenaere R, Dalton-Morgan J, Batley J (2015) Molecular marker applications in plants. *Plant genotyping: Methods and protocols*, 1245: 13-27.
- Heubl G (2010) New aspects of DNA-based authentication of Chinese medicinal plants by molecular biological techniques. *Planta medica*, 76(17): 1963-1974.
- Joshi K, Chavan P (2012) Development of sequence characterized amplified region from random amplified polymorphic DNA amplicons. *Plant DNA Fingerprinting and Barcoding: Methods and Protocols*, 862: 123-134.
- Kiran U, Khan S, Mirza KJ i in. (2010) SCAR markers: a potential tool for authentication of herbal drugs. *Fitoterapia*, 81(8): 969-976.
- Kumar NS, Gurusubramanian G (2011) Random amplified polymorphic DNA (RAPD) markers and its applications. *Sci Vis*, 11(3): 116-124.
- Maharijaya A, Vosman B, Steenhuis-Broers G i in. (2015) QTL mapping of thrips resistance in pepper. *Theoretical and Applied Genetics*, 128: 1945–1956.
- Menamo T, Kassahun B, Borrell AK i in. (2021) Genetic diversity of Ethiopian sorghum reveals signatures of climatic adaptation. *Theoretical and Applied Genetics*, 134(2): 731–742.
- Mendelson TC, Shaw KL (2005) Use of AFLP markers in surveys of arthropod diversity. *Methods in Enzymology*, 395: 161-177.
- Monawekh R, Azzam H, Abbas S, Murshed R (2014) Use of SSR marker to assessment the genetic diversity of some *Hordeum vulgare* genotypes. *International Journal of ChemTech Research*, 6(5): 2952-2961.
- Onyśk A, Boczkowska M (2017) M13-tailed simple sequence repeat (SSR) markers in studies of genetic diversity and population structure of common oat Germplasm. *Oat: Methods and Protocols*, 1536: 159-168.
- Panigrahi KK, Panigrahi P, Mohanty A i in. (2020) Development of new microsatellite markers for DNA fingerprinting pattern of black gram (*Vigna mungo* L. Hepper) and green gram (*Vigna radiata* L. Wilczek). *Genetika*, 52(3): 1161-1179.
- Shashi Prabha SP, Ashwani Yadav AY, Ashwani Kumar AK i in. (2016) An efficient bioinformatics tools for identification of SSRs: a review. *Plant Archives*, 16(2): 510-514.
- Shavrukov YN (2016) CAPS markers in plant biology. *Russian Journal of Genetics: Applied Research*, 6: 279-287.
- Sztuba-Solińska J (2005) Systemy markerów molekularnych i ich zastosowanie w hodowli roślin. *Kosmos*, 54(2-3): 227-239.
- Thakur N, Vasudevan SN, Tembhurne BV, Doddagoudar SR (2022) Identification of parental lines and hybrid using molecular techniques in CGMS based chilli (*Capsicum annuum* L.) hybrid UARChH42 (JCH42). *Indian Journal of Agricultural Research*, 56(4): 375-380.
- Vishwakarma G, Saini A, Das BK i in. (2016) Rapid and convenient gel-free screening of SCAR markers in wheat using SYBR green-based melt-profiling. *Plant Breeding*, 135(6): 643-653.
- Vos P, Hogers R, Bleeker M i in. (1995) AFLP: a new technique for DNA fingerprinting. *Nucleic Acids Research*, 23(21): 4407–4414.

17. Krótki przegląd materiałów elektrodowych dla elektrolizerów alkaicznych

Short overview of electrode materials for alkaline electrolyzers

Wiktor Andrzej Kuklewski

Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Inż. Tomasz Wejrzanowski

Kuklewski Wiktor: wiktorkuklewski.dokt@pw.edu.pl

Słowa kluczowe: elektroliza alkaiczna, materiały elektrodowe

Streszczenie

Artykuł obejmuje przegląd materiałów elektrodowych wykorzystywanych w procesie elektrolizy alkaicznej. Wśród nich opisane są materiały zawierające metale szlachetne (Pt, Ru), metale przejściowe (Ni, Fe, Co) i ich wodorotlenki, oraz materiały kompozytowe. Opisane zostały podstawowe kryteria doboru materiałów elektrodowych, takie jak aktywność katalityczna oraz stabilność chemiczna. Szczególny nacisk został położony na korzystny wpływ rozbudowanej nanostruktury na właściwości katalityczne. Opracowanie zawiera również tabele porównawczą wybranych materiałów elektrodowych, pod kątem napięcia wymaganego do osiągnięcia gęstości prądu na poziomie $10\text{mA}/\text{cm}^2$ (η_{10}), $100\text{mA}/\text{cm}^2$ (η_{100}) oraz nachylenia wykresu Tafela. Dodatkowo wymienione zostały popularne metody wytwarzania materiałów elektrodowych.

1. Wstęp

Elektrolizery alkaiczne są kluczową technologią produkcji wodoru i odgrywają istotną rolę w globalnej transformacji energetycznej. Dojrzałość technologii sprawia, że elektroliza alkaiczna ma ugruntowaną pozycję w przemyśle jako technologia wytwarzania wodoru, ponieważ jest prosta do przeprowadzenia relatywnie małym kosztem. Ograniczeniem na ten moment jest mniejszy potencjał skalowania produkcji wodoru tą metodą, w porównaniu do dominującej reakcji Habera-Bosha. Prosumencki i zdyspersyfikowany kierunek gospodarki energetycznej, w której energia wytwarzana jest przez modułowe jednostki otwiera jednak nowe perspektywy wykorzystania chemicznej metody magazynowania energii jaką jest w tym kontekście wodor.

Elektrolizery alkaiczne charakteryzują się prostą konstrukcją i niską ceną, ponieważ jako elektrolit wykorzystują zwykle stężony roztwór wodorotlenku potasu, który zapewnia wysoką przewodność jonową OH^- . Dzięki optymalizacji materiałów elektrodowych można uzyskać wysoki współczynnik konwersji wodoru dochodzący do 65%, w warunkach standardowych (Xia i in. 2023). Ostatnie lata przyniosły wiele badań na temat zachowania materiałów elektrodowych w elektrolizie alkaicznej, które mogą być potencjalnie wykorzystane w bardziej zaawansowanych technologiach, na przykład z wykorzystaniem membran jonowymiennych.

2. Opis zagadnienia

2.1 Reakcja elektrolitycznego rozdziału wody

Elektrolizery alkaiczne działają w oparciu o rozdzielenie wody na wodor i tlen w roztworach elektrolitów zasadowych, takich jak KOH lub NaOH. pH roztworu ma kluczowe znaczenie dla kinetyki reakcji, ze względu na różnicę w ilości jonów H^+ i OH^- . W przypadku roztworów alkaicznych, nośnikiem ładunku w elektrolicie są jony OH^- . Na anodzie i katodzie zachodzą odpowiednio reakcje utleniania grupy hydroksylowej i redukcji wodoru.

Katodowa reakcja wydzielania wodoru (HER):



Anodowa reakcja wydzielania tlenu (OER):



Co daje całościową reakcję:



Teoretyczne napięcie HER względem standardowej elektrody wodorowej wynosi 0V, a dla OER 1.23V. W praktyce przyłożone napięcie musi być większe, aby przekroczyć energię aktywacji reakcji. Spośród dwóch reakcji połówkowych, OER jest bardziej wymagająca, ponieważ wymaga transferu 4 elektronów do utworzenia wiązania tlen-tlen. Wymagania stawiane materiałom elektrodowym obejmują wysoką aktywność katalityczną, stabilność chemiczną i elektrochemiczną w środowisku zasadowym, niską rezystancję elektryczną oraz niskie koszty produkcji. W szczególności dąży się do optymalizacji procesów HER i OER poprzez zastosowanie materiałów o wysokiej przewodności elektrycznej, dużej powierzchni aktywnej oraz niskiej energii aktywacji reakcji.

2.2 Właściwości katalityczne

Podstawą materiałów elektrodowych są związki metaliczne. Metale posiadają wiele dostępnych stanów energetycznych orbitali elektronowych, które umożliwiają tworzenia złożonych kompleksów przejściowych, obniżając energię aktywacji. Właściwości kompleksujące są dodatkowo wzmacniane przez wielowartościowość metali, która umożliwia dzielenie i transfer wielu elektronów podczas reakcji, minimalizując straty energetyczne i zwiększając wydajność procesu (Atkins i Friedman 2010).

Kataliza związana jest z adsorpcją reagentów, które zmieniają lokalną strukturę elektronową katalizatora poprzez przesunięcia poziomu Fermiego i hybrydyzację stanów elektronowych. Zgodnie z zasadą Sabatiera, optymalna energia adsorpcji powinna być wystarczająco silna, aby zapewnić aktywację cząsteczek, ale na tyle słaba, aby umożliwić desorpcję produktów. Ogólny wzór na energię adsorpcji (E_{ads}) ma postać:

$$E_{ads} = E_{systemu} - E_{substratu} - E_{adsorbentu} \quad (4)$$

Optymalna energia adsorpcji w HER wynosi około 0 eV, co umożliwia równomierną adsorpcję, jak i desorpcję wodoru. Z kolei w OER, optymalna energia adsorpcji wynosi około 1.5 V (Lan i in. 2023), ze względu na bardziej złożoną drogę reakcji.

Zoptymalizowanie energii adsorpcji jest możliwe dzięki manipulacji lokalnym środowiskiem elektronowym katalizatora, np. poprzez domieszkowanie różnymi pierwiastkami. W praktyce możliwość manipulacji składem i strukturą materiałów elektrodowych jest na tyle szeroka, że przy jej analizie wymagane są zaawansowane metody numeryczne, takie jak DFT (Density Functional Theorem). Pewne kryteria są jednak bardziej ogólne i możliwe do sprawdzenia za pomocą pomiarów elektrochemicznych.

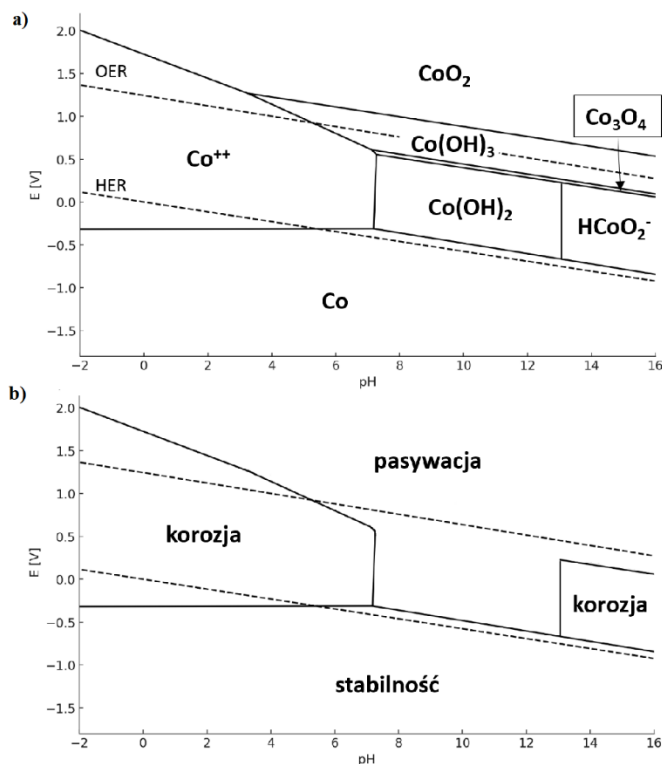
2.3 Stabilność strukturalna

Stabilność jest kluczowym parametrem, ponieważ wraz z degradacją materiału, traci on swoje właściwości elektrochemiczne. Podczas analizy stabilności związku, trzeba uwzględnić wszystkie możliwe konfiguracje układu. Środowisko alkaiczne sprzyja powstawaniu tlenków i wodorotlenków na dodatnio naładowanej anodzie. Z kolei negatywny ładunek katody chroni ją przed reakcją z OH⁻, sprawiając że pozostaje w metalicznej formie. W celu analizy warunków stabilności związków stosuje się wykresy Pourbaix'go (Pourbaix 1974), które przedstawiają obszar stabilnych związków w zależności od przyłożonego potencjału i pH otoczenia.

W środowisku zasadowym przy dodatnim napięciu, metale wykazują skłonność do pasywacji, czyli tworzenia stabilnej warstwy ochronnej z tlenków lub wodorotlenków na swojej powierzchni. Taka warstwa nie tylko chroni elektrodę przed korozją, ale zwykle posiada też właściwości katalityczne w kierunku OER, potęgując korzystne właściwości.

2.4 Metody wytwarzania

Większość projektowanych obecnie elektrod ma formę kompozytów i nanostruktur, które znacząco zwiększają efektywność reakcji, dzięki rozwinętej powierzchni aktywnej oraz możliwości dokładnego kontrolowania właściwości. Materiały elektrodowe są zazwyczaj osadzone na metalicznych podstawach, często piance niklowej (NF) które zapewniają skuteczny transport elektronów oraz stabilność mechaniczną. Alternatywnie wykorzystywane są podstawy grafenowe w postaci rurek lub warstw. Do wytwarzania samych materiałów katalitycznych stosuje się różnorodne metody (Basur i Sabde 2016).



Rys. 1. Wykresy E-pH dla kobaltu. W zależności od napięcia i pH, metale mogą tworzyć różne kompleksy (a.), które określają skłonność do korozji (b.) (na podstawie: Pourbaix 1974).

Metoda termiczna jest atrakcyjna ekonomicznie i pozwala uzyskać materiały o wysokiej czystości oraz kontrolowanej morfologii na poziomie makrostrukturalnym, które są kluczowe dla stabilności i efektywności elektrod. Proces wymaga jednak wysokiej temperatury i ciśnienia, które zwiększają koszty energetyczne i komplikują kontrolę procesu. Jednocześnie, na poziomie mikroskali, może występować nierównomierna formacja faz katalitycznych, która obniża lokalną aktywność elektrod. Lepszą kontrolę procesu zapewnia modyfikacja atmosfery, np. wykorzystując gazy obojętne. Materiał po procesie jest osadzany na nośniku za pomocą metod tj. chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) lub spray coating, zapewniając równomierne pokrycie i wysoką powierzchnię aktywną.

Metoda elektrochemiczna polega na osadzaniu warstw katalitycznych na podłożu, za pomocą przyłożonego napięcia elektrycznego. Pozwala to na uzyskanie jednorodnych warstw o kontrolowanej grubości, co zwiększa aktywność elektrokatalityczną. Elektroliza umożliwia osadzanie związków metalicznych, które cechuje wysoka przewodność i stabilność w środowiskach zasadowych. Możliwość regulacji parametrów procesu, takich jak skład elektrolitu czy czas osadzania, pozwala na optymalizację właściwości materiału. Technologia ta jest skalowalna i stosowana zarówno w laboratoriach, jak i w przemyśle. Ostatnio rozwijane są procesy hybrydowe, w których osadzany materiał poddawany jest dalszej obróbce, na przykład spiekaniu.

Metoda hydrotermalna również umożliwia syntezę materiałów bezpośrednio na powierzchni podstawy, zapewniając możliwość precyzyjnego dostosowania struktury materiałowej i składu chemicznego. Technika ta pozwala na tworzenie nanostrukturalnych powłok o wysokiej stabilności chemicznej oraz znacznej powierzchni czynnej. Procesy hydrotermalne są szczególnie skuteczne w produkcji tlenków i wodorotlenków metali przejściowych, takich jak NiO czy $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Homogeniczność materiału jest pożądana w procesach wytwarzania, ponieważ umożliwia równomierny rozkład aktywnych miejsc katalitycznych, prowadząc do zwiększenia efektywności

reakcji elektrochemicznych. Dzięki temu materiały lepiej zachowują spójność strukturalną, a ich lokalne różnice w aktywności katalitycznej są niewielkie, sprzyjając długotrwałej stabilności. Równomierny rozkład miejsc aktywnych przekłada się również na lepszą przewodność elektryczną i chemiczną, zwiększając ogólną wydajność układu elektrolizera.

3. Przegląd literaturowy

3.1 Materiały katodowe (dla HER)

Platyna jest jednym z najskuteczniejszych materiałów dla reakcji wydzielania wodoru (HER) dzięki swojej wyjątkowej aktywności katalitycznej i stabilności w warunkach zasadowych. Pomimo jej wysokiego kosztu, jest szeroko stosowana w badaniach nad elektrolizerami jako wzorcowy katalizator. Badania koncentrują się na zmniejszeniu jej użycia poprzez łączenie z bardziej ekonomicznymi materiałami lub tworzenie struktur rdzeń-powłoka. Przykładowo, katalizatory typu rdzeń-powłoka, gdzie platyna jest osadzana na nanostrukturach węglowych lub tlenkowych, wykazują doskonałą aktywność przy małej ilości wykorzystanego metalu (Bao i in. 2020). Struktury hybrydowe, takie jak nanocząstki Pt osadzona na węglu, pozwalają na uzyskać dużą powierzchnię aktywną przy użyciu minimalnej ilości metalu szlachetnego. Ponadto, platyna jest również stosowana w formie stopów, na przykład z niklem (Pt-Ni) lub kobaltem (Pt-Co) które korzystnie wpływają na właściwości katalityczne i trwałość w środowiskach zasadowych (Yu i in. 2022). Badania nad katalizatorami platynowymi koncentrują się na modyfikacjach jej struktury powierzchniowej, która może prowadzić do dalszej poprawy wydajności i zmniejszenia kosztów związanych z jej zastosowaniem w przemyśle.

Nikiel i jego stopy są często stosowanymi materiałami katodowymi ze względu na dobrą aktywność katalityczną w procesie HER oraz relatywnie niski koszt. Dodatek pierwiastków takich jak molibden (Ni-Mo) czy kobalt (Ni-Co) zwiększa efektywność katalityczną oraz odporność na korozję (Zhang i in. 2017). Badania nad optymalizacją morfologii i struktury powierzchni niklowych katalizatorów koncentrują się na tworzeniu nanostruktur, w postaci włókien czy porów. W połączeniu z różnymi nośnikami, nikiel zapewnia stabilność strukturalną w trudnych warunkach zasadowych, oferując bardziej zrównoważone rozwiązania dla elektrolizerów (Jia i in. 2020). Dzięki swoim właściwościom elektronowym, nikiel może stabilizować aktywne miejsca HER, minimalizując straty energetyczne. W zastosowaniach przemysłowych, wykorzystanie niklu w formie pianek lub powłok nanostrukturalnych daje możliwość uzyskania wydajnych i tanich elektrod (Zhu i in. 2024).

Inne metale przejściowe, często w połączeniu z niklem lub pierwiastkami szlachetnymi, oferują ekonomiczną alternatywę dla droższych materiałów. Związki zawierające wiele pierwiastków charakteryzują się często lepszymi właściwościami niż czyste metale, ze względu na występowanie większej ilości dostępnych stanów orbitali elektronowych oraz większą stabilność chemiczną. Przykładem są stopy niklowo-żelazowe, które stanowią obiecujący materiał elektrokatalitycznych. Stopy Ni-Fe wykazują wyższą aktywność w reakcjach wydzielania tlenu OER i HER w porównaniu do czystego niklu (Suryanto i in. 2019). Podobną tendencję obserwuje się w przypadku związków wielometalicznych, które dzięki synergicznemu oddziaływaniu różnych pierwiastków, wykazują dobre właściwości katalityczne i mechaniczne. Złożona konfiguracja chemiczna takich materiałów sprzyja optymalizacji aktywności powierzchniowej oraz poprawie trwałości w wymagających warunkach elektrochemicznych (Jia i in. 2022).

3.2 Materiały anodowe (dla OER)

Tlenki i wodorotlenki metali przejściowych, stanowią atrakcyjną grupę materiałów anodowych w elektrolizie alkalicznej, głównie ze względu na ich częściowe wiązanie z tlenem w stanie podstawowym. Dzięki różnorodnym stopniom utlenienia sprzyjają one przebiegowi reakcji elektrokatalitycznych. Struktura krystaliczna tych materiałów często zapewnia również rozbudowaną powierzchnię aktywną. Ni(OH)₂ oraz Co(OH)₂ wykazują pożądane właściwości i są szeroko badane pod kątem modyfikacji strukturalnej (Duraivel i in. 2022). Wodorotlenki metali wykazują zdolność transportu elektronów i jonów, jednak ich przewodnictwo elektryczne w formie podstawowej jest ograniczone. W celu poprawy przewodnictwa, wodorotlenki łączy się z przewodzącymi materiałami, np. nanostrukturami węglowymi lub metalami szlachetnymi. Przykładowo kompozyty Ni₂O₂(OH)

osadzone na nanostrukturach grafenowych charakteryzują się wysoką aktywnością, zbliżoną do metali szlachetnych (Afaq i in. 2024). W badaniach nad reakcjami OER wykazano, że kompozyty wodorotlenku niklu z nanorurkami węglowymi znacząco poprawiają aktywność katalityczną i obniżają potencjał początkowy reakcji, zwiększając ich atrakcyjność w zastosowaniach przemysłowych. Doomieszkowanie pierwiastkami takimi jak Fe, Co czy Mn zwiększa właściwości katalityczne, poprzez wzrost liczby aktywnych miejsc reakcji na powierzchni katalizatora. Przykładowo korzystnym rozwiązaniem jest dodatek żelaza do wodorotlenków niklu (NiFeOH), który zwiększa efektywność reakcji wydzielania tlenu poprzez sprzężenie stanów energetycznych powłok elektronowych metali (Li i in. 2022).

Tab. 1. Zestawienie wartości η_{10} , η_{100} i nachylenia wykresu Tafela wybranych materiałów katodowych w procesie alkaicznej elektrolizy (KOH 1mol/l).

materiał	η_{10} [V]	η_{100} [V]	nachylenie wykresu Tafela [mV/dec]	źródło:
Pt NSs@CNTs	-0,036	-0,211	44	(Bao i in. 2020)
Pt/C@NF	-0,03	-0,65	50	(Yu i in. 2022)
NiMo@NF	-0,035	-0,22	45	(Zhang i in. 2017)
CuAlNiMo@NF	-0,053	-0,24	55,8	(Jia i in. 2020)
FeNi-LDH@NF	-0,2	-0,37	73	(Zhu i in. 2024)
CoNi-LDH@NF	-0,16	-0,292	78	(Zhu i in. 2024)
Ni-Fe NP	-0,1	-0,31	58	(Suryanto i in. 2019)

Materiały na bazie irydu i rutenu, ze względu na swój szlachetny charakter charakteryzują się wyjątkową stabilnością oraz aktywnością katalityczną. Iryd i ruten wykazują doskonałą zdolność do adsorpcji i aktywacji reagentów w procesie wydzielania tlenu (Do i in. 2023). Ich szerokie pasmo przewodnictwa elektronowego oraz wysoka gęstość stanów wokół poziomu Fermiego sprzyjają efektywnemu transferowi elektronów w reakcji elektrochemicznej. Metale te mogą również przyjmować różne stopnie utlenienia, umożliwiając wieloetapowy transfer ładunku i zmniejszając energię aktywacji. Pomimo swojej wysokiej ceny, iryd i ruten są stosowane jako wzorcowe katalizatory. Rozwijane są metody zwiększenia efektywności irydu i rutenu, w tym dopasowanie morfologii cząstek, zastosowanie powłok ochronnych i stopów z mniej kosztownymi metalami, takimi jak kobalt lub nikiel, co pozwala na dalsze obniżenie kosztów przy zachowaniu wysokiej wydajności katalitycznej (Yu i in. 2022).

Materiały o strukturze perowskitu, takie jak LaMnO_3 , LaFeO_3 czy SrTiO_3 , stanowią obiecującą grupę związków do zastosowań w elektrolizerach alkaicznych. Ich struktura krystaliczna ABO_3 , w której miejsca A i B mogą być obsadzone przez różne metale przejściowe i pierwiastki ziem rzadkich, pozwala na szerokie dostosowanie energii pasm przewodnictwa. Przykładowo, $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnO}_6$ wykazuje wysoką aktywność w reakcjach OER dzięki optymalnej energii adsorpcji tlenu na powierzchni (Maheskumar i in. 2023). Ponadto ich wysoka odporność na korozję w środowisku utleniającym czyni je dobrymi kandydatami na materiały anodowe. Z drugiej strony perowskity są zwykle półprzewodnikami, co ogranicza możliwość transportu ładunku elektrycznego. Zastosowanie materiałów kompozytowych może jednak zwiększać przewodnictwo elektronowe, czyniąc perowskity interesującą grupą do badania w zastosowaniu jako materiały elektrodowe.

Tab. 2. Zestawienie wartości η_{10} , η_{100} i nachylenia wykresu Tafela wybranych materiałów anodowych w procesie alkalicznej elektrolizy (KOH 1mol/l).

material	η_{10} [V]	η_{100} [V]	nachylenie wykresu Tafela [mV/dec]	źródło:
RuO ₂	1,515	1,673	69,9	(Do i in. 2023)
Pd ₂ RuO _{x-0.5}	1,434	1,435	41,9	(Do i in. 2023)
Ni ₂ O ₂ (OH)@CNTs	1,43	1,61	132	(Afaq i in. 2024)
<u>NiO/RuO₂@NF</u>	1,43	1,51	68,7	(Yu i in. 2022)
Co(OH) ₂ @NF	1,58	1,67	43	(Duraivel i in. 2022)
Co ₃ O ₄	1,64	1,77	75	(Kim i in. 2023)
<u>NiFeOH@C</u>	1,52	1,63	45	(Li i in. 2022)
<u>La₂Ni_{0.5}Co_{0.5}MnO₆@MoO₃/P</u>	1,51	1,62	80,4	(Maheskumar i in. 2023)

4. Podsumowanie i wnioski

Projektowanie materiałów elektrodowych odgrywa kluczową rolę w zapewnianiu efektywności działania elektrolizerów alkalicznych. Nikiel oraz jego stopy nadal dominują jako materiały katodowe, jednak badania nad tlenkami metali przejściowych oraz hybrydowymi materiałami elektrodowymi otwierają perspektywy na dalszy postęp technologii. W nadchodzących latach badania powinny skupić się na opracowywaniu materiałów o jeszcze wyższej aktywności katalitycznej, stabilności oraz niższych kosztach wytwarzania. Szczególny nacisk należy położyć na zastosowanie nanomateriałów i kompozytów, które łącząc różnorodne właściwości strukturalne i chemiczne, umożliwiając rozwój zaawansowanych technologii elektrolizy w środowiskach alkalicznych.

5. Literatura

- Afaq M, BaQais A, Cochran EW i in. (2024) Fabrication of Ni₂O₂(OH)/CNTs-based electrocatalyst for efficient bifunctional electrocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 60: 601-610.
- Atkins PW, Friedman RS (2010) *Molecular Quantum Mechanics*. 5. wydanie. Oxford University Press, s. 91. ISBN: 978-0199541423.
- Basrur A, Sabde D (2016) *Catalyst Synthesis and Characterization*. W: Joshi SS, Ranade VV (red.) *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier, s. 113-186.
- Bao X, Gong Y, Zheng X i in. (2020) Highly performed platinum nanosheets synthesized under in situ reaction conditions for hydrogen generation. *Journal of Energy Chemistry* 51: 272-279.
- Do VH, Jose P, Jose V i in. (2023) Pd-PdO Nanodomains on Amorphous Ru Metallene Oxide for High-Performance Multifunctional Electrocatalysis. *Advanced Materials* 35(12): 2208860.
- Duraivel M, Nagappan S, Park KH i in. (2022) Hierarchical 3D flower like cobalt hydroxide as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Electrochimica Acta* 411: 140071.
- Jia Z, Yang T, Sun L i in. (2020) A Novel Multinary Intermetallic as an Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*: 2000385.
- Kim MG, Choi YH (2023) Electrocatalytic Properties of Co₃O₄ Prepared on Carbon Fibers by Thermal Metal–Organic Deposition for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis. *Nanomaterials* 2023, 13(6), 1021
- Lan, J., Palizhati, A., Shuaibi, M., Wood, B.M., Wander, B., Das, A., Uyttendaele, M., Zitnick, C.L. & Ulissi, Z.W. (2023). AdsorbML: a leap in efficiency for adsorption energy calculations using generalizable machine learning potentials. *Computational Materials* 9: 172.

- Li Q, He T, Jiang X i in. (2022) Boosting oxygen evolution activity of nickel iron hydroxide by iron hydroxide colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 606(1): 518-525.
- Li S, Liu T, Zhang W i in. (2024) Highly efficient anion exchange membrane water electrolyzers via chromium-doped amorphous electrocatalysts. *Nature Communications* 15: Article 3416.
- Mahes Kumar V, Saravanakumar K, Govindan J i in. (2023) Rational design of double perovskite $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnO}_6$ decorated polyaniline array on MoO_3 nanobelts with strong heterointerface boosting oxygen evolution reaction and urea oxidation. *Applied Surface Science* 612: 155737.
- Pourbaix M (1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers.
- Ramakrishnan S, Vijayapradeep S, Selvaraj SC i in. (2024) An efficient cathode electrocatalyst for anion exchange membrane water electrolyzer. *Carbon* 220: 118816.
- Suryanto BHR, Wang Y, Hocking RK i in. (2019) Overall electrochemical splitting of water at the heterogeneous interface of nickel and iron oxide. *Nature Communications* 10: 5599.
- Xia Y, Cheng H, He H i in. (2023) Efficiency and consistency enhancement for alkaline electrolyzers driven by renewable energy sources. *Communications Engineering* 2: 22.
- Yang J, Jang MJ, Zeng X i in. (2021) Non-precious electrocatalysts for oxygen evolution reaction in anion exchange membrane water electrolysis: A mini review. *Electrochemistry Communications* 131: 107118.
- Yu T, Xu Q, Luo L i in. (2022) Interface engineering of NiO/RuO_2 heterojunction nano-sheets for robust overall water splitting at large current density. *Chemical Engineering Journal* 430(4): 133117.
- Zhang Q, Li P, Zhou D i in. (2017) Superaerophobic Ultrathin Ni-Mo Alloy Nanosheet Array from In Situ Topotactic Reduction for Hydrogen Evolution Reaction. *Small* 13(41): 1701648.
- Zhu S, Zhang F, Zhu J i in. (2024) Nickel-based hydroxide composite as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Chemical Physics Letters* 856: 141597.

18. Zrównoważone projektowanie miejskie: Strategie ekologiczne w architekturze i urbanistyce XXI wieku

Sustainable Urban Design: Ecological Strategies in Architecture and Urban Planning of the 21st Century.

Łukasik Jakub, Bilewicz Maria, Nowak Małgorzata, Soldat Agnieszka

SKN Architeca, Wydział Architektury, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Opiekun naukowy: dr inż. arch. Alicja Świtalska

Łukasik Jakub: kupaluk28@gmail.com

Słowa kluczowe: Energia odnawialna, Planowanie przestrzenne, Ochrona środowiska, Rewitalizacja przestrzeni, Adaptacja klimatyczna

Streszczenie

Praca omawia kluczowe aspekty i wyzwania związane z projektowaniem przestrzeni miejskich w sposób ekologiczny i zrównoważony. W obliczu intensywnej urbanizacji, zmian klimatycznych i degradacji środowiska, podkreślone zostaje znaczenie nowoczesnych strategii urbanistycznych, uwzględniających redukcję zużycia energii, ochronę bioróżnorodności oraz efektywne zarządzanie zasobami.

Tekst analizuje ewolucję koncepcji zrównoważonego rozwoju od lat 70. XX wieku, w tym wpływ międzynarodowych inicjatyw (Agenda 21) oraz wdrażanie standardów certyfikacji budynków (LEED, BREEAM). Opisane zostały nowoczesne modele urbanistyczne, takie jak smart city czy miasta-ogrody, które integrują technologię z przestrzeniami zielonymi. Przykłady zrównoważonych projektów miejskich, takich jak Kopenhaga, Singapur i Curitiba, stanowią wzorce wdrażania działań proekologicznych. Szczególną uwagę zwrócono na technologie wspierające zrównoważone projektowanie, w tym inteligentne systemy zarządzania infrastrukturą miejską oraz budownictwo zeroemisyjne.

Artykuł ukazuje, jak poprzez odpowiedzialne projektowanie można tworzyć miasta przyjazne środowisku i ich mieszkańcom, promując jednocześnie bardziej zrównoważony rozwój urbanistyczny.

1. Wstęp

W obliczu dynamicznego rozwoju miast i wzrastających problemów związanych z ochroną środowiska, zrównoważone projektowanie miejskie staje się jednym z najważniejszych zagadnień współczesnej architektury i urbanistyki. Intensywna urbanizacja, zmiany klimatyczne, zanieczyszczenie środowiska oraz ograniczone zasoby naturalne wymuszają zmianę podejścia do planowania przestrzeni miejskich.

Zrównoważone projektowanie to proces, który obejmuje szeroki wachlarz działań, takich jak tworzenie efektywnych energetycznie budynków, zintegrowanie zielonej infrastruktury z przestrzeniami miejskimi, czy zarządzanie zasobami wodnymi w sposób przyjazny dla środowiska.

Miasta generują około 70% globalnych emisji gazów cieplarnianych, co czyni je kluczowym obszarem wprowadzenia działań na rzecz zrównoważonego rozwoju. W dobie rosnącej świadomości ekologicznej oraz wymagań dotyczących neutralności klimatycznej, architekci i urbaniści muszą wdrażać innowacyjne rozwiązania, które nie tylko minimalizują negatywny wpływ miast na środowisko, ale także przyczyniają się do poprawy jakości życia ich mieszkańców.

Niniejszy artykuł ma na celu przedstawienie teoretycznych podstaw zrównoważonego projektowania, praktycznych strategii ekologicznych stosowanych w urbanistyce oraz omówienie wyzwań, jakie stoją przed współczesnymi miastami. Praca ma na celu zrozumienie, jak poprzez odpowiedzialne projektowanie budować miasta ekologiczne, funkcjonalne i przyjazne dla mieszkańców.

2. Teoretyczne podstawy zrównoważonego projektowania

Historia koncepcji zrównoważonego rozwoju w architekturze i urbanistyce sięga lat 70. XX wieku. W odpowiedzi na kryzys energetyczny, obecny w tamtym okresie, który miał szerokie konsekwencje ekonomiczne i społeczne, architekci i urbaniści zaczęli poszukiwać energooszczędnych rozwiązań oraz alternatywnych źródeł energii. Gwałtowny wzrost cen ropy naftowej w tamtym czasie, spowodowany głównie ograniczeniami eksportu przez kraje OPEC, wraz z połączeniem rosnącego zainteresowania negatywnymi skutkami dynamicznej urbanizacji i industrializacji przyczyniło się do przyspieszenia rozwoju technologii energooszczędnych oraz idei miasta przyjaznego dla ludzi i środowiska. W raporcie "Nasza wspólna przyszłość" (1987), który był jednym z pierwszych etapów wypracowania i upowszechnienia idei, zdefiniowano zrównoważony rozwój jako „rozwój odpowiadający obecnym potrzebom bez uszczerbku dla możliwości spełnienia swoich potrzeb przez przyszłe pokolenia”. „Rozwój zrównoważony jest koncepcją odnoszącą się do ogółu działań człowieka i związanych z nimi interakcjami ze środowiskiem.” (Trzepacz, 2012)

W Polsce, w latach 90. XX wieku, wzmocnił się rozwój zasad zrównoważonego projektowania dzięki wpływowi międzynarodowych inicjatyw, takich jak dokument Agenda 21 (1992), który przedstawia sposób opracowania i wdrażania programów zrównoważonego rozwoju w życie lokalne. Obecnie coraz więcej projektów architektonicznych w Polsce uwzględnia aspekty zrównoważonego rozwoju. Zauważyć to można w rosnącej liczbie budynków certyfikowanych według standardów takich jak LEED czy BREEAM, czyli dokumentów, które potwierdzają, że dany obiekt spełnia określone normy i standardy dotyczące zrównoważonego rozwoju. W ramach przyznawania certyfikatów brane są pod uwagę wszystkie etapy inwestycji, od fazy projektowania po realizację. Posiadanie takich certyfikatów wpływa korzystnie dla danego przedsiębiorstwa budowlanego, na jego wizerunek i konkurencyjność.

Współczesne podejście do zrównoważonego projektowania opiera się na trzech fundamentalnych filarach, które uwzględniają aspekty środowiskowe, ekonomiczne i społeczne. Jednym z kluczowych elementów jest redukcja zużycia energii poprzez stosowanie technologii opartych na odnawialnych źródłach energii, takich jak fotowoltaika czy systemy geotermalne. Ważną rolę odgrywa również optymalizacja efektywności energetycznej budynków. Jest to osiąganę poprzez odpowiednią ich izolację, pozwalającą na minimalizację strat ciepła. Gospodarowanie wodą oraz ochrona bioróżnorodności to kolejne znaczące elementy zrównoważonego projektowania. Retencja wody deszczowej czy technologie oczyszczania wody szarej wpływają pozytywnie na oszczędność wody, również zmniejszając ryzyko powodzi w obszarach zurbanizowanych. Wprowadzanie zielonych dachów, parków kieszonkowych oraz systemów zielonej infrastruktury pozwala na zwiększenie powierzchni biologicznie czynnej w miastach.

Równowagę środowiskową wspierają nowoczesne modele urbanistyczne, takie jak miasta kompaktowe, smart city czy miasta-ogrody. Wyznaczają one nowe standardy w projektowaniu przestrzeni miejskich. Miasto kompaktowe zakłada zagęszczenie zabudowy i skracanie dystansu między miejscami pracy, zamieszkania i rekreacji. Model ten jest odpowiedzią na problem suburbanizacji i nadmiernego zużycia energii w transporcie. W Polsce koncepcja ta znalazła zastosowanie w projektach rewitalizacji starych dzielnic. Przykładem jest katowicki Nikiszowiec, charakteryzujący się zwartą zabudową, w której mieszkania, usługi i przestrzenie publiczne znajdują się blisko siebie, tworząc funkcjonalną, samowystarczalną przestrzeń.

Innym podejściem do zarządzania miastem w sposób bardziej efektywny i zrównoważony jest idea smart city, wykorzystująca nowoczesne technologie, m.in. inteligentne systemy oświetlenia ulicznego, monitoring jakości powietrza czy zarządzanie ruchem drogowym. Elementy te zwiększają efektywność funkcjonowania miasta.

Wywodzące się z koncepcji brytyjskiego urbanisty Ebeneзера Howarda modele miast-ogrodów łączą funkcje miejskie z przestrzeniami zielonymi, pozytywnie wpływając na jakość życia mieszkańców. Przykładem może być warszawskie osiedle Miasto Ogród Włochy, zaprojektowane w sposób umożliwiający mieszkańcom dostęp do zieleni. Przestrzenie wspólne zorganizowane zostały w sposób, który sprzyja integracji społeczeństwa oraz stwarza przyjazne warunki do życia. Charakterystyczne dla tej dzielnicy są niskie domy, ogródki przydomowe i szerokie alejki.

3. Strategie ekologiczne w projektowaniu przestrzeni miejskich

Projektowanie zrównoważonych przestrzeni miejskich stanowi odpowiedź na wyzwania z jakimi mierzą się współczesne miasta. Związane są one z postępującą urbanizacją, zmianami klimatycznymi i koniecznością ochrony środowiska naturalnego.

Jednym z kluczowych elementów tych działań jest efektywne gospodarowanie energią. Miasta coraz częściej inwestują w odnawialne źródła energii, (panele słoneczne, turbiny wiatrowe czy systemy geotermalne) zarówno w budynkach mieszkalnych, jak i w obiektach użyteczności publicznej. Budynki projektowane zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju uwzględniają systemy pasywnego ogrzewania oraz energooszczędne technologie, co znacząco obniża ich ślad węglowy. Na ulicach pojawiają się inteligentne systemy oświetlenia zasilane energią słoneczną, redukując zapotrzebowanie na energię elektryczną, a co za tym idzie zmniejszając emisję gazów cieplarnianych.

Kolejnym istotnym aspektem jest zarządzanie zasobami wodnymi. Wprowadzenie ogrodów deszczowych oraz zbiorników retencyjnych zmniejsza ryzyko podtopień, wspiera lokalne ekosystemy i zwiększa powierzchnie biologicznie czynne. Zastosowanie systemów oczyszczania i ponownego użycia wody szarej staje się odpowiedzią na problem rosnącego deficytu zasobów wodnych oraz ich nierównomiernego rozkładu.

Zieleń miejska odgrywa kluczową rolę w poprawie jakości życia i ochronie środowiska. W miastach tworzy się parki, zielone korytarze i ogrody miejskie, które wspierają bioróżnorodność, poprawiają jakość powietrza i obniżają temperatury w zabudowanych obszarach. Zielone dachy i ściany zmniejszają efekt miejskiej wyspy ciepła oraz zwiększają powierzchnię biologicznie czynną, a lokalne gatunki fauny i flory znajdują przestrzeń do rozwoju dzięki projektowaniu sprzyjającemu różnorodności biologicznej.

Transport i mobilność to kolejne kluczowe aspekty strategii ekologicznych. Współczesne miasta inwestują w rozwój transportu publicznego, takiego jak tramwaje, metro czy autobusy elektryczne, aby zmniejszać zależność od pojazdów spalinowych. „Ogólnomiejskie instrumenty zintegrowanego zarządzania rozwojem zielonej [...] infrastruktury mogą pomóc w osiągnięciu trwałej poprawy stanu środowiska, przyczyniając się również do łagodzenia i adaptacji do zmian klimatu.” (Naumann i in. 2020) Jednocześnie promowana jest infrastruktura rowerowa i piesza, co sprzyja ograniczeniu emisji zanieczyszczeń i poprawia zdrowie mieszkańców. Wprowadzanie stref niskoemisyjnych w centrach miast dodatkowo ogranicza ruch samochodowy, stawiając na pierwszym miejscu pieszych i rowerzystów.

W kontekście zrównoważonego projektowania coraz większą rolę odgrywa obieg zamknięty gospodarki surowców. Wykorzystywanie materiałów budowlanych z recyklingu staje się coraz bardziej popularne. Miasta inwestują w systemy kompostowania odpadów organicznych, które mogą służyć jako nawóz dla zieleni miejskiej, zamykając cykl obiegu zasobów.

Przestrzeń publiczna odgrywa także ważną rolę jako element strategii ekologicznych. Tworzy się miejsca edukacyjne, takie jak miejskie ogrody, które podnoszą świadomość ekologiczną mieszkańców. Rolnictwo miejskie to odpowiedź na wiele wyzwań współczesnych miast. Poprawia ono jakość życia mieszkańców, ogranicza negatywny wpływ na środowisko i wspiera lokalną gospodarkę. Integrując technologie, edukację i społeczną współpracę, stanowi praktyczny przykład wdrażania zasad zrównoważonego rozwoju w praktyce.

Strategie ekologiczne w projektowaniu przestrzeni miejskich są kluczowym narzędziem umożliwiającym tworzenie środowisk przyjaznych zarówno ludziom, jak i przyrodzie. „Ważną przesłanką dla decydentów, specjalistów, mieszkańców do podjęcia skutecznych działań [...] jest postrzeganie sieci obszarów zielonej infrastruktury jako inwestycji pro-środowiskowej oraz czynnika ładu przestrzennego w rozwijających się w sposób niekontrolowany miastach” (Jakubowski 2013). Integracja zielonej infrastruktury, nowoczesnych technologii energetycznych, transportu i gospodarki obiegu zamkniętego stanowi odpowiedź na współczesne wyzwania środowiskowe. Takie podejście wspiera zrównoważony rozwój miast, jednocześnie tworząc podstawy do przyszłościowych rozwiązań urbanistycznych, które będą służyć kolejnym pokoleniom.

4. Technologie wspierające zrównoważone projektowanie

Współczesne technologie stanowią fundament dla zintegrowanego i zrównoważonego projektowania przestrzeni miejskich. Ich wdrażanie umożliwia efektywne planowanie oraz zarządzanie zasobami, przyczyniając się do poprawy jakości życia mieszkańców i minimalizowania negatywnego wpływu na środowisko.

Niestety w większości przypadków procesy decyzyjne pozostały wyłącznie w rękach nielicznych osób. Aby przeciwdziałać takim sytuacjom grupa City Science Group należąca do kadr MIT Media Lab opracowała specjalny program o nazwie CityScopeAr. Jego zadaniem było utworzenie interaktywnego środowiska do projektowania miast polegającego na symulacji skutków decyzji projektowych takich jak zmiany w układzie dróg, budynkach, zieleni miejskiej czy infrastrukturze. Całość odbywa się w czasie rzeczywistym za pomocą serwerów CityIO do których mógł podpiąć się zwykły użytkownik. „Wykorzystując tę nową dwukierunkową komunikację, użytkownicy końcowi mogli teraz obserwować, wchodzić w interakcje i dzielić się swoimi opiniami podczas sesji projektowania CS w czasie rzeczywistym. [...] użytkownicy — zarówno w pobliżu platformy CS, jak i zdalnie — mogliby wybierać geolokalizowane punkty w wirtualnym modelu, takie jak budynki, parki lub drogi i komentować projekty proponowane przez innych użytkowników.” (Noyman, Sakai, Larson, 2019). Dzięki integracji danych zebranych za pomocą programu CityScopeAr z analizami środowiskowymi projektanci już na wczesnym etapie mogli uwzględniać aspekty zróżnicowanego rozwoju. Co więcej rozszerzona rzeczywistość (AR) pozwalająca mieszkańcom na aktywne uczestnictwo w procesach konsultacji poprawiało zaangażowanie społeczne dzięki czemu zwiększała się transparentność i akceptacja projektu.

Innym kluczowym elementem wspierającym zrównoważone projektowanie jest rozwój integralnych systemów zarządzania energią i infrastrukturą miejską. Smart grids, czyli inteligentne sieci energetyczne, umożliwiają optymalizację zużycia energii poprzez dynamiczne dostosowywanie podaży do popytu. Rozwiązania te minimalizują straty energii, jednocześnie umożliwiając integrację odnawialnych źródeł energii, takich jak panele słoneczne czy turbiny wiatrowe.

Równie ważne są inteligentne systemy monitoringu i zarządzania infrastrukturą miejską. Dzięki czujnikom IoT (Internet of Things) miasta mogą monitorować stan sieci wodociągowej, kanalizacyjnej czy transportowej w czasie rzeczywistym. Na przykład, systemy wykrywające wycieki wody lub awarie energetyczne pozwalają na szybkie reagowanie i zmniejszenie strat zasobów. Dodatkowo, zintegrowane platformy zarządzania infrastrukturą miejską wspierają optymalizację ruchu drogowego, redukcję emisji zanieczyszczeń oraz poprawę jakości życia mieszkańców.

Budownictwo zeroemisyjne i pasywne staje się jednym z głównych filarów zrównoważonego projektowania. Budynki projektowane w tym duchu charakteryzują się minimalnym zużyciem energii oraz ograniczają emisję gazów cieplarnianych. „Zasób budynków odpowiada za 31% światowego zużycia energii, a ogrzewanie i chłodzenie pomieszczeń stanowi jedną trzecią tej wartości” (Rodrigues, Amaral, Gaspar i in., 2015). Wykorzystanie nowoczesnych rozwiązań, takich jak materiały o wysokiej izolacyjności termicznej, systemy rekuperacji lub energooszczędne instalacje oświetleniowe umożliwia zmniejszenie zapotrzebowania na energię nawet o 90%. Dodatkowo budynki zeroemisyjne wyposażone są w technologię umożliwiającą funkcjonowanie jako niezależne jednostki energetyczne.

Dużym wsparciem w projektowaniu budynków zeroemisyjnych i pasywnych może być narzędzie takie jak GerAPlanO. Jest to innowacyjne rozwiązanie polegające na wsparciu podczas projektowania w kontekście wydajności energetycznej i termicznej. Generuje projekty budynków w oparciu o ułożenie względem kierunków świata, zacinienie. Wykonuje ocenę termiczną i optymalizację wydajności przestrzeni. Na etapie projektu koncepcyjnego są to aspekty często pomijane przez projektantów. GerAPlanO umożliwia analizowanie różnych scenariuszy projektowych na wczesnym etapie pracy, co sprzyja podejmowaniu decyzji w duchu zrównoważonego rozwoju.

Zastosowanie zaawansowanych technologii w zrównoważonym projektowaniu przestrzeni miejskich umożliwia stworzenie nowoczesnych i przyjaznych środowisku rozwiązań. Integracja cyfrowych narzędzi planistycznych, inteligentnych systemów zarządzania oraz budownictwa

pasywnego stanowi kluczowy element w odpowiedzi na wyzwania urbanizacyjne i klimatyczne współczesnego świata.

5. Przykłady zrównoważonych miast i projektów

Współczesne wyzwania związane z urbanizacją oraz zmianami klimatycznymi wymagają innowacyjnych rozwiązań w zakresie projektowania miast. Przykłady poniższych lokalizacji ilustrują, jak różne podejścia do zrównoważonego rozwoju mogą przekształcać przestrzeń miejską i poprawiać jakość życia mieszkańców.

5.1 Kopenhaga: strategia neutralności węglowej do 2025 roku

Kopenhaga, stolica Danii, uchodzi za wzorcowy przykład miasta, które konsekwentnie realizuje strategię neutralności węglowej. Miasto zobowiązało się do osiągnięcia zerowego bilansu emisji dwutlenku węgla do 2025 roku, podejmując działania w kilku kluczowych obszarach. Inwestycje w odnawialne źródła energii, takie jak elektrownie wiatrowe i systemy ciepłownicze, stanowią podstawę tego sukcesu. Dodatkowo, rozwój infrastruktury rowerowej przyczynił się do tego, że rowery są dominującym środkiem transportu w mieście, co znacznie ograniczyło emisje z transportu samochodowego. Kopenhaga jest dowodem na to, że ambitne cele klimatyczne mogą być osiągnięte dzięki zintegrowanemu planowaniu i zaangażowaniu mieszkańców.

5.2 Singapur: zielone budynki i ogrody na dachach

Singapur, znany jako "miasto w ogrodzie", wprowadził innowacyjne rozwiązania łączące zieleni z urbanistyką. W ramach swojej polityki zrównoważonego rozwoju miasto promuje budowę zielonych budynków, które są projektowane z myślą o minimalizowaniu zużycia energii i wody. Jednym z najbardziej charakterystycznych elementów krajobrazu Singapuru są ogrody na dachach, takie jak imponujące Marina Barrage, czy Park Supertree Grove w Gardens by the Bay. Te przestrzenie nie tylko poprawiają estetykę miejską, ale także pełnią funkcje ekologiczne, takie jak redukcja efektu miejskiej wyspy ciepła i poprawa jakości powietrza. Singapur pokazuje, jak nowoczesne technologie mogą współgrać z naturą w tworzeniu miast przyszłości.

5.3 Curitiba (Brazylia): efektywne systemy transportu publicznego i urbanistyki

Curitiba jest brazylijskim miastem, które stało się symbolem zrównoważonego planowania miejskiego. Jednym z najbardziej znanych osiągnięć jest system transportu publicznego oparty na szybkim autobusowym transporcie masowym (Bus Rapid Transit, BRT). System ten zapewnia tanią, efektywną i dostępną komunikację, redukując zatory drogowe oraz emisje zanieczyszczeń. Urbanistyka Curitiba kładzie nacisk na zachowanie przestrzeni zielonych i integrację funkcji miejskich, co sprzyja zrównoważonemu rozwojowi. Przykład Curitiba pokazuje, że odpowiednie zarządzanie przestrzenią miejską może prowadzić do znacznej poprawy jakości życia mieszkańców przy jednoczesnym poszanowaniu środowiska naturalnego.

5.4 Analiza wybranych projektów architektonicznych

Oprócz całych miast, istotne są również indywidualne projekty architektoniczne, które w pełni wdrażają zasady zrównoważonego rozwoju. Przykładem może być Bosco Verticale w Mediolanie – kompleks wieżowców obsadzonych roślinnością, które nie tylko poprawiają jakość powietrza, ale także służą jako naturalna izolacja termiczna. Innym przykładem jest Bullitt Center w Seattle, uznawane za jeden z najbardziej ekologicznych budynków na świecie. Budynek ten wykorzystuje energię słoneczną, deszczówkę oraz innowacyjne technologie redukcji zużycia energii.

Dodatkowo warto wspomnieć o projekcie One Central Park w Sydney. Ten mieszkalny budynek charakteryzuje się fasadami pokrytymi roślinami, co pozwala na naturalną regulację temperatury oraz poprawę jakości powietrza. System luster na dachu odbija światło słoneczne do niższych kondygnacji, zapewniając dodatkowe oświetlenie i oszczędności energetyczne.

Kolejnym inspirującym przykładem jest Edge w Amsterdamie, jeden z najbardziej inteligentnych budynków na świecie. Edge wykorzystuje technologie IoT (Internet of Things) do optymalizacji zużycia energii i wody, a jego konstrukcja uwzględnia maksymalizację wykorzystania światła dziennego.

Te przykłady pokazują, że zintegrowane podejście do projektowania przestrzeni miejskich i budynków może przyczynić się do stworzenia bardziej zrównoważonych i przyjaznych do życia środowisk.

6. Rola światła naturalnego w projektowaniu zrównoważonych przestrzeni.

Wykorzystanie światła dziennego jest kluczowym aspektem w projektowaniu zrównoważonych przestrzeni. Wpływa znacząco na efektywność energetyczną budynków, zmniejszając zapotrzebowanie na sztuczne oświetlenie i obniżając koszty eksploatacji. Naturalne światło, oprócz korzyści energetycznych, korzystnie wpływa na zdrowie i samopoczucie użytkowników przestrzeni, poprawiając ich jakość życia i komfort pracy. Ekspozycja na światło dzienne poprawia koncentrację, zmniejsza stres i poprawia nastrój, więc odpowiednie wykorzystanie światła naturalnego jest również istotnym czynnikiem zdrowotnym.

Projektowanie budynków z uwzględnieniem odpowiedniej orientacji względem słońca, zastosowanie dużych przeszkleń, świetlików oraz przemysłanych rozwiązań architektonicznych pozwala na maksymalne wykorzystanie naturalnego światła. Dodatkowo, użycie materiałów o wysokiej przepuszczalności światła, takich jak szkło o niskiej emisji ciepła, umożliwia zrównoważyć dostępem do światła dziennego a ochronę przed nadmiernym przegrzewaniem budynku. Redukcję przegrzewania pomieszczeń, zwłaszcza w okresie letnim, wspomaga instalacja elementów, takich jak żaluzje zewnętrzne, okapy czy roślinność, wpływając na kontrolę ilości wpadającego światła. Odpowiednie zaciemnienie okien w godzinach intensywnego nasłonecznienia zapewnia komfort temperaturowy, a także pozwala na lepsze wykorzystanie energii słonecznej w sezonie grzewczym.

W Polsce wiele nowoczesnych budynków biurowych oraz obiektów komercyjnych, takich jak Warsaw Spire, uwzględnia te zasady, dążąc do maksymalnej efektywności energetycznej. Architektura obiektu z dużymi szklanymi fasadami o niskiej emisji ciepła oraz zastosowanie odpowiedniej orientacji budynku względem słońca pozwala na maksymalne wykorzystanie światła dziennego, poprawiając komfort pracy przez cały rok i zmniejszając zużycie energii. W przestrzeniach publicznych, takich jak hale wystawowe, centra kulturalne czy galerie, światło naturalne pełni rolę nie tylko praktyczną, ale także estetyczną. Odpowiednie doświetlenie przestrzeni poprawia jej odbiór wizualny, wpływa na postrzeganie detali architektonicznych i podkreśla charakter budynku.

7. Podsumowanie

Przyszłość miast w dużej mierze zależy od tego, jak skutecznie zostaną wdrożone strategie ekologiczne. Ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, rozwój transportu publicznego, integracja zieleni w przestrzeni miejskiej oraz promowanie efektywnego gospodarowania zasobami to działania niezbędne dla zapewnienia harmonii między środowiskiem, a urbanistyką. Przykłady Kopenhagi, Singapuru, Curitiba oraz innowacyjnych projektów architektonicznych, takich jak Bosco Verticale czy Bullitt Center, pokazują, że zrównoważony rozwój nie jest tylko ideą, ale realną ścieżką dla współczesnych metropolii.

Aby sprostać wyzwaniom przyszłości, projektanci i urbaniści powinni koncentrować się na:

- Tworzeniu przestrzeni, które sprzyjają bioróżnorodności i integracji zieleni.
- Wdrażaniu technologii ograniczających zużycie energii i wody.
- Projektowaniu systemów transportu miejskiego, które minimalizują zależność od paliw kopalnych.
- Edukacji społeczności na temat korzyści płynących z życia w zrównoważonych miastach.

Te rekomendacje mogą stać się fundamentem dla budowania bardziej ekologicznych i odpornych na zmiany klimatyczne środowisk miejskich, zapewniając lepszą jakość życia zarówno obecnie, jak i przyszłym pokoleniom.

8. Literatura

- Beatley T (2011). *Biophilic Cities: Integrating Nature into Urban Design and Planning*. Island Press.
- Foster i in. (2019) *Sustainable Architecture*. Phaidon Press.
- Gehl J (2010) *Cities for People*. Island Press.
- Jakubowski K (2013) Proekologiczne rozwiązania nowych osiedli i parków w kształtowaniu elementów zielonej infrastruktury miasta, *Politechnika Krakowska, T. XXXVI*, s. 35-46
- Kamionka LW (2012) *Architektura zrównoważona i jej standardy na przykładzie wybranych metod oceny (Sustainable architecture and its standards on the basis of selected assessments methods)*. Monografie, Studia, Rozprawy (M30). Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.
- Naumann i in. (2020) *Błękitno-zielona infrastruktura dla łagodzenia zmian klimatu w miastach*, raport Ecologic Institute, s.19
- Noyman i in. (2019) *CityScopeAR: Urban Design and Crowdsourced Engagement Platform*, City Science Group, Cambridge, s. 3-4
- Rodrigues i in. (2015) *GerAPlanO – A New Building Design Tool: Design Generation, Thermal Assessment And Performance Optimization*, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, s. 2-3
- Trzepacz P (2012) *Geneza i istota koncepcji rozwoju zrównoważonego*, Uniwersytet Jagielloński

19. Badania dzianych materiałów 3D typu spacer w aplikacjach do tłumienia drgań niskich częstotliwości

Research on 3D knitted spacer materials in low-frequency vibration damping applications

Pawliczak Zbigniew, Frydrysiak Michał

Instytut Włókiennictwa, Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów, Politechnika Łódzka

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Michał Frydrysiak: michal.frydrysiak@p.lodz.pl

Słowa Kluczowe: dzianiny dystansowe, grubość, współczynnik tłumienia, estymacja Kriging.

Streszczenie

Przedstawiona praca bada wpływ drgań mechanicznych niskiej częstotliwości na zdrowie pracowników, szczególnie operatorów maszyn i pojazdów mechanicznych. Zjawisko to jest istotne, ponieważ drgania o częstotliwości 1–100 Hz, generowane przez ruchome elementy maszyn, mogą powodować poważne schorzenia zdrowotne. Zjawisko rezonansu tych drgań

z narządami wewnętrznymi człowieka prowadzi do zaburzeń ich funkcji, co w konsekwencji może wpłynąć na zdrowie i komfort pracy.

Najczęstsze efekty, jakie mogą wystąpić w wyniku długotrwałego narażenia na drgania, to zaburzenia koncentracji, wzrost napięcia mięśniowego, złe samopoczucie i problemy z oddychaniem. Aby zmniejszyć te negatywne skutki, proponuje się zastosowanie technicznych środków ochrony zbiorowej. Do takich rozwiązań należą m.in. materiały tekstylne o wysokim współczynniku tłumienia, takie jak dzianiny dystansowe typu spacer, które mogą być wykorzystywane w konstrukcji siedzisk maszyn i pojazdów. Takie materiały poprawiają ergonomię i skutecznie redukują drgania mechaniczne, tym samym poprawiając komfort pracy i zmniejszając ryzyko uszkodzeń zdrowotnych.

Celem badania była analiza właściwości tłumiących dzianych materiałów przestrzennych typu spacer, o różnych parametrach fizykomechanicznych. W ramach tego celu opracowano stanowisko pomiarowe i przeprowadzono serie pomiarów, w których wyznaczono bezwymiarowy wskaźnik tłumienia SEAT. Wykonano także analizę statystyczną w celu zbadania zależności między parametrami materiału, takimi jak grubość, gęstość powierzchniowa oraz moduł kompresji, a współczynnikiem tłumienia SEAT w kontekście częstotliwości drgań, wykorzystując metodę Kriging, służącą do analizowania danych i estymacji wpływu parametrów technologicznych na efektywność tłumienia.

Wyniki tych badań umożliwiają opracowanie wytycznych konstrukcyjnych dotyczących materiałów tłumiących, które będą mogły być używane do produkcji siedzisk, zapewniając poprawę warunków pracy w środowiskach, gdzie występują drgania mechaniczne niskich częstotliwości. Takie podejście ma na celu minimalizowanie ryzyka zdrowotnego związane z drganiami. Może to przyczynić się do poprawy jakości pracy i zmniejszenia liczby urazów oraz schorzeń zawodowych.

1. Cel, zakres pracy i hipoteza badawcza

Celem pracy jest określenie wpływu parametru technologicznego dzianin dystansowych 3D takiego jak grubość (d) na właściwości tłumiące tych materiałów, szczególnie w zakresie drgań niskiej częstotliwości.

W ramach badania zaprojektowano i wykonano stanowisko laboratoryjne, które umożliwia testowanie właściwości tłumiących dzianin dystansowych 3D. Przeprowadzono eksperymenty, które pozwoliły na ocenę efektywności dzianin dystansowych jako wkładów wibroizolacyjnych, mających potencjalne zastosowanie w siedziskach stanowisk pracowniczych, zwłaszcza w kontekście tłumienia drgań mechanicznych.

W pracy zaproponowano bezwymiarowy wskaźnik SEAT, który umożliwia porównanie właściwości tłumiących dzianin dystansowych 3D w zależności od ich parametrów technologicznych. Dodatkowo, zastosowano metodę interpolacji, aby zobrazować wpływ grubości próbki na

współczynnik tłumienia SEAT przy różnych częstotliwościach wymuszeń drganiami. Do analizy danych wykorzystano metodę estymacji Kiring, która wspomaga dokładną interpretację wyników eksperymentalnych.

Hipoteza badawcza ma odpowiedzieć na pytanie czy grubość dzianin 3D ma wpływ na współczynnik tłumienia SEAT (Sound Energy Absorption Coefficient) dla danych częstotliwości wymuszeń drgań mechanicznych.

2. Opis problemu

2.1 Problem drgań niskich częstotliwości i ich wpływ na organizm człowieka

Negatywne skutki oddziaływania drgań na organizm człowieka zależą w dużej mierze od miejsca wnikania drgań do organizmu. Z tego powodu drgania mechaniczne zostały podzielone na: drgania działające na organizm człowieka przez kończyny górne, nazywane drganiami miejscowymi oraz drgania o działaniu ogólnym, wnikające do organizmu człowieka przez nogi, miednicę, plecy lub boki (Central Institute for Labour Protection, 31 October 2019).

Negatywne skutki zawodowej ekspozycji na drgania o oddziaływaniu ogólnym dotyczą zwłaszcza układu kostnego i narządów wewnętrznych człowieka. W układzie kostnym chorobowe zmiany powstają głównie w odcinku lędźwiowym kręgosłupa. Niekorzystne zmiany w narządach wewnętrznych, pojawiające się na skutek działania drgań ogólnych, są głównie wynikiem pobudzenia poszczególnych narządów do drgań rezonansowych co może doprowadzić do pojawienia się zaburzeń w ich czynnościach, a nawet w skrajnych przypadkach do mechanicznego rozerwania narządów. Najczęściej obserwowane zaburzenia dotyczą funkcjonowania narządów układu pokarmowego, narządu przedstonkowego - ślimakowego, narządów klatki piersiowej oraz narządów układu rozrodczego u kobiet. Oprócz możliwości uszkodzenia narządów wewnętrznych, drgania o działaniu ogólnym mogą wywoływać szereg innych niespecyficznych reakcji fizjologicznych i psychofizycznych takich jak zaburzenia ostrości widzenia, zwiększenie czasów reakcji ruchowej i wzrokowej, zmęczenie, zaburzenia w koordynacji ruchów.

W pracy w szczególności skupiono się na izolowaniu drgań ogólnych, na które narażeni są przede wszystkim kierowcy, traktorzyści, maszyniści i operatorzy wszelkiego rodzaju pojazdów i maszyn budowlanych, górniczych, drogowych i rolniczych, na których praca wykonywana jest w pozycji siedzącej. Na tych stanowiskach pracy drgania z siedzisk przenoszone są do organizmu pracownika przez miednicę, plecy i boki. Ekspozycja zawodowa na drgania ogólne dotyczy również pracowników obsługujących w pozycji stojącej maszyny i urządzenia stacjonarne eksploatowane w różnych pomieszczeniach pracy. Wówczas drgania przenikają do organizmu pracownika przez jego stopy z drgającego podłoża, na którym usytuowane jest stanowisko pracy, a skutki działania tych drgań są podobne jak skutki działania drgań transmitowanych z siedzisk (Central Institute for Labour Protection, 31 October 2019).

Wibracje, jakim podlega kierowca w czasie jazdy, są przyczyną obniżenia komfortu, powstawania bólów mięśni i stawów, zaburzenia procesów postrzegania i rozróżniania, co w konsekwencji stwarza zagrożenie bezpieczeństwa ruchu drogowego (Fletcher 1975), (Health and Safety Inspectorate of the Lodz University, 31 October 2019).

Głównym źródłem powstawania drgań w pojazdach samochodowych są drgania wywołane przez układ napędowy oraz drgania przenoszone przez układ zawieszenia od nierówności drogi, poprzez toczące koła, aż na fotel kierowcy i pasażerów (Von Gierke 1968), (Corbridge i in 1987).

Siedziska muszą mieć funkcje łączące w sobie minimalizację szkodliwych wibracji i maksymalizację komfortu jazdy (Central Institute for Labour Protection. 31 October 2019). Szczególnie ważne jest, aby siedziska minimalizowały energię drgań w szczególnie niebezpiecznych dla ludzi zakresach częstotliwości. Pasma takie zawiera się dla drgań pionowych w zakresie częstotliwości od 4 do 8 Hz, w którym występują zjawiska rezonansowe narządów wewnętrznych człowieka (Central Institute for Labour Protection. 31 October 2019), (PN-EN ISO 5349 Mechanical vibrations, 31 October 2019). Drgania ciał sprężystych o częstotliwościach niższych od 20 Hz organizm człowieka odczuwa jako wibracje, a drgania o częstotliwościach powyżej 20 Hz – jednocześnie jako wibracje i jako dźwięki. Bardzo istotny wpływ na biologiczne oddziaływanie

wibracji ma zjawisko rezonansu (Schabek i in. 2015). Wartość drgań od 20 - 40 Hz i 250 Hz wpływa negatywnie na układ nerwowy.

Jeżeli narażenie na drgania jest kontynuowane, zmiany pogłębiają się, prowadząc do obniżenia efektywności i jakości wykonywanej pracy, a czasami w ogóle ją uniemożliwiają (Health and Safety Inspectorate of the Lodz University, 31 October 2019), (Mansfield 2004).

U człowieka narażonego na wibrację, w poszczególnych narządach lub częściach ciała mogą nastąpić obrażenia mechaniczne (uszkodzenia elastycznych powiązań narządów). Gdy zdolność tłumienia drgań przez narządy, mięśnie i inne tkanki, płyn otrzewnowy oraz powietrze i gazy znajdujące się w narządach jest niewystarczająca, aby ostatecznie wytłumić rezonansowe drgania narządów wewnętrznych, dochodzi do obrażeń mechanicznych.

Długotrwałe oddziaływanie drgań mechanicznych prowadzi do powstania u człowieka nieodwracalnych zmian w różnych narządach i układach. Ich zespół nazywany jest chorobą wibracyjną (Łastowiecka-Moras 2020). Objawy choroby mają charakter indywidualny, związany najczęściej ze specyfiką wykonywanego zawodu (Tab.1).

Skutkiem biologicznym oddziaływania drgań miejscowych i ogólnych na organizm człowieka, towarzyszą zazwyczaj tzw. skutki funkcyjne. Zalicza się do nich m.in.: zwiększenie czasu reakcji ruchowej, zwiększenie czasu reakcji wzrokowej, zakłócenie w koordynacji ruchów, nadmierne zmęczenie, bezsenność, rozdrażnienie, osłabienie pamięci.

Tab. 1. Przykładowe wartości częstotliwości drgań oraz odpowiadające im jednostki chorobowe dla wybranych czynności zawodowych.

Rodzaj czynności	Jednostka chorobowa	Częstotliwość, Hz
Każda	Zaburzenia błędnikowe	5 - 15
Operator maszyny budowlanej	Zmiany kostne, nerwice naczyniowe	70 - 200
Kierowca ciągnika rolniczego	Zmiany wzdłuż kręgosłupa w obrębie stawów międzykręgowych	6 - 12
Operator ręcznego narzędzia mechanicznego np. wiertarki udarowej	Zmiany kostno-stawowe	10 - 130
Kierowca ciężarówki	Nerwica naczyniowo – ruchowa	40 - 50, 260
Operator maszyny do ubijania podłoża	Zaburzenia w układzie krążenia	powyżej 30
Operator szlifierki oscylacyjnej	Zaburzenia w układzie mięśniowym	50
Operator młota pneumatycznego	Napadowe zbiegnięcie skóry palców	powyżej 30
Pilot helikoptera	Oslabienie wzroku, nieostrość widzenia	18
Operator maszyn do wykopów i odwiertów	Problemy angioneurotyczne Zespół Raynaud Rogowacenie skóry Zniesienie czucia	40 - 300

2.2 Sposób przenoszenia drgań na ciało ludzkie

Drgania mogą być przenoszone na ciało ludzkie na kilka różnych sposobów, w zależności od ich źródła, rodzaju oraz medium, przez które się rozchodzą. Oto główne mechanizmy przenoszenia drgań:

1. Przenoszenie przez kontakt bezpośredni (mechaniczne):

Kontakt z powierzchniami wibracyjnymi: Drgania mogą przenosić się na ciało człowieka poprzez kontakt z różnymi powierzchniami, które same są w stanie drgać, np. poprzez trzymanie narzędzia wibracyjnego, jazdę samochodem czy pracę na maszynach wibracyjnych.

Drgania mechaniczne mogą wnikać do ciała przez skórę, mięśnie, stawy i kości. Rodzaje drgań: W tym przypadku mogą występować różne rodzaje drgań, np. drgania przekazywane do ciała w wyniku wibracji maszyn, narzędzi, a także wibracje przekazywane przez podłoże, np. podczas chodzenia po drgającej nawierzchni (Nader 2001), (Łastowiecka-Moras 2022).

2. Przenoszenie przez powietrze (drgania akustyczne):

Dźwięki i fale akustyczne: Drgania akustyczne mogą być przenoszone przez powietrze. Fale dźwiękowe mają zdolność oddziaływania na ciało ludzkie, a szczególnie na narządy słuchu (uszy), ale również na inne części ciała, gdy są wystarczająco silne. Przykładem może być ekspozycja na hałas, który powoduje wibracje błony bębenkowej oraz przenosi się na inne części ciała, wywołując wrażenie drgań.

3. Przenoszenie przez substancje płynne (wibracje w cieczy):

Drgania mogą być również przenoszone przez płyny (np. wodę), a te mogą wpływać na ciało ludzkie, gdy jesteśmy zanurzeni w cieczy. Woda może przenosić drgania do ciała na skutek kontaktu z powierzchnią ciała, powodując wrażenie wibracji.

4. Przenoszenie przez inne ciała stałe:

Drgania mogą być także przekazywane do ciała ludzkiego przez inne obiekty stałe, z którymi mamy bezpośredni kontakt. Na przykład, gdy osoba siedzi na wibrującym fotelu, drgania z tego fotela przenoszą się przez ciało w wyniku kontaktu z powierzchnią siedzącą.

5. Przenoszenie drgań przez stawy i kości (drgania mechaniczne):

Z uwagi na sztywność kości i stawów, drgania mechaniczne mogą być przekazywane głównie przez układ kostno-stawowy. Na przykład, drgania przenoszone przez ręce lub nogi mogą dotrzeć do stawów, gdzie są absorbowane i rozprzestrzeniane w organizmie (Kowalski 2007), (Koton i in. 2014).

3. Opis metod technicznych zapobiegających drganiom

W funkcjonowaniu maszyn i urządzeń towarzyszą zakłócenia. Spośród tych zakłóceń najistotniejszymi są zakłócenia natury mechanicznej, które pojawiają się w postaci drgań poszczególnych elementów maszyn. Czynniki te wywierają szkodliwy wpływ na same maszyny, otaczające środowisko i pracowników obsługi. Od lat starano się zapobiegać przyczynom drgań, kontrolować drgania a ostatnio możliwe stało się sterowanie drganiami.

Ogólnie rzecz biorąc, istnieją dwa główne sposoby tłumienia drgań w różnych maszynach i urządzeniach; mianowicie kontrola pasywna i aktywna (KONIECZNY i in. 2002), (Hagedorn 2014).

Pasywna izolacja drgań odnosi się do izolacji drgań lub łagodzenia drgań za pomocą technik pasywnych, takich jak gumowe podkładki lub sprężyny mechaniczne, w przeciwieństwie do aktywnej izolacji drgań lub elektronicznej eliminacji siły wykorzystującej energię elektryczną, czujniki, siłowniki i systemy sterowania.

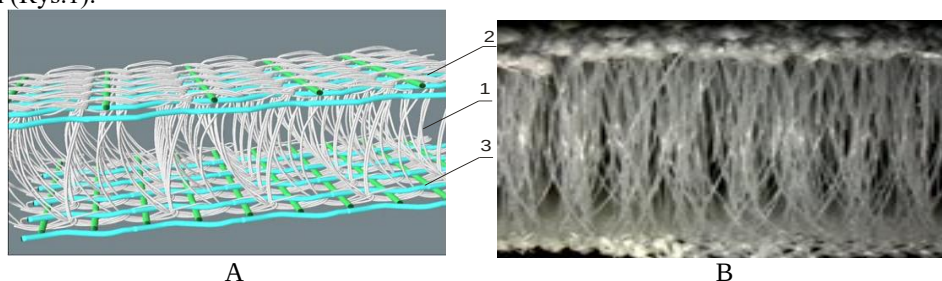
Wibroizolacja maszyn oraz stosowanie rękawic antywibracyjnych to kluczowe metody ochrony przed negatywnymi skutkami drgań mechanicznych. Izolacja wibroizolacyjna ma na celu zredukowanie przenoszenia drgań na podłoże, co jest szczególnie ważne w kontekście maszyn o dużych wibracjach, takich jak wibratory, młoty pneumatyczne czy maszyny budowlane.

Wibroizolatory, które są umieszczane pomiędzy maszyną a fundamentem lub między kabiną ciągnika a ramą, mogą mieć różne formy, w tym sprężyny, elastomery czy materiały tłumiące, które absorbują energię drgań (ŁUSIAK 2016). Dobrze dobrana wibroizolacja nie tylko chroni otoczenie przed wibracjami, ale także zwiększa żywotność maszyny oraz poprawia komfort pracy.

Z kolei rękawice antywibracyjne są specjalnie zaprojektowane, aby minimalizować wpływ drgań na ręce i ramiona pracowników. Posiadają one warstwy materiału tłumiącego, które absorbują drgania przed ich przeniknięciem do ciała (Gębicki i in. 2022). Dzięki ich stosowaniu można zredukować ryzyko wystąpienia schorzeń związanych z długotrwałym narażeniem na wibracje, takich jak zespół wibracyjny, uszkodzenia nerwów czy problemy z krążeniem.

4. Materiał badawczy

W badaniach wykorzystano 15 próbek dzianin dystansowych jako wkłady wibroizolacyjne. Celem było zbadanie ich potencjału w kontekście ochrony przed drganiami ogólnymi, które mogą wpływać na organizm człowieka. Dzianiny dystansowe, to zaawansowane struktury dziane, które mają specyficzną budowę. Charakteryzują się znaczną grubością, wynikającą z obecności dystansu (łączników) między zewnętrznymi warstwami dzianiny, co zwiększa ich zdolność do amortyzowania drgań (Rys.1).

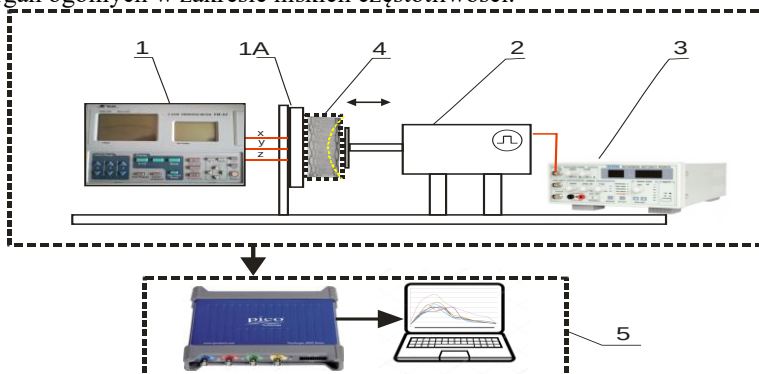


Rys. 1. A) Schemat struktury dzianiny przestrzennej; 1 – łączniki ; 2, 3 - warstwa dolna i górna; B) zdjęcie struktury dzianiny przestrzennej.

Te dzianiny są cenione za swoje właściwości, takie jak wysoka przepuszczalność powietrza oraz minimalne pochłanianie wody i wilgoci. Dzięki tym zaletom, dzianiny dystansowe stały się popularnym materiałem wykorzystywanym m.in. w produkcji materacy, sof, poduszek, foteli samochodowych oraz innych produktów, w których wymagane są właściwości wibroizolacyjne oraz komfort użytkowania. Struktura dzianin dystansowych jest warstwowa, co oznacza, że składają się one z dwóch zewnętrznych warstw, które są połączone monofilamentami tworzącymi dystans pomiędzy nimi (Rys. 1.). Taki sposób produkcji sprawia, że dzianiny te są formowane w jednym procesie dziewiarskim, co eliminuje konieczność stosowania dodatkowych operacji łączenia. Parametry fizyczne i mechaniczne tych dzianin są ważnym elementem badań, których wyniki przedstawiono w Tab. 2.

5. Opis stanowiska badawczego

Do badań skonstruowano stanowisko (Rys.2) umożliwiające wzbudzenie w warunkach laboratoryjnych drgań ogólnych w zakresie niskich częstotliwości.



Rys. 2. Schemat stanowiska do wzbudzenia drgań ogólnych w zakresie niskich częstotliwości.

Stanowisko składa się z generatora funkcyjnego 20 MHz z wyjściem mocy 50W JC5620P (3), wzbudnika elektromagnetycznego (2) umieszczonego na szynie aluminiowej. Dodatkowo stanowisko uzupełnia miernik drgań mechanicznych działających na człowieka typ SV 106 (1) z przetwornikiem drgań typ SV150 firmy SVANTEK (1A). Na szynie umieszczono również aluminiową przegrodę z regulowaną odległością względem wzbudnika, służącą do mocowania badanych próbek (4). Przebiegi wartości drgań rejestrowano również za pomocą komputerowego zestawu rejestrującego złożonego z oscyloskopu komputerowego USB Pico 3406D MSO, PP936 oraz komputera klasy Pc wraz z oprogramowaniem (5).

Tab. 2. Parametry fizyczne i mechaniczne dzianin dystansowych.

L.P.	Nazwa próbki	Grubość, mm	Masa powierzchniowa, g/m ²	Moduł sztywności ściskania, kPa	Surowiec
1.	W1	16,94	642	31,54	poliester
2.	W2	15,22	786	56,37	poliester
3.	W3	14,43	661	41,57	poliester
4.	W4	8,18	743	111,34	poliester
5.	W5	7,98	489	29,46	poliester
6.	W6	6,30	446	83,42	poliester
7.	W8	6,1	733,8	123,8	poliester
8.	W7	5,30	400	117,82	poliester
9.	W9	4,65	700	309,2	poliester
10.	W10	4,5	753,4	107,0	poliester
11.	W11	3,9	550	213,3	poliester
12.	W12	3,66	420	235,8	poliester
13.	W13	3,56	320,2	89,1	poliester
14.	W14	3,5	288,6	180,0	poliester
15.	W15	3,31	375	274,4	poliester

Pomiar grubości wykonano na podstawie PN-EN ISO 5084 (Wyznaczanie grubości wyrobów włókienniczych)). Pomiar masy powierzchniowej wyznaczono na podstawie PN- P-04613:1997 (Tekstylna: Działy i przędziny – Wyznaczanie masy liniowej i powierzchniowej)). Pomiar sztywności ściskania wykonano na podstawie chińskiej normy (FZ/T01051.2-1998).

6. Pomiary

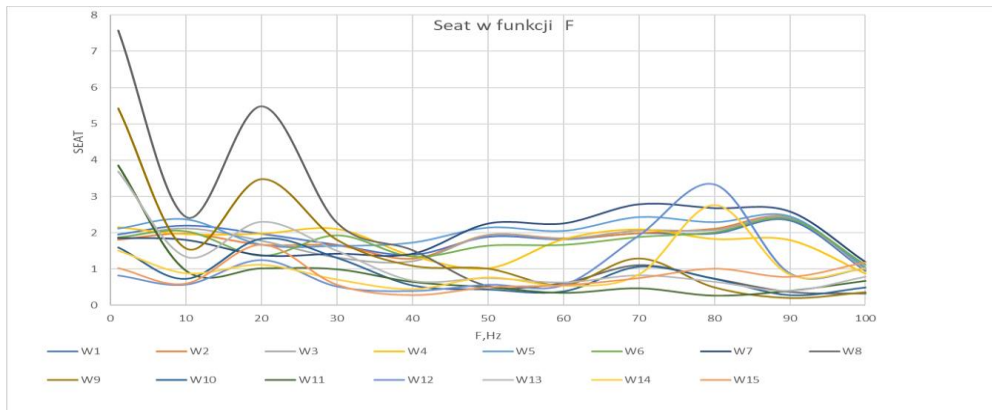
W celu oceny jakości tłumienia drgań w badanych dzianinach dystansowych 3D, zaproponowano bezwymiarowy wskaźnik SEAT (Specific Energy Absorption Tool), który jest określony jako stosunek wartości ważonej przyspieszenia drgań zmierzonej na stanowisku bez wkładów tłumiących do wartości ważonej przyspieszenia drgań zmierzonej na stanowisku z zastosowaniem dzianinowych wkładów tłumiących. Wskaźnik ten pozwala na ocenę efektywności zastosowanych materiałów tłumiących w kontekście ich zdolności do redukcji drgań.

$$SEAT = A_{RMS} / A_{RMS,D} \quad (1)$$

gdzie : SEAT - wskaźnik skuteczności ochrony, A_{RMS} - skuteczna wartość ważona przyspieszenia drgań bez wkładu tłumiącego, $A_{RMS,D}$ - skuteczna wartość ważona przyspieszenia drgań z wkładami tłumiącymi.

Wskaźnik skuteczności ochrony równy jedności ($SEAT=1$) oznaczałby, że zastosowana ochrona nie ogranicza transmisji drgań w ogóle, czyli nie ma ona żadnego wpływu. Wskaźnik skuteczności ochrony mniejszy od jedności $SEAT<1$ oznaczałby, że zastosowana ochrona wzmacnia transmisję drgań, natomiast wskaźnik $SEAT>1$ oznacza, że zastosowana ochrona (dziane wkładki wibroizolacyjne) ograniczają transmisję drgań. W związku z czym pożądanym jest, aby wartość współczynnika SEAT była jak najwyższa.

Obliczony współczynnik SEAT jest pokazany na Rys. 3.



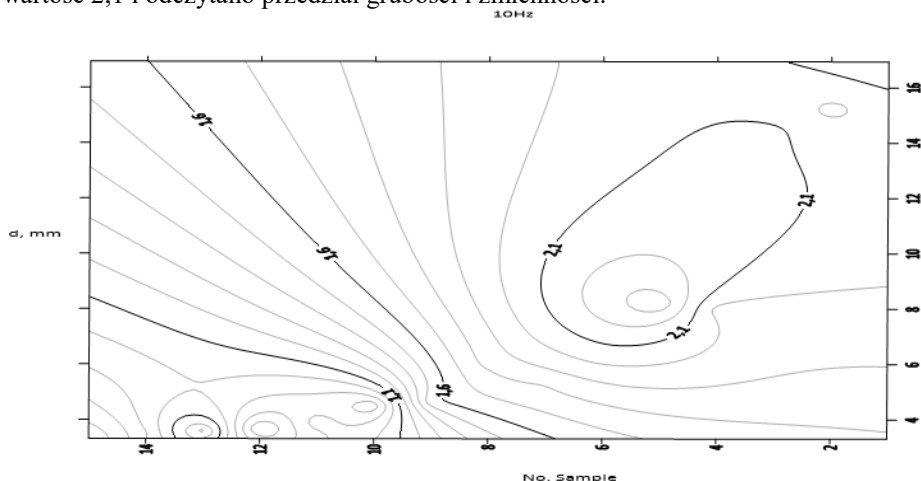
Rys. 3. Zbiór charakterystyk współczynnika skuteczności ochrony tłumienia SEAT dla badanych materiałów.

7. Analiza wyników

Analizując dane pomiarowe dzianin dystansowych uzyskanych z charakterystyk (płaskie wykresy 2D), posłużono się metodą interpolacji chcąc zobrazować wpływ grubości próbki na współczynnik tłumienia SEAT dla danej częstotliwości wymuszeń drganiami mechanicznymi. Wykorzystano metodę estymacji Kriging.

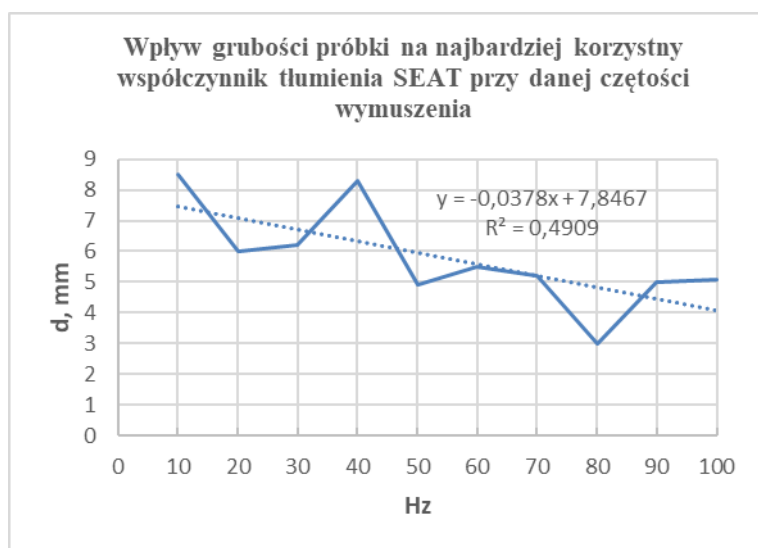
Na rys. 4 pokazano wykres dla częstotliwości 10 Hz, gdzie można odczytać zmianę grubości dzianiny w funkcji współczynnika SEAT.

Rysunek przedstawia jeden z dziesięciu wykresów, gdzie na osiach zaznaczono grubość i liczbę próbek (nr próbki). Liniami o tej samej wartości współczynnika SEAT zaznaczono obszary tłumienia. W analizie wybrano obszary o największym współczynniku SEAT, czyli dla tego wykresu jest to wartość 2,1 i odczytano przedział grubości i zmienności.



Rys. 4. Wykres płaski 2D obrazujący wpływ grubości próbki na współczynnik SEAT.

Analizę powtórzono dla 10-ciu punktów pomiarowych. Wyniki pomiaru dla każdego punktu częstotliwości przedstawiono w formie maksymalnej wartości grubości i aproksymowano te wartości linią trendu opisaną równaniem $y = -0,0378x + 7,8467$. Linia trendu obrazuje model zmian grubości w funkcji częstotliwości (Rys. 5.) i ma charakter malejący, co dobrze widać na wykresie.



Rys. 5. Wpływ grubości próbki na najbardziej korzystny współczynnik SEAT przy danej częstotliwości wymuszenia.

Dane pomiarowe dzianin dystansowych uzyskane z analizy charakterystyk dla częstotliwości wymuszeń od 10 do 100 Hz przedstawiono w tabeli nr 3. Zamieszczone w niej średnice d pokazują minimalne i maksymalne wartości dla danego współczynnika SEAT. Natomiast średnica w pik dla częstotliwości 10 Hz wynosi 8,5 mm, co łatwo można odczytać z wykresu (Rys. 4)

Tab. 3. Dane Pomiarowe.

L.P.	d min mm	d max mm	d pik, mm	d śr, mm	f, Hz
1.	7	15	8,5	10,9	10
2.	5,2	6,8	6	6	20
3.	5	9	6,2	6,5	30
4.	6	10,3	8,3	8,3	40
5.	4	5,7	4,9	5,2	50
6.	4,4	5,6	5,5	5	60
7.	1	6,3	5,2	3,3	70
8.	1	4	3	2,5	80
9.	2	5,3	5	5	90
10.	4,8	6,3	5,1	5,5	100

8. Wnioski

Analizując wykresy skutecznej wartości ważonej przyspieszenia drgań i charakterystyk współczynnika skuteczności tłumienia SEAT, trzeba stwierdzić, że dzianiny dystansowe 3D tłumią drgania mechaniczne do 100 Hz.

Analizując wykresy charakterystyk i dane pomiarowe dzianin dystansowych uzyskanych metodą interpolacji z wykorzystaniem algorytmu Kriging, można zauważyć wpływ grubości próbki na współczynnik tłumienia SEAT.

Wpływ grubości próbki na najbardziej korzystny współczynnik tłumienia SEAT przy danej częstotliwości wymuszeń od 10 Hz do 100 Hz pokazuje, że grubości próbek dzianin powinny wynosić od 4 do 7,5 mm.

Dla szczególnie szkodliwych drgań mechanicznych w przedziale częstotliwości 10 – 40 Hz najkorzystniejsza grubość próbek pod względem tłumienia to $8,5 \pm 0,5$ mm.

Metoda Kriging stanowi potężne narzędzie w analizie danych pomiarowych, umożliwiając lepsze zrozumienie złożonych zależności między parametrami. W kontekście dzianin dystansowych, pozwala na efektywne prognozowanie i optymalizację ich właściwości wibroizolacyjnych.

Wprowadzenie dzianin dystansowych 3D jako wkładów wibroizolacyjnych w siedziska stanowisk pracy może przyczynić się do poprawy ergonomii i komfortu pracy, a także do zwiększenia ochrony zdrowia pracowników. Dalsze badania i rozwój tych materiałów mogą otworzyć nowe możliwości w zakresie projektowania innowacyjnych i funkcjonalnych rozwiązań w obszarze wyposażenia biurowego i przemysłowego.

9. Literatura

- Central Institute for Labour Protection – National Institute. <https://www.ciop.pl/> (accessed 31 October 2019).
- Fletcher GE (1975) Human response to vibration: critical survey of recent literature, British Railways Board. Research and Development Division. Technical document Nr 47.
- Health and Safety Inspectorate of the Lodz University. <http://bhp.uni.lodz.pl/> (accessed 31 October 2019).
- Von Gierke H (1968) Response of the body to mechanical forces – an overview. *Ann NY Acad Sci*; 152: 172–186.
- Corbridge C, Griffin MJ, Harborough P (1987) Seat dynamics and passenger comfort. *Proc Inst Mech Eng*; 203: 57–64.
- PN-EN ISO 5349 Mechanical vibrations. Measuring and determining the effect of vibrations transmitted by the upper limbs on the human body. Part 1: General requirements. Part 2: Practical guidelines for taking measurements at the workplace. Swedish Institute for Standards. <https://www.sis.se>, (accessed 31 October 2019).
- Schabek M, Łazarz B, Czech P, Matyja T (2015) Oddziaływanie drgań miejscowych na kierowcę i pasażerów poprzez kierownicę i uchwyty w samochodach osobowych – cz. 2, TTS Technika, bibliotekanauki.pl.
- Mansfield NJ (2004) Human response to vibration. Boca Raton: CRC Press.
- Łastowiecka-Moras E (2020) Skutki zdrowotne narażenia pracowników na drgania mechaniczne przenoszone przez kończyny górne, Centralny Instytut Ochrony Pracy.
- Nader M (2001) Modelowanie i symulacja oddziaływania drgań pojazdów na organizm człowieka, *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Transport. Z-46*, s.3-172.
- Łastowiecka-Moras E (2022) Diagnostyka postaci naczyniowo-nerwowej zespołu wibracyjnego – przegląd metod badawczych, *Bezpieczeństwo Pracy - Nauka i Praktyka*, str. 20-23.
- Kowalski P (2007) Drgania i hałas w pojazdach drogowych, *Bezpieczeństwo Pracy – Nauka i Praktyka* str. 10-13.
- Koton J, Majewski A (2014) Drgania i hałas na stanowiskach pracy w środkach komunikacji miejskiej - badania dozymetryczne, *Bezpieczeństwo Pracy - Nauka i Praktyka* str. 12-15.
- KONIECZNY J, KOWAL J, PODSIADŁO A (2002) Active methods of vibrations reduction, *Pomiary, Automatyka, Kontrola, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich, Polskie Stowarzyszenie Pomiarów Automatyki i Robotyki POLSPAR* ; ISSN 0032-4140, nr 12 wyd. spec., s. 5–10.
- Hagedorn P.B (2014) Active and Passive Vibration Control of Structures, CISM International Center for Mechanical Sciences (CISM, tom 558)..

- ŁUSIAK T, RZĄSA M, HUNICZ J, SZWEDZIAK K, 2016, Experimental research of dynamic phenomena during the movement of vehicles (Badania eksperymentalne zjawisk dynamicznych w czasie ruchu pojazdów) - Mechanik, researchgate.net
- Gębicki M, Węglarski K, Frydrysiak M, Pawliczak Z, (2022) DESIGN AND RESEARCH OF A NEW TYPE OF ANTI-VIBRATION GLOVES WITH THE USE OF DISTANCE KNITTED FABRICS, 21st World Textile Conference AUTEX 2022, Passion for Innovation.
- PN-EN ISO 5084:1999 (Wyznaczanie grubości wyrobów włókienniczych).
- PN- P-04613:1997 (Tekstylnia: Działiny i przędziny – Wyznaczanie masy liniowej i powierzchniowej).
- FZ/T01051.2-1998 Pomiar sztywności ściskania.

20. Tekstroniczny moduł chłodzący w odzieży roboczej pracowników zwiększający komfort użytkowy i bezpieczeństwo pracy

Oliwia Plevińska⁽¹⁾, Michał Frydrysiak⁽²⁾

⁽¹⁾Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka
ul. Wólczańska 213, 93-005 Łódź,

⁽²⁾Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Instytut Włókiennictwa,
Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź.

Słowa kluczowe: tekstronika, bezpieczeństwo pracy, mikroklimat gorący, komfort termiczny, środki ochron osobistych

Streszczenie

Mikroklimat gorący to warunki środowiskowe, w których temperatura otoczenia przekracza normy komfortu termicznego, co w wielu przypadkach ma negatywny wpływ na zdrowie i życie pracowników, np. odwodnienie, wyczerpanie cieplne, udar cieplny czy problemy z układem krążenia: nadciśnienie, zaburzenia rytmu serca. Prawo pracy dotyczące mikroklimatu gorącego odnosi się do regulacji, których celem jest ochrona pracowników przed szkodliwymi warunkami pracy związanymi z wysoką temperaturą. Mimo zaleceń dotyczących ochrony zdrowia wskazanych w Kodeksie Pracy lub w innych aktach prawnych, które wskazują szczegółowe wymagania dotyczące warunków mikroklimatu oraz stosowania środków ochrony zbiorowej, takich jak: klimatyzacja, wentylacja; lub środków ochrony indywidualnej, np.: odpowiednia odzież lub nawadnianie organizmu; nie zawsze są skuteczne. Dowodem na to jest odnotowanie wysokiej śmiertelności pracowników podczas budowy stadionów na Mistrzostwa Świata w Katarze, ponieważ pracując 14-18 godzin dziennie bez przerwy w wysokich temperaturach umierali z powodu wycieńczenia lub wykonując prace na wysokości bez zabezpieczeń z powodu wysokiej temperatury, mdleli i ginęli tragiczną śmiercią przez upadek z wysokości. Rozwiązaniem może być tekstroniczna odzież ochronna z aktywnymi modułami chłodzącymi. Materiały tekstroniczne mogą być stosowane w konstrukcji odzieży roboczej, których zadaniem jest zapewnienie ochrony, wygody oraz dostosowanie do specyficznych warunków pracy. Współcześnie przy konstruowaniu odzieży roboczej bardzo często zestawia się różne rodzaje materiałów i technologii, aby stworzyć jeden wielofunkcyjny produkt np. służący obniżeniu temperatury ciała pracownika. W pracy autorzy przedstawili przykład takiego tekstronicznego modułu chłodzącego wykonanego w technologii dzianej. Jest to materiał typu spacer, przestrzenna dzianina dystansowa, która w swojej strukturze umożliwia zaimplementowanie chłodzących modułów Peltiera. W pracy przedstawiono podstawowy model matematyczny wymiany ciepła z powierzchni ciała pracownika do otoczenia z aktywnym chłodzeniem, jak i bez niego. Przedstawiono również wstępne badania takiego modułu w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Następnie porównano wyniki badań z wynikami obliczeń i przedstawiono konstruktywne wnioski.

1. Wstęp

Pracodawca jest zobowiązany zapewnić odpowiednie warunki temperaturowe w miejscach pracy, dostosowane do rodzaju wykonywanej pracy oraz wysiłku fizycznego pracowników według (*Dz.U. Nr 33, poz. 166, Dz.U. poz. 817,, Dz.U.2003.169.1650*). Minimalna temperatura w pomieszczeniach, gdzie wykonuje się pracę lekką (np. biurową), wynosi 18°C, natomiast w pozostałych miejscach pracy nie powinna spadać poniżej 14°C. W przypadku przekroczenia tych norm pracownicy mają prawo przerwać pracę i poinformować przełożonego. Choć przepisy nie określają maksymalnej temperatury, pracodawca musi zadbać, aby warunki nie zagrażały zdrowiu ani życiu zatrudnionych (*PN-EN ISO 7243:2018-01*).

W przypadku pracy w warunkach wysokich temperatur, konieczne jest stosowanie środków zmniejszających ich negatywny wpływ, takich jak klimatyzacja, wentylacja czy otwieranie okien. Jeżeli temperatura w pomieszczeniu przekracza 30°C, pracownicy powinni mieć dostęp do miejsc

odpoczynku wyposażonych w ergonomiczne meble, a także zapewnione napoje i posiłki dostosowane do warunków pracy. W szczególnie trudnych środowiskach wymagane jest dostarczanie napojów z dodatkiem soli mineralnych i witamin (*Młynarczyk M, 2021*).

Polskie przepisy BHP traktują mikroklimat gorący jako czynnik szkodliwy dla zdrowia, w szczególności w miejscach takich jak huty, odlewnie, kuchnie przemysłowe czy zakłady wykorzystujące procesy generujące wysoką temperaturę. Pracodawca powinien regularnie monitorować temperaturę, wilgotność powietrza oraz poziom promieniowania cieplnego, a także wdrażać działania minimalizujące ryzyko zawodowe (*Nieradko-Iwanicka B, 2014*).

Praca w gorącym mikroklimacie wymaga przestrzegania norm dotyczących dopuszczalnych wartości temperatur i wilgotności. Dla pracy lekkiej maksymalna temperatura wynosi 30°C, dla pracy średnio ciężkiej 28°C, a dla pracy ciężkiej 25°C. Wilgotność powietrza powinna mieścić się w zakresie 40–60%, aby zapobiec dyskomfortowi oraz problemom zdrowotnym. W przypadku przekroczenia tych wartości konieczne jest stosowanie środków ochronnych, takich jak klimatyzacja, wentylacja czy osłony przed promieniowaniem cieplnym. Pracownicy powinni mieć zapewnione przerwy na odpoczynek w chłodnych pomieszczeniach oraz dostęp do napojów chłodzących. W skrajnych przypadkach można rozważyć skrócenie czasu pracy lub wprowadzenie częstszych przerw.

Praca na otwartej przestrzeni, np. w rolnictwie, budownictwie czy transporcie, wiąże się z dodatkowymi zagrożeniami podczas upałów. Przy temperaturach przekraczających 25°C oraz wysokim poziomie nasłonecznienia pracodawca powinien zapewnić odpowiednie warunki pracy, w tym miejsca odpoczynku w cieniu oraz stały dostęp do wody. W takich warunkach zaleca się również dostosowanie organizacji pracy, np. poprzez wprowadzanie dodatkowych przerw, skracanie czasu ekspozycji na wysoką temperaturę oraz stosowanie odzieży ochronnej, która minimalizuje ryzyko przegrzania.

Kluczowym wskaźnikiem oceny obciążenia cieplnego w miejscu pracy jest WBGT (Wet Bulb Globe Temperature), opisany w normie (*PN-EN ISO 7243:2018-01*). Uwzględnia on warunki pracy i konieczne przerwy, aby ograniczyć ryzyko przegrzania organizmu, stresu cieplnego i odwodnienia. Przestrzeganie tych zasad oraz organizacja pracy w sposób minimalizujący ryzyko jest podstawą ochrony zdrowia pracowników.

2. Komfort termiczny z punktu widzenia norm i wytycznych Prawa Pracy

Norma WBGT (Wet Bulb Globe Temperature) określa metody oceny obciążenia cieplnego na stanowiskach pracy, uwzględniając wpływ środowiska na organizm człowieka. WBGT to wskaźnik stworzony do oceny ryzyka przegrzania, który bierze pod uwagę trzy składowe: temperaturę mokrego termometru naturalnego (odzwierciedlającą efekt chłodzenia przez parowanie potu), temperaturę promieniowania (mierzoną ze źródeł ciepła, takich jak słońce czy gorące powierzchnie) oraz temperaturę suchego termometru (standardowa temperatura powietrza).

Praca w wysokich temperaturach, stanowiąca czynnik szkodliwy dla zdrowia, wymaga regularnych badań i pomiarów środowiska pracy. Jednym z podstawowych wskaźników w tej ocenie jest WBGT, który pozwala na określenie dopuszczalnych wartości cieplnych w zależności od intensywności pracy. Metoda ta uwzględnia parametry takie jak wilgotność bezwzględna, temperatura powietrza i promieniowanie cieplne, które zestawia się z poziomem metabolizmu pracownika oraz jego zaaklimatyzowaniem do pracy w gorącym klimacie. Szczegółowe zasady pomiaru określa (*PN-EN ISO 7243:2018-01*).

Badania mikroklimatu gorącego przeprowadza się raz na rok, a w przypadku dwóch kolejnych lat z wynikami mieszczącymi się w dopuszczalnych granicach – co dwa lata. (*Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r.*) oraz (*Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r.*) regulują dopuszczalne poziomy WBGT. Limity te wynoszą: do 30°C dla pracy lekkiej, do 28°C dla pracy średnio ciężkiej i do 26°C dla pracy ciężkiej.

Wydatek energetyczny pracownika odgrywa kluczową rolę w ocenie obciążenia cieplnego. Przykładowo, praca siedząca generuje wydatek energetyczny na poziomie 150 kcal/h, umiarkowana – 400 kcal/h, a ciężka – 600 kcal/h. Wraz ze wzrostem wydatku energetycznego wzrasta ryzyko przegrzania organizmu, zwłaszcza przy intensywniej pracy fizycznej. Dla osób

niezaaklimatyzowanych do gorącego klimatu dopuszczalne poziomy WBGT są niższe niż dla osób zaaklimatyzowanych.

Zgodnie z normami WBGT, wartości progowe zależą od tempa metabolizmu. Tabela (Tab. 1) poniżej przedstawia maksymalne dopuszczalne temperatury w odniesieniu do klasy intensywności pracy (Młynarczyk i Konarska 2021):

Tab. 1. Wartości odniesienia WBGT dla osób zaaklimatyzowanych i niezaaklimatyzowanych, w odniesieniu do pięciu klas tempa metabolizmu.

Tempo metabolizmu (klasa)	Średnie tempo metabolizmu, W	Progowa wartość odniesienia WBGT, °C	
0 (spoczynek)	115 (100 ÷ 125)	33	32
1 (praca lekka)	180 (125 ÷ 235)	30	29
2 (praca średnio ciężka)	300 (235 ÷ 360)	28	26
3 (praca ciężka)	415 (360 ÷ 465)	26	23
4 (praca bardzo ciężka)	520 (>465)	25	20

Pracodawcy są zobowiązani dostosować organizację pracy w mikroklimacie gorącym, uwzględniając poziom wydatku energetycznego, ryzyko przegrzania oraz zalecane przerwy. Kluczowe jest zapewnienie pracownikom dostępu do chłodnych napojów, miejsc odpoczynku oraz środków ochrony indywidualnej. W ten sposób można skutecznie minimalizować ryzyko zdrowotne wynikające z pracy w wysokich temperaturach.

3. Fizjologiczne aspekty termoregulacji organizmu człowieka

Temperatura ciała jest regulowana przez podwzgórze, które ustala tzw. set point. Wartość ta zmienia się w rytmie dobowym i może być podwyższona w wyniku urazu lub sepsy. Termoregulacja dzieli ciało na centralny przedział obejmujący narządy wewnętrzne wytwarzające ciepło oraz otaczającą je chłodniejszą powłokę składającą się ze skóry i tkanki podskórnej, szczególnie widoczną na kończynach.

Ciepło w organizmie powstaje w wyniku podstawowej przemiany materii, skurczów mięśni (np. podczas dreszczy czy aktywności fizycznej), spożycia pokarmu oraz u noworodków, dzięki termogenezie bez dreszczy w brązowej tkance tłuszczowej. Podwzgórze odbiera sygnały o temperaturze z receptorów ciepła i zimna. Receptory ciepła są zlokalizowane głównie w centralnych obszarach ciała, takich jak podwzgórze, rdzeń kręgowy, narządy jamy brzusznej i duże naczynia krwionośne, natomiast receptory zimna znajdują się głównie w skórze. Organizm zatrzymuje ciepło poprzez zwężenie naczyń krwionośnych na obwodzie, co wzmacnia izolację termiczną. Utrata ciepła odbywa się za pomocą przewodzenia, konwekcji, promieniowania i pocenia się. Temperaturę centralną ciała mierzy się w miejscach takich jak błona bębenkowa, przewód słuchowy, przełyk, odbył, pacha czy jama ustna, przy czym każde z nich oferuje różną dokładność i wygodę pomiaru. Podwzgórze, mimo małych rozmiarów ok. 4 cm³, jest kluczową strukturą w dolnej części międzymózgowia. Działa jako centrum integracyjne między układem nerwowym a hormonalnym, regulując procesy życiowe i utrzymując homeostazę. Składa się z trzech głównych regionów:

- Część przednia: odpowiada za kontrolę temperatury ciała, rytm dobowy oraz funkcje wydzielnicze.
- Część środkowa: reguluje apetyt, pragnienie i metabolizm.
- Część tylna: zarządza reakcjami na stres, ciśnieniem krwi i dodatkowo wspomaga termoregulację.

Podwzgórze jest połączone z przysadką mózgową za pomocą leja i szypuły, co pozwala na kontrolę wydzielania hormonów. Jego funkcje obejmują:

- regulację temperatury ciała,
- kontrolę głodu i sytości,
- regulację pragnienia,
- zarządzanie rytmem dobowym,
- kontrolę układu hormonalnego,
- reakcję na stres.

Dzięki tym mechanizmom podwzgórze pełni kluczową rolę w utrzymaniu stabilności środowiska wewnętrznego organizmu. (Z1)

3.1 Homeostaza

Homeostaza to zdolność organizmu do utrzymania stałego środowiska wewnętrznego, mimo zmieniających się warunków otoczenia. Na organizm ssaków wpływają czynniki zewnętrzne, które można podzielić na fizyczne i chemiczne. Czynniki fizyczne obejmują m.in. wzrost lub spadek temperatury otoczenia oraz promieniowanie cieplne, natomiast czynniki chemiczne dotyczą przede wszystkim obecności jonów nieorganicznych w pożywieniu. Te czynniki mogą wpływać na rozmieszczenie wody w organizmie oraz na stężenie jonów w komórkach i płynach ustrojowych. Organizm przeciwdziała tym zaburzeniom dzięki mechanizmom fizjologicznym, które zapobiegają istotnym zmianom w środowisku wewnętrznym. W warunkach prawidłowej homeostazy zarówno zawartość wody, jak i stężenie jonów utrzymują się w określonych granicach fizjologicznych, co pozwala na zachowanie równowagi wewnętrznej organizmu. (Traczyk 2023)

3.2 Procesy termoregulacji

Termoregulacja to zdolność organizmu do utrzymywania stałej temperatury ciała bez względu na zmieniającą się temperaturę otoczenia. Wyróżnia się dwa mechanizmy termoregulacji: chemiczną, która wiąże się z wytwarzaniem ciepła w organizmie, oraz fizyczną, obejmującą utratę ciepła poprzez rozszerzenie naczyń krwionośnych, pocenie się, promieniowanie czy konwekcję. Mechanizmy te umożliwiają organizmom stałocieplnym, takim jak ssaki i ptaki, funkcjonowanie w różnych warunkach klimatycznych. Reakcje organizmu na wzrost temperatury obejmują rozszerzenie naczyń krwionośnych w skórze, co zwiększa utratę ciepła, intensyfikację pocenia, przyspieszenie akcji serca i oddechu oraz zahamowanie drżenia mięśniowego. Prawidłowa temperatura ciała człowieka wynosi 36,5–37,7°C i może różnić się w zależności od miejsca pomiaru oraz pory dnia. Temperatura poniżej 37,5°C jest uznawana za normalną, natomiast wartości wyższe wskazują na stan podgorączkowy (37,5–38°C) lub gorączkę (>38°C), które mogą sygnalizować infekcję bądź stan zapalny. (Nieradko-Iwanicka B, 2014), (Z2)

4. Komfort termiczny

Komfort termiczny w mikroklimacie gorącym jest trudny do osiągnięcia z powodu wysokiej temperatury, wilgotności i promieniowania ciepłego. Organizm reguluje temperaturę głównie przez pocenie się, jednak wysoka wilgotność ogranicza skuteczność tego mechanizmu. Kluczowe znaczenie mają takie czynniki, jak ruch powietrza, ochrona przed słońcem i noszenie przewiewnej odzieży termoregulacyjnej. Aby zapobiegać przegrzaniu, konieczne są przerwy w chłodniejszych miejscach, odpowiednie nawodnienie oraz zastosowanie systemów wentylacyjnych lub klimatyzacyjnych. Pracodawcy muszą zapewnić bezpieczne warunki pracy w gorącym mikroklimacie, co regulują przepisy Kodeksu pracy. Istotne jest stosowanie wentylatorów, klimatyzacji i systemów wentylacyjnych redukujących wilgotność i utrzymujących odpowiednią temperaturę. Na świeżym powietrzu obowiązkiem pracodawcy jest minimalizowanie ryzyka zdrowotnego przez zapewnienie przerw w chłodnych miejscach oraz odpowiedniego wyposażenia, w tym odzieży odprowadzającej pot. W skrajnych przypadkach można rozważyć zastosowanie specjalistycznej odzieży chłodzącej. Zgodnie z zasadami BHP przerwy powinny odbywać się co około 2 godziny w komfortowych warunkach, a w przypadku ekstremalnych upałów czas pracy może być skrócony. Pracownice w ciąży wymagają szczególnej ochrony, w tym częstszych przerw i monitorowania stanu zdrowia, aby zapobiec skutkom przegrzania. Wysokie temperatury zwiększają zapotrzebowanie na wodę, dlatego pracownicy powinni mieć stały dostęp do chłodnej wody pitnej. Posiłki i odpoczynek powinny

odbywać się w schłodzonych pomieszczeniach. Regularne monitorowanie stanu zdrowia pracowników oraz szkolenia z zakresu rozpoznawania objawów przegrzania i zasad udzielania pierwszej pomocy są niezbędne dla zapewnienia bezpieczeństwa.

Podsumowując, odpowiednia wentylacja, nawodnienie, organizacja czasu pracy oraz ochrona osobista minimalizują ryzyko przegrzania i podnoszą efektywność pracy. Edukacja i monitoring zdrowia pracowników to fundament bezpiecznej pracy w gorącym mikroklimacie. (Z3, Z4, Dz.U. 1974 nr 24 poz. 141 z późn. zm.)

5. Środki ochron osobistych: odzież chroniąca przed wysoką temperaturą pracy

Praca w mikroklimacie gorącym stwarza liczne zagrożenia zdrowotne i bezpieczeństwa, takie jak ryzyko przegrzania, oparzeń czy urazów, spowodowane wysoką temperaturą, wilgotnością i promieniowaniem cieplnym. Kluczową rolę w minimalizowaniu tych zagrożeń odgrywa odpowiednia odzież ochronna, która powinna jednocześnie zapewniać bezpieczeństwo oraz komfort pracy. Odzież ochronna powinna być wykonana z lekkich, oddychających i termoodpornych materiałów, które efektywnie odprowadzają ciepło i wilgoć, jednocześnie izolując przed ekstremalnymi warunkami. Kluczowe wymagania to odporność na promieniowanie ciepłe i płomienie, na rozpryski płynnych metali oraz izolacja termiczna i systemy chłodzenia. Odzież ochronna powinna składać się z następujących elementów:

- Kaptury i nakrycia głowy – Chronią głowę przed działaniem wysokiej temperatury.
- Rękawice termoodporne – Zabezpieczają dłonie przed kontaktem z gorącymi powierzchniami.
- Obuwie ochronne – Powinno być antypoślizgowe, termoodporne i wyposażone w izolację chroniącą przed wysokimi temperaturami.

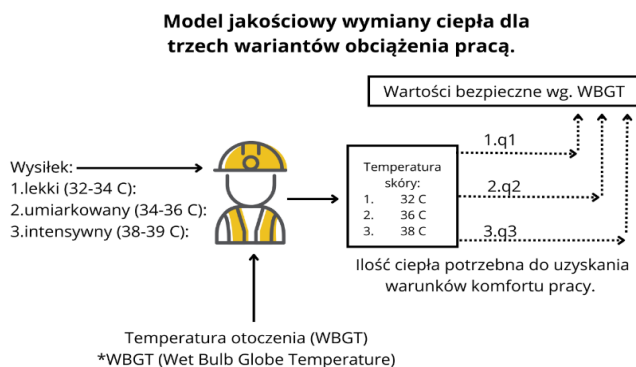
Regularna kontrola stanu odzieży ochronnej oraz jej konserwacja są niezbędne dla utrzymania skuteczności ochrony. Pracownicy powinni być przeszkoleni w zakresie prawidłowego użytkowania wyposażenia ochronnego, co pozwala uniknąć potencjalnych zagrożeń i zwiększa bezpieczeństwo pracy w wymagających warunkach. Podsumowując, odpowiednio zaprojektowana i stosowana odzież ochronna minimalizuje ryzyko związane z pracą w mikroklimacie gorącym, zapewniając bezpieczeństwo i komfort, co pozwala na utrzymanie zdrowia i wydajności pracowników w trudnych warunkach środowiskowych. (Z5)

6. Badania i symulacja tekstronicznej odzieży chłodzącej

W pracy sformułowano następujące hipotezy badawcze:

Wdrożenie odpowiedniego indywidualnego rozwiązania technicznego, takiego jak tekstroniczny moduł chłodzący, może znacząco zmniejszyć negatywny wpływ mikroklimatu gorącego na zdrowie, wydajność i komfort pracowników w tych warunkach.

Tekstroniczne moduły chłodzące wykonane z przestrzennych dzianin dystansowych, mogą przyczynić się do zwiększenia procesów oddawania ciepła z powierzchni grzejnych w tym również z ciała człowieka.



Rys. 1. Schemat jakościowy wymiany ciepła dla trzech wariantów obciążenia pracą.

Schemat (Rys. 1.) przedstawia model jakościowy wymiany ciepła dla trzech wariantów obciążenia pracą, uwzględniając różne poziomy wysiłku fizycznego oraz związane z nimi wartości temperatury skóry i otoczenia. Wyróżniono trzy poziomy wysiłku: lekki (32–34°C), umiarkowany (34–36°C) oraz intensywny (38–39°C). Dla każdego z tych poziomów określono odpowiadające temperatury skóry, które wynoszą odpowiednio 32°C, 36°C oraz 38°C. Proces wymiany ciepła jest zależny od ilości ciepła (q_1, q_2, q_3), które musi zostać oddane, aby osiągnąć warunki komfortu pracy. Wartości te odnoszą się do różnych mechanizmów wymiany ciepła, takich jak konwekcja, przewodzenie i promieniowanie. Schemat uwzględnia także temperaturę otoczenia, oznaczoną jako WBGT (Wet Bulb Globe Temperature), która jest kluczowym wskaźnikiem dla oceny warunków pracy w kontekście bezpieczeństwa termicznego. Dodatkowo zaznaczono, że wartości te muszą mieścić się w zakresie bezpiecznym zgodnie z wytycznymi WBGT, co ma na celu ochronę pracowników przed przegrzaniem i zapewnienie odpowiednich warunków pracy. Model ten podkreśla zależność między obciążeniem pracą a ilością ciepła potrzebnego do utrzymania komfortu termicznego w różnych warunkach środowiskowych. Mechanizmy wymiany ciepła, które uwzględniano w modelu to (Fiala 1999; Fiala 2001):

Kondukcja (q_{kon}) - z reguły pełni znikomą rolę w procesie termoregulacji człowieka. Ciepło może być oddawane przez kontakt z innym ciałem o temperaturze mniejszej od temperatury na powierzchni skóry człowieka lub z powietrzem. Ciepło oddawane na drodze kondukcji opisane jest równaniem:

$$q_{kon} = \frac{k_{oto} \cdot A(T_{sk} - T_{oto})}{b}, \frac{W}{m^2},$$

gdzie:

k_{oto} - stałą dla powietrza, $k=0,0260, \frac{W}{mK}$,

T_{sk} - temperatura ciała człowieka, °C,

T_{oto} - temperatura otoczenia, °C,

W obliczeniach przyjęto $T_{oto} = 21^\circ C$

A – powierzchnia ciała człowieka, m^2 ,

W obliczeniach przyjęto średnią powierzchnię ciała $1,7 m^2$,

B - grubość odzieży lub odległość od skóry człowieka, m ,

W obliczeniach przyjęto wartość $5 \text{ mm} = 0,005 \text{ m}$.

Promieniowanie (q_r) – inaczej radiacja, to utrata ciepła na drodze promieniowania długo falowego, która odgrywa równorzędną rolę, co konwekcja. W niejednorodnym środowisku ciepło radiacji jest sumą wszystkich wartości q_r wypromieniowanych z poszczególnych sektorów ludzkiego ciała oraz otaczających struktur tj: ściany, okna itp. Dlatego też dokładne zamodelowanie tego zjawiska wymaga od projektanta znajomości współczynników np.: opisujących wpływ kształtów geometrycznych na ciepło radiacji. (Wang i X.L. 1990 a,b)

Współczynnik wymiany ciepła na drodze radiacji.

$$\alpha = \sigma \cdot \varepsilon_{sk} \cdot \varepsilon_{oto} \cdot \psi_{sk,oto} \cdot (T_{sk}^2 + T_{oto}^2) \cdot (T_{sk} - T_{oto}), \frac{W}{m^2K},$$

$$q_r = \alpha_r \cdot (T_{sk} - T_{oto}), \frac{W}{m^2},$$

gdzie:

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}, W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$, stała Boltzmanna,

ε_{sk} - współczynnik emisyjności powierzchni ciała,

W obliczeniach przyjęto $\varepsilon_{sf} = 0,93$.

ε_{oto} - współczynnik emisyjności otoczenia,

W obliczeniach przyjęto $\varepsilon_{oto} = 0,92$.

$\psi_{sk,oto}$ - współczynnik zależności,

W obliczeniach przyjęto $\psi_{sk,oto} = 0,74$.

T_{oto} - temperatura skóry w Kelvinach, °C,

W obliczeniach przyjęto $T_{oto} = 21^{\circ}\text{C}$.

T_{sf} - temperatura otoczenia w Kelvinach, $^{\circ}\text{C}$.

Konwekcja (q_{kon}) - Konwekcja jest jednym z mechanizmów transportu energii cieplnej, obok dyfuzji molekularnej, dyfuzji turbulencyjnej oraz adwekcji. Stanowi wydajny sposób wymiany ciepła, jednak jej efektywność zależy od właściwości substancji oraz warunków, w jakich zachodzi.

Ciepło oddawane na drodze konwekcji opisane jest równaniem:

$$q_c = \alpha_k \cdot (T_{sk} - T_{oto}), \frac{\text{W}}{\text{m}^2},$$

gdzie:

α_k - współczynnik konwekcji, $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$,

T_{sk} - temperatura skóry, $^{\circ}\text{C}$,

W obliczeniach przyjęto $T_{sk1} = 32^{\circ}\text{C}$, $T_{sk2} = 38^{\circ}\text{C}$.

T_{oto} - temperatura otoczenia, $^{\circ}\text{C}$.

W obliczeniach przyjęto $T_{oto} = 21^{\circ}\text{C}$.

Tab. 2. Tabela przedstawiająca wymianę ciepła pomiędzy ciałem człowieka a otoczeniem dla różnych wydatków energetycznych człowieka: 1- lekki; 2-umiarkowany; 3- intensywny. Wariant modelowy.

Wymiana ciepła z powierzchni ciała człowieka o temperaturze T_{sk} a otoczeniem o temperaturze T_{oto}		Konwekcja $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Promieniowanie $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Kondukcja $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
$T_{oto}, ^{\circ}\text{C}$		21	21	21
$T_{sk}, ^{\circ}\text{C}$	32,0	46,20	0,01	97,24
	36,0	63,00	0,02	132,60
	38,0	71,40	0,02	150,28

Tab. 3. przedstawiająca zestawienie sumaryczne wyników obliczeń wymiany ciepła pomiędzy ciałem człowieka a otoczeniem dla różnych wydatków energetycznych człowieka: 1- lekki; 2-umiarkowany; 3- intensywny. Wariant pomiarowy.

Wymiana ciepła z powierzchni ciała człowieka o temperaturze T_{sk} a otoczeniem o temperaturze T_{oto}		Konwekcja $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Promieniowanie $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Kondukcja $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
$T_{oto}, ^{\circ}\text{C}$		21	21	21
$T_{sk}, ^{\circ}\text{C}$	34,0	50,04	0,59	106,08
	36,1	59,22	0,72	124,64
	37,6	65,52	0,87	137,90

7. Wnioski

Techniczne metody obniżania temperatury w przestrzeni pod odzieżowej szczególnie w kontekście odzieży roboczej, są kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa i komfortu pracowników. Wprowadzenie tektonicznego modułu chłodzącego może znacząco poprawić warunki pracy, efektywnie obniżając temperaturę pod odzieżą, przy jednoczesnym spełnieniu norm bezpieczeństwa i higieny pracy. Aby utrzymać komfort termiczny, moduł chłodzący powinien

charakteryzować się mocą przekraczającą 220 W/m². Taki parametr jest niezbędny, aby zredukować obciążenia termiczne, które mogą wpływać na wydajność i zdrowie pracowników w trudnych warunkach pracy. Dalsze badania nad tym rozwiązaniem są niezbędne, aby usprawnić i dokładniej zweryfikować efektywności tych rozwiązań. Prezentowane rozwiązanie może przyczynić się do rozwoju innowacyjnych technologii tektonicznych, które poprawią komfort i bezpieczeństwo w miejscu pracy.

Dalsze badania nad tym rozwiązaniem są niezbędne, aby usprawnić i dokładniej zweryfikować efektywności tych rozwiązań. W obecnie opisanym modelu maksymalne różnice między pomiarami wynoszą 9% wartości całkowitej strumienia ciepła co jest akceptowalne z punktu widzenia założeń modelowych.

8. Bibliografia

- PN-EN ISO 7243:2018-01, Ergonomia środowiska termicznego - Ocena obciążenia cieplnego za pomocą wskaźnika WBGT (temperatura wilgotnego termometru i poczernionej kuli).
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. Nr 33, poz. 166).
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA RODZINY, PRACY I POLITYKI SPOŁECZNEJ z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. poz. 817).
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA PRACY I POLITYKI SPOŁECZNEJ z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy. (Dz.U.2003.169.1650)
- Młynarczyk M, Konarska M (2021) Ocena obciążenia cieplnego człowieka w środowisku gorącym poprzez wskaźnik WBGT_{eff} wg zapisów normy PN-EN ISO 7243:2018-011: Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2021 nr 1(107): 5-14.
- Nieradko-Iwanicka B, (2014) Układ termoregulacji człowieka i wpływ czynników atmosferycznych na odczucia cieplne człowieka. Higiena i Środowisko a Zdrowie Człowieka. T. 3: 943–956.
- Fiala D, Lomas J.K., Stohrer M (1999) A computer model of human thermoregulation for a wide range of environmental conditions: the passive system, J Appl Physiol Vol. 87, Issue 5, 1957-1972.
- Fiala D, Lomas K.J., Stohrer M (2001) Computer prediction of human thermoregulatory and temperature responses to a wide range of environmental conditions. Int J Biometeorol 45: 143-159.
- Wang, X.L., 1990a, Free convective heat transfer coefficients of a heated full-scale manikin. Climate Buildings 1: 17-31.
- Wang, X.L., 1990b, Convective heat losses from segments of the human body, Climate Buildings 3: 8-14.
- Traczyk M (red.) (2023) Fizjologia człowieka w zarysie (8. wyd.) PZWL Wydawnictwo Lekarskie: 255-257.
- Sejm Rzeczypospolitej Polskiej (1974) Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. – Kodeks pracy (Dz.U. 1974 nr 24 poz. 141 z późn. zm.).
- Źródła internetowe
- Z1 <https://www.medme.pl/>, Medme, Podwzgórze: funkcje, budowa i hormony. Choroba i uszkodzenie, dostęp on-line na dzień 13.03.2025.
- Z2 <https://www.nn.pl/>, Nationale Nederlanden, Jaka jest prawidłowa temperatura ciała człowieka?, dostęp on-line na dzień 13.03.2025.
- Z3 <https://www.portalbhp.pl/>, Portal BHP, Obowiązki pracodawcy podczas upałów, dostęp on-line na dzień 13.03.2025.
- Z4 (<https://www.cowzdrowiu.pl/>), Co w zdrowiu, Praca w upale a kodeks pracy i przepisy bhp, dostęp on-line na dzień 13.03.2025.
- Z5 <https://www.ciop.pl/>, Centralny Instytut Ochrony Pracy, Odzież chroniąca przed gorącymi czynnikami termicznymi, dostęp on-line na dzień 13.03.2025.

21. Ind jako ważny pierwiastek krytyczny

Indium as an important critical element

George Yandem, Magdalena Jabłońska-Czapla

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze

Opiekun naukowy: Magdalena Jabłońska-Czapla

Magdalena Jabłońska-Czapla: magdalena.czapla@ipispan.edu.pl

Słowa kluczowe: TCE, Technology Critical Element, Pierwiastek krytyczny dla technologii, ITO

Streszczenie

Ind należy do grupy pierwiastków krytycznych dla technologii w skrócie TCEs (ang. *Technology Critical Elements*), które odgrywają ważną rolę w zastosowaniach zaawansowanych technologii, dostaw energii, obronności, ale ich podaż i popyt są niezrównoważone. Ponadto TCE mają ogromne znaczenie w rozwoju nowych kluczowych technologii, w tym energii odnawialnej, efektywności energetycznej, elektroniki i przemysłu lotniczego. Ze względu na swoje unikalne właściwości i zastosowania, ind jest uważany za pierwiastek o znaczeniu strategicznym dla gospodarek. Ind jest stosunkowo rzadkim pierwiastkiem na Ziemi. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na ind, prowadzi się wiele badań w celu określenia jego wpływu na środowisko. Najbardziej rozpowszechnioną formą indu w Unii Europejskiej jest tlenek indowo-cynowy (ITO Indium Tin Oxide). Obecnie około 95% podaży indu pochodzi z rafinerii Zn. Wśród metod odzysku indu dominują metody hydrometalurgiczne i pirometalurgiczne. Uwalnianie indu podczas przetwarzania, procesów wydobywczych i wytopiania, użytkowania przez konsumentów, recyklingu po zakończeniu eksploatacji lub usuwania tego pierwiastka i jego związków może prowadzić do uwalniania do środowiska i kontaktu z biosferą. Toksyczność indu jest poważnym problemem. Zakres skutków toksycznych i ekotoksycznych zależy od aktywności indu, jego postaci fizycznej i chemicznej oraz warunków chemicznych danego środowiska. Efekty toksyczne zaobserwowano u ludzi po narażeniu zawodowym oraz w licznych badaniach na zwierzętach.

1. Wstęp

Pierwiastki krytyczne dla technologii w skrócie TCEs (ang. *Technology Critical Elements*) odgrywają ważną rolę w zaawansowanych technologiach, dostawach energii, obronności, ale ich podaż i popyt są niezrównoważone. Do pierwiastków krytycznych dla technologii zaliczane są: Ga, Ge, In, Nb, Ta, Te, Tl, Pt (PGE - Platinum Group Elements) i większość pierwiastków ziem rzadkich (REE). TCE mają ogromne znaczenie w rozwoju nowych kluczowych technologii, w tym energii odnawialnej, efektywności energetycznej, elektroniki i przemysłu lotniczego.

Globalny wzrost populacji, bogatszy styl życia, zmiany technologiczne i polityka rządowa zmieniły podaż i popyt na surowce od początku XX wieku. W szczególności wykorzystanie wielu materiałów w pojedynczych zastosowaniach (produktach), w celu zwiększenia ich funkcjonalności oraz dążenie do technologii niskoemisyjnych i efektywnego gospodarowania zasobami zwiększyło popyt na wiele TCE, które nie były szeroko stosowane zaledwie kilka lat temu. Globalne sieci handlu towarami, w których materiały przemieszczają się wzdłuż łańcucha wartości wydobywania, przetwarzania, produkcji, użytkowania, utylizacji, zbiórki i gospodarki odpadami, stały się w ostatnich latach bardziej złożone, ponieważ w cykl życia produktów zaangażowanych jest wiele krajów (Nuss i Blengini 2018).

2. Opis zagadnienia

Dlaczego ind (In) uważany jest za ważny pierwiastek krytyczny?

Powodów jest kilka, w tym dostępność tego pierwiastka. Ind jest stosunkowo rzadkim pierwiastkiem na Ziemi. Jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 0,1-0,22 ppm w kwaśnych

skałach magmowych, a w skałach osadowych jego zawartość mieści się w zakresie 0,5-0,7 ppm. Ind towarzyszy złożom rud metali siarczkowych i gromadzi się w łupkach bitumicznych i koncentratkach w pokładach węgla oraz w ropie naftowej. Średnia zawartość indu w węglach na świecie wynosi 0,2 ppm. W glebach poziomy indu wynoszą od 0,01 do 0,05 ppm, przy czym wyższe ilości znajdują się w powierzchniowych poziomach gleb organicznych oraz w glebach w pobliżu zakładów metalurgicznych (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Na obszarach zanieczyszczonych metalami takimi jak Cd, Zn i Pb zawartość indu mieści się w zakresie 0,107-1,92 ppm, podczas gdy w glebach naturalnych stężenie tego pierwiastka mieści się w zakresie 0,02-0,08 ppm (Asami i in. 1990; Rudnick i Gao 2004; Wedepohl 1995). Pierwiastek ten jest odzyskiwany prawie wyłącznie jako produkt uboczny przetwarzania ołowiu i cynku z rud ołowiu i cynku i zazwyczaj nie występuje jako własny minerał (White i Hemond 2012; Wood i Samson 2006). Ind jest pozyskiwany głównie z minerału rudy - sfalerytu, który powszechnie występuje w złożach cynku. Stężenie indu w tych złożach jest bardzo zróżnicowane. Pomimo obecności indu w niewielkich ilościach w innych siarczках metali nieszlachetnych, takich jak chalkopiryt, większość z tych złóż nie jest ekonomicznie opłacalna dla wydobycia indu (Butcher i Brown 2014). Ind jest również jednym z krytycznych pierwiastków uwalnianych z odpadów piecowych (Andrzejewska-Górecka i in. 2019). Obecnie około 95% podaży indu pochodzi z rafinerii Zn, chociaż nadal istnieje potencjał do wydobycia większej ilości indu z koncentratów Zn (ponieważ niektóre koncentraty Zn wzbogacone w ind nie trafiają do rafinerii), a także niewielkich ilości z hut i rafinerii Pb, Sn i Cu. Tak więc dostępność indu zależy w dużej mierze od ekonomiki cynku, a jego podaż może być bardzo wrażliwa na spadek ceny głównego produktu (National Research Council 2012).

Światowa produkcja indu wzrosła od 1973 roku prawie 18-krotnie, a najbardziej znaczący skok produkcji zaobserwowano w latach 2004-2005. Najbardziej rozpowszechnioną formą indu w Unii Europejskiej (UE) jest tlenek indowo-cynowy (ITO *Indium Tin Oxide*). ITO jest trójskładnikową kompozycją indu, cyny i tlenu. ITO składa się w 90% z tlenku indu(III) i w 10% z tlenku cyny(IV), ma kluczowe znaczenie dla produkcji płaskich urządzeń panelowych (FPD *Flat Panel Devices*). ITO ma wiele zastosowań, na przykład w stopach i lutach, materiałach interfejsu termicznego, diodach elektroluminescencyjnych, bateriach i diodach laserowych, jak również cienkich warstwach, które są kluczowe dla paneli fotowoltaicznych (ind stosowany jest jako selenek miedziowo-indowo-galowy (CIGS) lub $(\text{CuIn}_{1-x}\text{GaSe}_2)$ w panelach PV). Inne formy i związki indu mają również zastosowanie w półprzewodnikach i innych gałęziach przemysłu. Na przykład azotek galu indu i fosforek indu są również wykorzystywane w produkcji półprzewodników, podczas gdy antymonek indu i arsenek galu indu są bardziej zaangażowane w produkcję urządzeń na podczerwień (European Commission 2020). Niedawno odkryto, że In_2O_3 jest wysoce selektywnym i stabilnym katalizatorem do produkcji zielonego metanolu z CO_2 (Frei i in. 2019). W Japonii i Republice Korei podjęto znaczące wysiłki w celu recyklingu najbardziej rozpowszechnionego indu w skrawkach ITO, jednak dane ilościowe dotyczące rafinowanego indu z recyklingu nie są dostępne. Ponadto jednym z zastosowań indu jest wykorzystanie radioizotopu ^{111}In do obrazowania medycznego i badań biodystrybucji (Lahiri i in. 2013).

Ze względu na swoje unikalne właściwości i zastosowania, ind jest uważany za pierwiastek o znaczeniu strategicznym dla gospodarek, które są silnie związane z przemysłem elektronicznym i technologicznym. Brak dostępności indu mogłoby mieć poważne konsekwencje dla tych sektorów. Produkcja indu jest skoncentrowana w kilku krajach, co oznacza, że dostawy tego pierwiastka mogą być narażone na wpływy geopolityczne. W przypadku zakłóceń w dostawach, np. z powodu napięć politycznych lub problemów logistycznych, ceny indu mogą gwałtownie wzrosnąć, co wpłynęłoby na przemysł technologiczny. Z tych powodów ind jest uważany za pierwiastek krytyczny, mający kluczowe znaczenie dla nowoczesnych technologii oraz stabilności gospodarczej. Głównymi dostawcami indu na świecie są kraje, które posiadają bogate złoża cynku, z którego ind jest często wydobywany jako produkt uboczny. Główne kraje dostarczające ind: Chiny, które są największym producentem indu na świecie. Chińskie huty cynku są głównym źródłem tego metalu. Kolejnym krajem dominującym w produkcji indu jest Korea Południowa. To znaczący producent, często wykorzystujący własne zasoby oraz importowane surowce do produkcji indu. Wśród krajów azjatyckich w produkcji tego pierwiastka prym wiodzie również Japonia. Mimo, że Japonia posiada

ograniczone zasoby naturalne, jest jednym z głównych producentów indu, głównie dzięki recyklingowi i importowi surowców. W Ameryce dostawcą indu jest Kanada, która posiada złoża cynku, z których wydobywa się ind, choć produkcja jest na mniejszą skalę niż w Azji.

Ind to metal strategiczny, dlatego jego produkcja jest ściśle monitorowana, a jego zasoby są ważnym czynnikiem w globalnej polityce surowcowej. Brak niektórych minerałów w krajach Unii Europejskiej (UE) wymusił wysiłki na rzecz zabezpieczenia dostaw surowców mineralnych. Prognozy wskazują, że popyt na surowce krytyczne i metale „high-tech” będą rosły wraz z rozwojem innowacyjnych technologii (Jarosiński i in. 2016). Szacuje się, że około 50% globalnego zapotrzebowania na ind jest pokrywane ze źródeł wtórnych indu (Yuhu, 2011). Najważniejszym źródłem indu są rudy cynkowo-ołowiowe, przetwarzane na drodze hydrometalurgicznej bądź pirometalurgicznej (Jarosiński i Cholewa 2016). Wśród metod odzysku indu dominują metody hydrometalurgiczne. Przeprowadzono wiele prób ekstrakcji indu, który występuje w postaci ITO, z ekranów LCD. Chinnam i inni (2020) zbadali wymywanie indu z kwadratowych plastrów szkła LCD (4 cm²) i ze szlifowanego szkła LCD przy użyciu różnych stężeń *Aqua regia*. Do ekstrakcji In zastosowano dwie podstawowe techniki mieszania, konwencjonalne wytrząsanie i ultradźwięki. Zastosowanie 10% lub 5% stężenia wody królewskiej w połączeniu z zaledwie 15-minutowym mieszaniem wspomaganym ultradźwiękami uwolniło 650 mg/kg In z cząstek zmielonego szkła czołowego, co wskazuje na wyższą wydajność stężenia kwasu i energii w procesie ługowania In.

Spośród metod odzysku indu można wymienić metodę pozyskiwania indu ze szlikrów miedziowych, powstających w procesie pirometalurgicznego odmiedziowania ołowiu surowego pochodzącego z pieca szybowego ISP i pieców obrotowo-wahadłowych w warunkach krajowych. Powyższy produkt uboczny jest jednym z najbogatszych w ind materiałów, a jego zawartość mieści się w przedziale 25 do 2300 ppm. Według tej koncepcji proces odzysku indu obejmuje takie etapy, jak przygotowanie wsadu, ługowanie kwaśne, oczyszczanie roztworu po etapie ługowania i pozyskiwania wstępnego koncentratu indu poprzez współstrącanie cyny i indu o zawartości indu powyżej 5%, a cyny powyżej 50%. Uzysk indu wynosi około 90% (Jarosiński i Cholewa 2016).

3. Przegląd literatury

3.1 Jaki jest wpływ indu na żywe organizmy?

Rosnące wykorzystanie indu spowodowało wzrost jego stężenia w środowisku (Nuss i Eckelman 2014). Jedne z pierwszych badań nad wpływem związków indu na organizmy żywe przeprowadzono w latach 60. ubiegłego wieku. Leach i inni (1961) narażali szczury na 24-97 mg/m³ tlenku indu (IO), około 12,5-50 mg/m³, przez 4 godziny dziennie przez 3 miesiące. U wielu badanych zaobserwowano obrzęk pęcherzyków płucnych, który utrzymywał się przez 12 tygodni po ekspozycji. Na Tajwanie odnotowano stukrotną różnicę między stężeniem indu w wodach gruntowych z półprzewodnikowego parku przemysłowego i wodach gruntowych z sąsiedniego terenu, odpowiednio 9 pg/L w porównaniu do 0,01 pg/L (Chen 2006). W wyniku recyklingu odpadów elektronicznych narażone są szczególnie wrażliwe populacje, takie jak dzieci, co stwarza poważne dysproporcje w zakresie zdrowia środowiskowego (Heacock i in. 2016). Obecnie coraz więcej wyników badań wskazuje na toksyczność i rakotwórczość indu i jego związków. Liczne badania wykazały nadmierne obciążenie nieprawidłowościami układu oddechowego u pracowników przemysłu ITO, które prowadziły do zwłóknienia i rozedmy płuc (Cummings i in. 2013). Badania epidemiologiczne wykazały również związek między biologicznymi markerami narażenia, a stężeniem indu w surowicy krwi lub osoczu co skutkowało złymi wynikami zdrowotnymi (Hamaguchi i in. 2008; Liu i in. 2012; Nakano i in. 2009; Omae i in. 2010). Co więcej, InP czyli fosforek indu (ang. *Indium phosphide*), który jest materiałem półprzewodnikowym, może powodować nowotwory płuc i jest prawdopodobnym czynnikiem rakotwórczym u ludzi (Gottschling i in. 2001). Badania na szczurach wykazały liczne zmiany patologiczne i rozległe zmiany zapalne, które pojawiły się po ekspozycji na InP. Badania porównawcze z As₂O₃, NaAsO₃, As₂Se₃, InP, InCl₃, GaAs, AlGaAs lub CuGaSe₂ sugerują, że sam ind jest odpowiedzialny za znaczną toksyczność (Tanaka 2004). Toksyczność indu jest poważnym problemem. Zakres skutków toksycznych i ekotoksycznych zależy od aktywności indu, jego postaci fizycznej i chemicznej oraz warunków

chemicznych danego środowiska. Efekty toksyczne zaobserwowano u ludzi po narażeniu zawodowym oraz w licznych badaniach na zwierzętach. Stwierdzono toksyczność płucną i jest to najczęściej badany efekt, chociaż znaleziono również dowody na toksyczność układu i określonych narządów, rakotwórczość i teratogenność. Toksyczność przewlekła indu jest słabo zbadana, ale jest prawdopodobnie ważniejsza niż toksyczność ostra.

3.2 Ind w środowisku

W związku z rosnącym wykorzystaniem TCE w produktach elektronicznych i przemysłowych, coraz większe ilości TCE są uwalniane do środowiska. Obecnie niewiele wiadomo o losie wielu z tych pierwiastków. Uwalnianie metali podczas przetwarzania, procesów wydobywczych i wytopiania, użytkowania przez konsumentów, recyklingu po zakończeniu eksploatacji lub usuwania tych pierwiastków i ich związków może prowadzić do uwalniania TCE do środowiska i mogą one wejść w kontakt z biosferą (Cobelo-Garcia i in. 2015). Stopniowo przyczynia się to do rosnącego zanieczyszczenia rozproszonego, zwłaszcza na obszarach rozwiniętych przemysłowo, i rosną obawy dotyczące przewlekłej toksyczności TCE w środowisku wodnym. W artykule dotyczącym cyklu In przeprowadzonym przez White'a i Hemonda (2012) największy wkład indu do środowiska pochodzi z przemysłu wydobywczego, a nie z produkcji półprzewodników i elektroniki. Może to jednak ulec zmianie w przyszłości, gdy ZSEE (zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny) stanie się odpadem po wycofaniu z eksploatacji. Ponadto Ladenberger i inni (2015) wskazali, że ind w europejskich glebach rolniczych i pastwiskowych (odpowiednio 0,0176 mg/kg i 0,0177 mg/kg) jest ściśle związany z geologią podłoża skalnego, w szczególności z mineralizacją Zn i Sn. Ind i inne pierwiastki wypłukiwane są w znacznych ilościach z uszkodzonych ogniw CIGS (Su i in. 2018). Istnieje wysokie ryzyko przedostania się do łańcucha pokarmowego poprzez bezpośrednie spożycie cząstek skażonej gleby lub przez rośliny i zwierzęta (Jensen i in. 2018). Badania laboratoryjne wymywania metali (Al, Cd, Cu, Ga, In, Fe, Mo, Se, Ag, Sn i Zn) z ogniw fotowoltaicznych w obecności wód kwaśnych, wody jeziornej, wody morskiej (Brun i inni, 2016) wykazały możliwość wymywania tych metali z uszkodzonych ogniw, stanowiąc potencjalne zagrożenie dla środowiska. Obserwuje się coraz większy antropogeniczny wpływ na zmianę stężenia indu w środowisku. Badania rzeki Białej Przemszy wykazały, że stężenie indu w wodzie Białej Przemszy było poniżej granicy oznaczalności, ale stężenie indu w zawieszinie było na tyle wysokie, że można było je oznaczyć. Najwyższe stężenie indu w zawieszinie Białej Przemszy odnotowano w Sosnowcu w czerwcu i wynosiło ono 0,61 mg/kg (Jabłońska-Czapla i Grygoyć 2022). Natomiast stężenie In w osadach dennych rzeki Białej Przemszy było również niskie (poniżej 0,05 mg/kg) osiągając maksymalne stężenie 0,53 mg/kg. Ind występował w osadach dennych głównie w postaci amorficznych i słabo skrzystalizowanych wodorotlenków Fe i Al (frakcja F4), które w sprzyjających warunkach redukcyjnych mogą uwalniać In do wody. Udział In we frakcji F3 wynosił 25%-81% (Jabłońska-Czapla i in. 2024).

Klein i inni (2022) badali osady denne rzeki Ren i stwierdzili, że stężenie In wynosiło 0,054 mg/kg w północnej części rzeki, 0,082 mg/kg w środkowym biegu rzeki i 0,090 mg/kg In w dolnym biegu rzeki. W związku z tym w rzece Ren występuje większe antropogeniczne zanieczyszczenie indem niż w Białej Przemszy. Osady denne Zatoki Chesapeake w pobliżu Baltimore, MD, Stany Zjednoczone, również nie były zanieczyszczone In (średnie stężenie 0,33 mg/kg). Autorzy zbadali rdzenie osadów dennych i wskazali na antropogeniczny charakter wzbogacenia poszczególnych warstw osadów w pierwiastki takie jak In, Ge, Ga i Nb (Dolor i in. 2009). Na obszarach zanieczyszczonych metalami takimi jak Cd, Zn i Pb, stężenie In wynosiło 0,107-1,92 mg/kg, podczas gdy w glebach naturalnych stężenie In wynosiło 0,02-0,08 mg/kg (Rudnick i in. 2003)

4. Podsumowanie

Studium literatury ujawniło źródła indu i sposoby, w jakie działalność człowieka uwalnia ten pierwiastek do środowiska poprzez jego wydobywanie i wdrażanie w zaawansowanych technologicznie procesach produkcyjnych. Ind jest ważnym pierwiastkiem wykorzystywanym w najnowszych technologiach. Ind jest stosowany w różnych odnawialnych źródłach energii, na przykład w technologii fotowoltaicznej, która, podobnie jak energetyka wiatrowa, dynamicznie

rozwija się w Polsce. W związku z jego ograniczoną podażą wynikającą z naturalnej niskiej zawartości i coraz większym zapotrzebowaniem konieczny jest rozwój metod odzysku indu z odpadów. Wykorzystanie pierwiastków krytycznych dla technologii (w tym indu) rośnie, w związku z tym konieczne jest badanie środowiska naturalnego pod kątem zawartości tych pierwiastków i ich wpływu na różne elementy środowiska oraz organizmy żywe.

5. Literatura

- Andrzejewska-Górecka DA, Poniatowska A, Macherzyński B i in. (2019) Release of critical metals from furnace wastes using the process of bioleaching in various variants. *Archives of Environmental Protection* 45(3): 72–78.
- Asami T, Yoshino A, Kubota M i in. (1990) Background level of indium and gallium in soil with special reference to the pollution of the soils from zinc and lead smelters. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 153(4): 257–259.
- Brun NR, Wehrli B, Fent K (2016) Ecotoxicological assessment of solar cell leachates: Copper indium gallium selenide (CIGS) cells show higher activity than organic photovoltaic (OPV) cells. *Science of The Total Environment* 543: 703–714.
- Butcher T, Brown T (2014) Gallium, in: *Critical Minerals Handbook*. G Gunn. (ed.), John Wiley & Sons. Chapter 7: 257–305. <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch7>
- Chen HW (2006) Gallium, indium, and arsenic pollution of groundwater from a semiconductor manufacturing area of Taiwan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77(2): 289–296.
- Cobelo-García A, Filella M, Croot P i in. (2015) COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE) from environmental processes to human health threats. *Environmental Science and Pollution Research* 22(19): 15188–15194.
- Cummings KJ, Suarathana E, Edwards N i in. (2013) Serial evaluations at an indium-tin oxide production facility. *American Journal of Industrial Medicine* 56(3): 300–307.
- Dolor MK, Helz GR, McDonough WF (2009) Sediment profiles of less commonly determined elements measured by Laser Ablation ICP-MS. *Marine Pollution Bulletin* 59(4-7): 182–192.
- European Commission (2020). Study on the EU's list of Critical Raw Materials. Factsheets on Non-Critical Raw Materials. <https://doi.org/10.2873/867993>
- Frei MS, Mondelli C, García-Muelas R i in. (2019) Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation. *Nature Communications* 10(1): 3377.
- Gottschling BC, Maronpot RR, Hailey JR i in. (2001) The role of oxidative stress in indium phosphide-induced lung carcinogenesis in rats. *Toxicological Sciences* 64(1): 28–40.
- Hamaguchi T, Omae K, Takebayashi T i in. (2008) Exposure to hardly soluble indium compounds in ITO production and recycling plants is a new risk for interstitial lung damage. *Occupational and Environmental Medicine* 65(1): 51–55.
- Heacock M, Kelly CB, Asante KA i in. (2016) E-waste and harm to vulnerable populations: a growing global problem. *Environmental Health Perspectives* 124(5): 550–555.
- Kabata-Pendias A, Pendias H (1999) *Biogeochemistry of trace element*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Jabłońska-Czapla M, Grygoyć K (2022). Selected technology-critical elements as indicators of anthropogenic contamination of surface water and suspended solids on the example of the Biała Przemsza River (Poland), *Chemosphere* 307, 2: 135801.
- Jabłońska-Czapla, M, Grygoyć K, Yandem G (2024) Assessment of contamination, mobility and application of selected technology-critical elements as indicators of anthropogenic pollution of bottom sediments. *Environmental Science and Pollution Research* 31: 49694–49714
- Jarosiński A, Cholewa M (2016) Możliwości pozyskiwania indu w warunkach krajowych. *CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud* 2 (79): 5–16
- Jarosiński A, Żelazny S, Cholewa M (2016) Raw materials and Possibilities of their Obtaining in Poland. *Mineral Engineering Journal of the Polish Mineral Engineering Society* 1: 233–240.

- Jensen H, Gaw S, Lehto NJ i in. (2018) The mobility and plant uptake of gallium and indium, two emerging contaminants associated with electronic waste and other sources. *Chemosphere* 209: 675-684.
- Klein O, Zimmermann T, Hildebrandt L i in. (2022) Technology-critical elements in Rhine sediments - A case study on occurrence and spatial distribution. *Science of the Total Environment* 852: 158464.
- Ladenberger A, Demetriades A, Reimann C i in. (2015) GEMAS: Indium in agricultural and grazing land soil of Europe — Its source and geochemical distribution patterns. *Journal of Geochemical Exploration* 154: 61-80.
- Lahiri S, Maiti M, Ghosh K (2013) Production and separation of ¹¹¹In: an important radionuclide in life sciences: a mini review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 297(3): 309–18.
- Leach LJ, Scott JK, Armstrong RD i in. (1961) The inhalation toxicity of indium sesquioxide in the rat. Atomic Energy Project (Research Report No. UR-590) University of Rochester. New York
- Liu HH, Chen CY, Chen GI i in. (2012) Relationship between indium exposure and oxidative damage in workers in indium tin oxide production plants. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 85: 447-453.
- Nakano M, Omae K, Tanaka A i in. (2009) Causal relationship between indium compound inhalation and effects on the lungs. *Journal of Occupational Health*, 51: 513–521.
- National Research Council. (2012). The Role of the Chemical Sciences in Finding Alternatives to Critical Resources: A Workshop Summary. Washington, DC: The National Academies Press <https://doi.org/10.17226/13366>.
- Nuss P., Blengini GA (2018) Towards better monitoring of technology critical elements in Europe: Coupling of natural and anthropogenic cycles. *Science of the Total Environment*, 613–614: 569–578.
- Nuss P, Eckelman MJ (2014) Life Cycle Assessment of Metals: A Scientific Synthesis. *PLoS ONE* 9(7): e101298. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0101298>
- Omae K, Nakano M, Tanaka A i in. (2011). Indium lung-case reports and epidemiology. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 84: 471–477.
- Rudnick RL, Gao S (2003) The Composition of the Continental Crust. In: Holland HD and Turekian KK (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, pp 1-64. <http://dx.doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Su JY, Syu CH, Lee DY (2018) Growth inhibition of rice (*Oryza sativa* L.) seedlings in Ga- and In-contaminated acidic soils is respectively caused by Al and Al + In toxicity. *Journal of Hazardous Materials* 344(15): 274-282.
- Tanaka A (2004) Toxicity of indium arsenide, gallium arsenide, and aluminium gallium arsenide. *Toxicology and Applied Pharmacology* 198(3): 405–411.
- Wedepohl KH (1995) The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7): 1217–1232.
- White SJO, Hemond HF (2012) The anthrobiogeochemical cycle of indium: a review of the natural and anthropogenic cycling of indium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42: 155–186.
- Wood SA, Samson IM (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews* 28(1): 57–102.
- Yuhu L (2011) Recovery of indium from used Indium-tin oxide (ITO) target. *Hydrometallurgy* 105: 207-212.