

Z E S Z Y T Y

STUDENCKIEGO RUCHU NAUKOWEGO
UNIwersytetu JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH

F A S C I C L E S

OF STUDENT SCIENTIFIC MOVEMENT
THE JAN KOCHANOWSKI UNIVERSITY IN KIELCE



Z E S Z Y T Y

STUDENCKIEGO RUCHU NAUKOWEGO
UNIwersytetu JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH

ROK 2024 · TOM 33

CZĘŚĆ 2 (Nauki medyczne i o zdrowiu,
nauki ścisłe i przyrodnicze)

POD REDAKCJĄ
Janusza Krywulta



Redaktor naczelny: dr hab. prof. UJK Stanisław Cygan

Z-ca redaktora naczelnego: dr Tomasz Łączek

Sekretarz redakcji: dr Janusz Krywult

Członkowie Zespołu Redakcyjnego

dr Marcin Szplit

dr Janusz Krywult

dr Joanna Rogalska

mgr Marzena Sochacka

mgr Marcin Walczak

dr Aneta Węgierek-Ciuk

dr hab. prof. UJK Artur Zieliński

Recenzenci

dr Janusz Krywult (UJK)

dr Joanna Rogalska (UJK)

dr Wojciech Trybus (UJK)

dr Aneta Węgierek-Ciuk (UJK)

dr hab. prof. UJK Artur Zieliński

Tłumaczenie

BERSAIL Sp. z o.o.

36-002 Jasionka, Jasionka 954E

Opracowanie redakcyjne, korekta i układ typograficzny

P.U. COMPUS

ul. Kopalnia 27, Starachowice, www.compus.net.pl

Projekt logo

Krzysztof Stefaniuk

Copyright © by Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Kielce 2024

ISSN 2451-2001

Wydawca

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

ul. Żeromskiego 5, 25-369 Kielce

Centrum Nauki i Kultury UJK

ul. Ślaska 15, 25-328 Kielce

tel. +41 349 78 95

FASCICLES

OF STUDENT SCIENTIFIC MOVEMENT
THE JAN KOCHANOWSKI UNIVERSITY IN KIELCE

YEAR 2024 · VOLUME 33

PART 2 (Medical and health sciences,
natural sciences)

EDITED BY
Janusz Krywult



Chief Editor: Stanisław Cygan, prof. (UJK)
Deputy Chief Editor: Tomasz Łączek, PhD
Secretary of the Editing Office: Janusz Krywult, PhD

Members of the Editorial Team

Marcin Szplit, PhD
Janusz Krywult, PhD
Joanna Rogalska, PhD
Marzena Sochacka, MA
Marcin Walczak, MA
Aneta Węgierek-Ciuk, PhD
Artur Zieliński, PhD

Review

Janusz Krywult, PhD (UJK)
Joanna Rogalska, PhD (UJK)
Wojciech Trybus, PhD (UJK)
Aneta Węgierek-Ciuk, PhD (UJK)
Artur Zieliński, prof. (UJK)

Translation

BERSAIL Sp. z o.o.
36-002 Jasionka, Jasionka 954E

Publication and copy Editor, proof-reading, typesetter

P.U. COMPUS
ul. Kopalniana 27, Starachowice, www.compus.net.pl

Project design

Krzysztof Stefaniuk

Copyright © by Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Kielce 2024

ISSN 2451-2001

Publisher

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
ul. Żeromskiego 5, 25-369 Kielce
Centrum Nauki i Kultury UJK
ul. Ślaska 15, 25-328 Kielce
tel. +41 349 78 95

Spis treści

Wprowadzenie	9
Natalia Jagiello, Klaudia Gaca Biomonitorowanie człowieka	11
Kubich Jakub, Lewandowski Kacper Wpływ antropopresji na aktywność ssaków na kampusie Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie	23
Klaudia Kubicka Zawartość glinu w mokrych karmach dla psów i kotów	33
Krzysztof Kyzioł Prawo rozpadu promieniotwórczego dla długich czasów	39
Natalia Lorek Wpływ odsłonięcia drzew na przyrosty radialne jodły pospolitej (<i>Abies alba Mill.</i>)	49
Parszewska Sylwia, Pustuła Karolina Karmienie interaktywne jako forma redukcji stresu podczas zabiegów pielęgnacyjnych u psów	59
Joanna Tomasik, Miłosz Wrotniak Wytrzymałość mechaniczna biokompozytu na bazie PLA w podwyższonej temperaturze	67
Natalia Wojtaś Zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej w analizie składu pierwiastkowego surowicy ludzkiej	79
Jagoda Zagrodzka Wpływ pestycydów na gospodarkę hormonalną człowieka	91

Contents

Introduction	9
Natalia Jagielo i Klaudia Gaca	
Human biomonitoring	11
Jakub Kubich, Kacper Lewandowski	
The Impact of Anthropopressure on Mammal Activity on the Campus of the Warsaw University of Life Sciences.....	23
Klaudia Kubicka	
Aluminum content in wet food for dogs and cats	33
Krzysztof Kyziol	
Law of Radioactive Decay for Long Times.....	39
Natalia Lorek	
The Impact of Tree Canopy Opening on the Radial Growth of Common Fir (<i>Abies alba</i> Mill.)	49
Sylvia Parszewska, Karolina Pustula	
Interactive Feeding as a Form of Stress Reduction During Grooming Procedures in Dogs	59
Joanna Tomasik, Miłosz Wrotniak	
Mechanical Strength of PLA-Based Biocomposite at Elevated Temperature	67
Natalia Wojtaś	
Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis in Elemental Composition Analysis of Human Serum.....	79
Jagoda Zagrodzka	
The Impact of Pesticides on the Human Hormonal System	91

Wprowadzenie

Drogi Czytelniku! Przed Tobą kolejny, 33. tom „Zeszytów Studenckiego Ruchu Naukowego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach”. W jego części drugiej, poświęconej naukom ścisłym i przyrodniczym, znalazły się artykuły będące efektem pracy naukowej studentów reprezentujących cztery krajowe ośrodki akademickie: Politechnikę Lubelską, Szkołę Główną Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie oraz Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Tematyka zebranych w niniejszej części artykułów obejmuje zarówno prace badawcze z kategorii nauk podstawowych, takich jak fizyka i chemia, jak również leśnictwo, zoologia, inżynieria materiałowa, medycyna oraz zastosowania współczesnych metod diagnostycznych w medycynie.

Żywię głęboką nadzieję, że zaprezentowane w tym tomie prace młodych adeptów nauki spotkają się z Twoim zainteresowaniem, jak również zachęcą do poszukiwania własnych ścieżek na polu badań naukowych i podążania nimi.

Obecnie nauka rozwija się w zawrotnym tempie. Poznajemy coraz głębsze tajemnice Przyrody i odkrywamy nowe powiązania między różnymi dziedzinami nauki. Rękawica została rzucona. Warto ją podnieść.

Janusz Krywult

Introduction

Dear Reader, you are about to explore the second part of the 33rd volume of „Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach”. This section, dedicated to the exact and natural sciences, contains articles resulting from the scientific work of students representing four national academic centers: Lublin University of Technology, Warsaw University of Life Sciences, University of Life Sciences in Lublin, Jan Kochanowski University in Kielce.

The topics covered in this section include research in fundamental sciences such as physics and chemistry, as well as forestry, zoology, materials engineering, medicine, and the application of contemporary diagnostic methods in medicine.

I deeply hope that the works of young scholars presented in this year's volume will spark your interest and encourage you to seek your own paths in scientific research and pursue them.

Currently, science is developing at a rapid pace. We are uncovering deeper secrets of nature and discovering new connections between various fields of science. The gauntlet has been thrown. It is worth picking it up.

Janusz Krywult



NATALIA JAGIEŁO, KLAUDIA GACA

Studentki II roku systemów diagnostycznych w medycynie, studia I stopnia
Studenckie Koło Naukowe Neutrino
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Second-year students of diagnostic systems in medicine, first-cycle studies
“Neutrino” Student Scientific Circle
Jan Kochanowski University of Kielce

Biomonitorowanie człowieka

Human biomonitoring

Abstract: The article discusses the process of human biomonitoring. The definition of biomonitoring is provided, factors affecting the level of organism exposure are presented, as well as examples of environmental pollutants having a negative impact on human health and life. Then, human biological material samples used in the biomonitoring process are compared, and types of biomarkers are presented. The importance of choosing laboratory methods used in human biomonitoring and the importance of interpreting and disseminating results are highlighted. Sample biomonitoring issues are discussed based on the application of total reflection X-ray fluorescence analysis in analyzing element content in human biological material.

Keywords: human biomonitoring, human biological material, total reflection X-ray fluorescence analysis, trace elements

Wstęp

Biomonitorowanie człowieka (human biomonitoring (HBM)), znane również pod nazwą biologiczne monitorowanie człowieka polega na ocenie poziomów substancji chemicznych lub ich metabolitów w ludzkim organizmie poprzez pomiar stężeń tych związków w tkankach i płynach ustrojowych (Krzystyniak i inni, 2017). W zakresie HBM pobierane są próbki ludzkiego materiału biologicznego, takie jak np. mocz, krew, ślina, pot, kał, kobiece mleko, włosy, paznokcie, a następnie analizowane w celu określenia stopnia ekspozycji człowieka na substancje chemiczne (Krzystyniak i inni, 2017).

Różnego rodzaju zanieczyszczenia środowiskowe są potencjalnym zagrożeniem zdrowotnym dla człowieka. Mogą one być pochłonięte przez organizm ludzki w taki sposób, jak wdychanie, spożywanie lub absorpcja przez skórę. Dawką wchłoniętą określa się

ilość zanieczyszczenia pobranego przez ludzki organizm. Poziom narażenia organizmu na określone zanieczyszczenie zależy od kilku czynników, takich jak jego właściwości fizyczne i chemiczne, stężenia danego zanieczyszczenia w otoczeniu, czasu, przez jaki organizm jest narażony na dane zanieczyszczenie oraz cech indywidualnych, takich jak: przemiany metaboliczne, tempo pobierania oraz usuwania z organizmu (Rys. 1) (Human biomonitoring, 2015). Czynniki te mają znaczny wpływ na stopień wpływu danego zanieczyszczenia na zdrowie oraz funkcjonalność jednostki.



Rys. 1. Czynniki wpływające na poziom narażenia organizmu na określone zanieczyszczenie.

Zanieczyszczenia środowiskowe, które mają negatywny wpływ na zdrowie i życie organizmu człowieka, to (zob. Human biomonitoring 2015):

- 1) metale ciężkie: m.in. ołów, kadm, rtęć, arsen; są one skutkiem działalności przemysłowej takiej jak np. spalanie paliw kopalnych;
- 2) organiczne związki chemiczne, m.in. pestycydy (np. DDT, dieldryna), herbicydy (np. glifosat), związki aromatyczne (np. benzen, toluen), polichlorowane bifenyle (PCB), ftalany, bisfenol A (BPA) oraz inne związki szeroko stosowane w przemyśle, rolnictwie i produkcji konsumenckiej;
- 3) związki szkodliwe w powietrzu, m.in. benzen, formaldehyd, tlenek węgla, azotany oraz wiele innych, które są efektem ubocznym przemysłu, transportu, spalania paliw kopalnych i innych źródeł;
- 4) metabolity leków: pozostałości po lekach i ich metabolitach, mogą być obecne w otoczeniu w postaci wody pitnej, wód powierzchniowych i gleby;
- 5) hormony i dysruptory endokrynne: są to substancje mogące zaburzać funkcje hormonalne organizmu przez związki takie jak bisfenol A (BPA), ftalany i parabeny.

Grupą najbardziej narażoną na zanieczyszczenia środowiskowe są niemowlęta i dzieci.

HBM pomaga wyznaczać trendy przestrzenne i czasowe oraz czynniki stylu życia, które są przyczyną narażenia danej jednostki, grupy czy populacji na ryzyko skażenia daną substancją zanieczyszczającą. Biologiczne monitorowanie człowieka dostarcza wielu informacji o stanie wód, gleb, powietrza, oraz dane ilościowe na temat zanieczysz-

czeń na danym obszarze. Pokazuje także populacje najbardziej narażone na substancje szkodliwe. Innowacyjnym pomysłem jest kompleksowe monitorowanie całkowitego narażenia na związki chemiczne w danym obszarze dzięki zastosowaniu najnowocześniejszych metod badań biologicznych.

Biomonitoring może być również wykorzystywany w badaniach epidemiologicznych w połączeniu z danymi dotyczącymi zdrowia, czego rezultatem jest ukazanie związku między narażeniem organizmu na dane substancje a skutkami zdrowotnymi. Monitorowanie biologiczne człowieka jest także pomocne dla lekarzy i badaczy naukowych, którzy w oparciu o wyniki HBM stawiają nowe hipotezy badawcze. Wyniki biomonitoringu człowieka mogą być prezentowane w formie wskaźników zdrowia publicznego, a dobrze przeprowadzona analiza HBM może mieć istotny wpływ na decyzje podejmowane przez społeczeństwo i polityków. Oparte na HBM cele analizy wskaźników zdrowia środowiskowego obejmują: ocenę trendów narażenia czasowego i skuteczność działań politycznych, ocenę zmian narażenia na daną substancję w ujęciu geograficznym, identyfikację oraz porównanie różnych grup populacji podatnych na narażenie związkiem toksycznych, ocenę skuteczności działań politycznych w czasie po dogłębnej analizie skutków narażenia daną substancją (Human biomonitoring, 2015).

Próbki ludzkiego materiału biologicznego

Tabela 1 przedstawia zestawienie matryc biologicznych powszechnie stosowanych w badaniach HBM do oceny narażenia środowiskowego u ludzi (Human biomonitoring, 2015). Dla danego rodzaju matrycy podano także populację, u której może być wykonane monitorowanie oraz zalety i ograniczenia związane z wykorzystaniem określonej matrycy. Ostatnia kolumna Tabeli 1 zestawia związki mierzone w próbkach danej matrycy.

Tabela 1. Zestawienie matryc biologicznych powszechnie stosowanych w badaniach HBM do oceny narażenia środowiskowego u ludzi (Human biomonitoring, 2015)

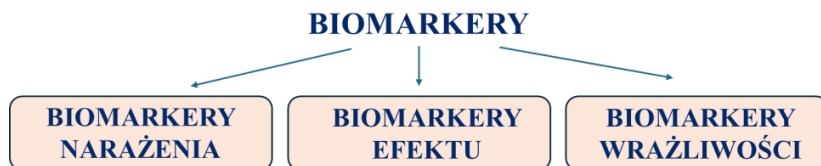
Matryca	Populacja	Zalety	Ograniczenia	Mierzone związki
Krew, Serum, Osocze	Ogólna	Materiał w równowadze ze wszystkimi narządami i tkankami. Dobrze znana i ustalona procedura pobierania próbek.	Inwazyjny pobór próbki wymagający wyszkolonego personelu i specjalnych materiałów. Ograniczenie objętości. Specjalne warunki transportu i wysyłki.	Trwale zanieczyszczenia organiczne (TZO), metale, pierwiastki śladowe, związki organiczne, dym tytoniowy.
Mocz	Ogólna	Nieinwazyjne i łatwe pobranie próbki, brak ograniczeń objętościowych. Pozwala na analizę metabolitów.	Skład moczu zmienia się w czasie.	Metale i pierwiastki śladowe, związki organiczne, dym tytoniowy. Metabolity zanieczyszczeń środowiskowych.

Włosy	Ogólna (z kilkoma wyjątkami, np. noworodki)	Nieinwazyjny pobór materiału. Minimalne szkolenie wymagane do pobierania próbek. Brak specjalnych wymagań do transportu i składowania. Możliwa analiza segmentowa	Włosy są narażone na środowisko i mogą być zanieczyszczone. Potencjalne różnice w zależności od koloru włosów, pielęgnacji włosów lub rasy osoby.	Metale i pierwiastki śladowe, TZO.
Krew pępowinowa	Konkretna	Bezinwazyjny pobór materiału. Zapewnia informacje o matce i dziecku. Dobrze zdefiniowana i ustalona procedura pobierania próbek dla krwi obwodowej może być stosowana do krwi pępowinowej.	Dostępne tylko przy urodzeniu na oddziałach położniczych. Ograniczenia etyczne. Specjalne warunki transportu i przechowywania.	TZO oraz inne związki organiczne, metale i pierwiastki śladowe, dym tytoniowy.
Kobiece mleko	Konkretna	Zapewnia informacje o matce i dziecku. Wzbogacone o związki lipofilowe.	Do pewnego stopnia inwazyjne. Ograniczony okres dostępności.	TZO, metale i pierwiastki śladowe, związki organiczne, tytoń.
Płyn owodniowy	Konkretna	Inwazyjne pobieranie materiału.	Ograniczone do kobiet poddawanych amniopunkcji lub cesarskiemu cięciu.	TZO, związki organiczne, metale i pierwiastki śladowe.
Łožysko	Konkretna	Nieinwazyjne pobieranie materiału.	Ograniczone do określonego okresu życia. Wymaga homogenizacji.	Metale i pierwiastki śladowe, TZO, związki organiczne.
Smółka	Konkretna	Bezinwazyjne i łatwe pobieranie materiału. Odzwierciedla narażenie prenatalne.	Dostępne tylko przy narodzinach.	Metale i pierwiastki śladowe, TZO, związki organiczne, tytoń.
Sperma	Konkretna	Inwazyjne pobieranie materiału. Głównie używane do pomiaru biomarkerów efektu.	Dostępne tylko dla mężczyzn. Mniej udokumentowane zastosowania w monitorowaniu zawartości substancji w organizmach ludzkich.	Metale i pierwiastki śladowe, TZO, związki organiczne.
Powietrze wydychane	Ogólna	Bezinwazyjny pobór materiału. Bezpośrednia ocena narażenia przez powietrze.	Ograniczone do lotnych substancji chemicznych. Trudności w pobieraniu próbek, ich transporcie i przechowywaniu.	Metale, produkty uboczne dezynfekcji.

Ślina	Ogólna	Nieinwazyjne i łatwe pobranie próbki.	Stężenia analitów są niższe niż we krwi. Analiza wymaga czułych technik analitycznych. Zmienność składu. Użycie materiałów stymulujących lub absorbujących może zakłócić analizę. Mniej udokumentowane zastosowanie w monitorowaniu zawartości substancji w organizmach ludzkich.	Metale i pierwiastki śladowe, związki organiczne, TOZ, tytoń.
Paznokcie	Ogólna	Bezinwazyjne i łatwe pobieranie materiału. Brak specjalnych wymagań dotyczących przechowywania lub transportu. Zapewnia informacje o krótko- i długoterminowym narażeniu.	Narażone na środowisko i mogą być zanieczyszczone (paznokcie u stóp są mniej narażone). Mniej udokumentowane zastosowania w monitorowaniu zawartości substancji w organizmach ludzkich.	Metale i pierwiastki śladowe, tytoń.
Zęby mleczne	Konkretna	Bezinwazyjne pobieranie materiału. Brak specjalnych wymagań dotyczących transportu i przechowywania.	Mała dostępność, ograniczona do określonego okresu życia. Mniej udokumentowane zastosowania w monitorowaniu zawartości substancji w organizmach ludzkich.	Metale i pierwiastki śladowe, związki organiczne, tytoń.
Pot	Ogólna	Nieinwazyjny pobór materiału.	Trudny pobór materiału. Mniej udokumentowane zastosowania w monitorowaniu zawartości substancji w organizmach ludzkich.	Metale i pierwiastki śladowe, związki organiczne.

Biomarkery i ich rodzaje

Biomarkerami są mierzalne zmiany w komórkach organizmu i zachodzących w nich procesach biochemicznych wywołane przez wchłonięte związki chemiczne (obecne dla organizmu, które nie są przez niego wytwarzane, a które jednocześnie wykazują aktywność biologiczną). Biomarkery są znacznikami na wchłonięcie związku chemicznego przez organizm. Rodzaje biomarkerów przedstawia Rys. 2 (Human biomonitoring, 2015).



Rys. 2. Typy biomarkerów

Biomarkery narażenia (ang. *Biomarkers of exposure*)

Biomarkery narażenia pozwalają na uzyskanie informacji, czy organizm był narażony na działanie czynnika szkodliwego. Biomarkery te identyfikują i mierzą w tkankach lub płynach ustrojowych pozostałe ilości związków chemicznych i ich metabolitów lub skutki fizjologiczne, które występują w wyniku narażenia. Wybierając odpowiedni analit w próbkach ludzkich, ważne jest, aby wziąć pod uwagę kinetykę interesujących biomarkerów. Różne matryce odzwierciedlają narażenie w różnych okresach czasu. Prawdopodobnie najbardziej znanym przykładem tego zjawiska jest ołów, którego okres półtrwania waha się od około miesiąca we krwi do około roku w tkankach miękkich i do dwudziestu lat w kościach. Z reguły biomarkerami narażenia na związki, które pozostają stabilne w organizmie człowieka (np. metale), są pomiary stężeń pierwotnych związków w krwi, surowicy lub moczu. W przypadku substancji chemicznych, które są szybko metabolizowane (np. pestycydy fosforoorganiczne), często stosuje się jeden lub więcej metabolitów pierwotnego związku jako biomarkery narażenia i zazwyczaj mierzy się je w moczu (Human biomonitoring, 2015).

Biomarkery efektu (ang. *Biomarkers of effect*)

Biomarkery efektu informują, czy narażenie na związki szkodliwe spowodowało skutki zdrowotne. Odzwierciedlają one zatem zmiany biochemiczne lub fizjologiczne w organizmie po narażeniu. Zmiany w organizmie mogą występować na poziomie składników biochemicznych, cząsteczkowych i komórkowych bądź na poziomie procesów, struktur i funkcji. Wybór biomarkera zależy od badanego efektu oraz konieczności uwzględnienia kinetyki biomarkerów w próbkach ludzkich. W idealnym przypadku biomarker efektu powinien odzwierciedlać wczesne, odwracalne zmiany z organizmie. W zależności od zagadnienia zidentyfikowano szereg biomarkerów efektu, począwszy od biomolekuł, po pomiary fizjologiczne, jak np. testy czynności płuc i obrazowanie tętnic. Biomarkery genotoksyczności są wykorzystywane do badania nowotworowości oraz do oceny uszkodzenia DNA (Human biomonitoring, 2015).

Przykładem biomarkera efektu zatrucia związkami fosforoorganicznymi jest aktywność acetylocholinoesterazy (AChE), enzymu, który jest hamowany przez te toksyny. Stwierdzenie zbyt niskiej aktywności AChE we krwi może dowodzić zanieczyszczenia związkami fosforoorganicznymi.

W badaniach wskazuje się na znaczenie biomarkerów efektu w zrozumieniu i monitorowaniu stanu zdrowia oraz reakcji organizmu na narażenie na substancje chemiczne.

Biomarkery wrażliwości (ang. *Biomarkers of susceptibility*)

Biomarkery wrażliwości odzwierciedlają wrodzone cechy organizmu, które sprawiają, że jest on bardziej narażony na negatywne skutki ekspozycji na daną substancję chemiczną. Jako markery wrażliwości wykorzystuje się polimorfizmy odpowiednich enzymów metabolizujących szkodliwe związki chemiczne. Biomarkery wrażliwości stają się coraz bardziej dostępne. Pomagają w określeniu ryzyka i dostarczają informacji dotyczącej patogenezы choroby.

Cele badań HBM

Cele badań prowadzonych w zakresie biomonitoringu człowieka mają szczególne znaczenie w ocenie narażenia na szkodliwe związki chemiczne, w wykrywaniu pojawiających się nowych zagrożeń, monitorowaniu skutków interwencji politycznych mających na celu zmniejszenie lub ograniczenie szkodliwego narażenia lub zapobiegania mu, ustalaniu priorytetów dalszej oceny ryzyka, identyfikacji i monitorowaniu miejsc skażonych, czy też wspieraniu badań epidemiologicznych. Badania HBM dostarczają również istotnych informacji pozwalających zweryfikować substancje chemiczne, które wymagają oceny pod kątem zagrożeń zdrowotnych w określonych podgrupach populacji lub obszarach. Badania obejmujące biomarkery efektów zdrowotnych oraz biomarkery narażenia mogą pozwolić na ilościową ocenę wczesnych sygnałów, które umożliwiają przewidzenie niekorzystnych skutków zdrowotnych. Połączenie wyników z danymi z monitoringu środowiska, a także z danymi na temat stylu życia lub żywienia, może ujawnić główne źródła narażenia, opisać drogi i zidentyfikować czynniki ryzyka, dostarczając wsparcia dla ukierunkowanych interwencji.

Wybór biomarkerów i wielkość próby

Wybór biomarkerów zależy głównie od celów badania i powinien opierać się na kryteriach naukowych, takich jak oczekiwane skutki zdrowotne, zakresy oczekiwanego narażenia, dostępność wiarygodnych technik analitycznych o granicach detekcji wystarczająco niskich, aby zmierzyć przewidywane poziomy związków chemicznych w populacji. Istotnym czynnikiem wyboru biomarkerów może być także koszt analizy.

Dobrze zaprojektowane badania HBM, które wykorzystują odpowiednie próbkowanie, analizę laboratoryjną, zarządzanie danymi oraz techniki przetwarzania, są potężnymi narzędziami służącymi wielu celom badawczym. Wielkość grupy badawczej zależy od założonych celów i hipotez badawczych. Zalecane jest co najmniej 120 losowo wybranych osób na grupę populacyjną w badaniach przekrojowych, aby umożliwić dokładne oszacowanie wartości referencyjnych charakterystycznych dla badanej grupy oraz wykonanie porównań międzygrupowych (Human biomonitoring, 2015).

Wybór metod laboratoryjnych, interpretacja i upowszechnianie wyników

Przy wyborze metody analitycznej stosowanej do oznaczenia biomarkerów należy uwzględnić stężenie związków organicznych w próbkach biologicznych oraz złożoność badanej matrycy (składu) próbki. Ważne są przy tym procedury izolacji i wstępne-go skoncentrowania analityków w celu zwiększenia możliwości wykonania oznaczenia, a także właściwe oczyszczenie próbki i jej przygotowanie do analizy. W przypadku analizy zawartości pierwiastków w próbkach ludzkiego materiału biologicznego stosowana jest technika atomowej spektrometrii absorpcyjnej w piecu płomieniowym i grafitowym (F-AAS i GF-AAS), optyczna spektroskopia emisyjna w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) oraz spektrometria mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) (Harrington i inni, 2014). Do popularnych technik analizy pierwiastkowej należą także rentgenowska analiza fluorescencyjna (XRF) (Hrynkiewicz i Rokita, 1999) oraz rentgenowska analiza fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej (TXRF) (Klockenkämper i Bohlen, 2015). Technika TXRF uważana jest za wysoce przydatną, szczególnie w badaniu komórek, tkanek i płynów ustrojowych, ze względu na możliwość szybkiej i jednocześnie wielopierwiastkowej analizy, szerokiemu zakresowi stężeń badanych pierwiastków, niewielkiej ilości próbki potrzebnej do pomiaru i dobrej granicy wykrywalności na poziomie ng/g. Analiza próbek ciekłych zazwyczaj nie wymaga dodatkowej preparatyki, a jedynie, w celu wykonania analizy ilościowej, dodania standardu wewnętrznego (pierwiastek nieobecny w próbce, dodawany w znanej zawartości). Probki stałe wymagają wcześniejszego doprowadzenia do postaci ciekłej (Klockenkämper i Bohlen, 2015).

Na wstępnym etapie analizy danych przystępuje się do statystyki opisowej, wyznaczając dla analizowanego biomarkera takie wielkości statystyczne, jak: wartość minimalną i maksymalną, wartość średnią, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności, procent osób mających wartość biomarkera powyżej granicy wykrywalności lub powyżej granicy oznaczalności, medianę, kwartył dolny i górny. Wyznaczenie wymienionych wielkości umożliwia ustalenie poziomu stężenia substancji chemicznych lub ich metabolitów w różnych ludzkich materiałach biologicznych odpowiadających ustalonym wartościom referencyjnym, normom dotyczącym ekspozycji lub kryteriom toksyczności.

W badaniach dotyczących biomonitoringu człowieka istotnym aspektem jest upowszechnianie wyników badań. Cele upowszechniania wyników zależą od prowadzonych badań i jej grupy docelowej, a mogą to być dla przykładu: promowanie świadomości społecznej na temat zdrowia środowiskowego, usprawnienie rekrutacji do badania, określenie ograniczeń badań, przekazywanie znaczenia wyników dla zdrowia publicznego, by móc budować w populacji wiedzę na temat ich zdrowia. W procesie upowszechniania wyników należy zwrócić uwagę na grupę docelową, gdyż zasób wiedzy i słownictwa powinien być dostosowany do różnych grup odbiorców.

Technika TXRF w analizie zawartości pierwiastków w próbkach ludzkiego materiału biologicznego

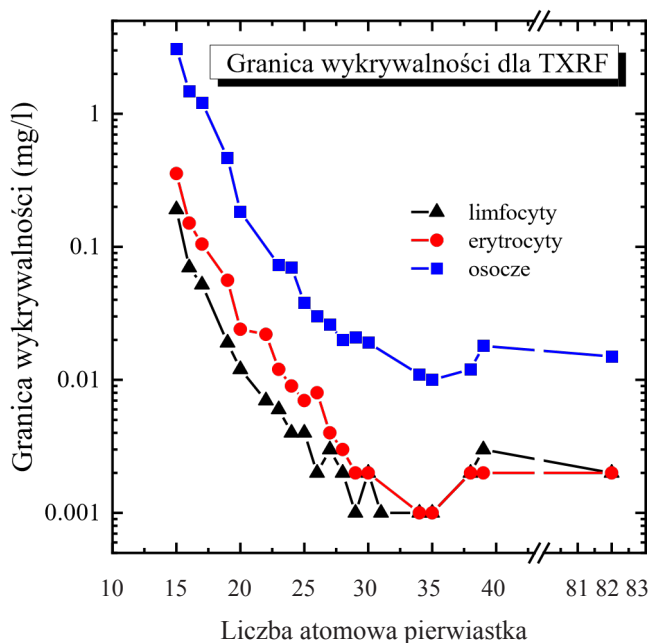
Szczególnym przykładem zastosowania techniki TXRF jest określanie zawartości metali w próbkach ludzkiego materiału biologicznego (Klockenkämper i Bohlen, 2015). W technice tej analizowana próbka naświetlana jest promieniowaniem rentgenowskim, wskutek czego z atomów próbki emitowane jest promieniowanie fluorescencyjne. Energia tego promieniowania zależy od rodzaju pierwiastka, z którego zostało ono wyemitowane, a jego intensywność od zawartości pierwiastka. Zatem rejestracja i analiza tego promieniowania daje możliwość jakościowego i ilościowego określenia składu pierwiastkowego próbki (Klockenkämper i Bohlen, 2015). Pomiary najczęściej wykonywane są z wykorzystaniem urządzeń nazywanych spektrometrami rentgenowskimi.

Analizy składu pierwiastkowego próbek ludzkiego materiału biologicznego metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej prowadzone są w Instytucie Fizyki Wydziału Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. W zakresie próbek ludzkiego materiału biologicznego badania dotyczyły następujących próbek: krew, surowica, osocze, limfocyty, erytrocyty, mocz, włosy, błony płodowe, łożyska, tkanki nowotworowe (Kubala-Kukuś 2003, 2016, 2021, Majewska 2014), a typowo oznaczane pierwiastki to: P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Ba oraz Pb. Granica wykrywalności, definiowana jako najniższa zawartość pierwiastka możliwa do wykrycia, zależy od rodzaju badanej próbki i sposobu jej przygotowania do pomiaru, rodzaju pierwiastka oraz czasu analizy i zazwyczaj przyjmuje wartości od około 1 µg/l do 1 mg/l (odpowiednio od około 1 ng/g do 1 µg/g). Przykładową zależność granicy wykrywalności od liczby atomowej pierwiastka dla próbek limfocytów, erytrocytów i osocza przedstawia Rys. 3 (Kubala-Kukuś i inni, 2021).

Spośród pierwiastków typowo oznaczanych metodą TXRF metale uważane za wyjątkowo toksyczne to arsen i ołów (Human biomonitoring, 2015). Ich negatywne skutki dla zdrowia zostały dobrze zbadane, czego dowodem są liczne dane dotyczące narażenia ludzi w Europie (Human biomonitoring, 2015).

Średnie stężenie arsenu u mieszkańców Europy oblicza się na 0,025-0,03 µg/g (ppm), a podwyższone wartości występują w wątrobie oraz we włosach, paznokciach, kościach i skórze. Zwłaszcza jego zawartość we włosach wykorzystywana jest w rozpoznawaniu zatruc. Odkładanie się arsenu we włosach i paznokciach następuje powoli, ale jest długotrwałe, podczas gdy z płynów ustrojowych jest on szybko wydalany. Związki arsenu dostają się do organizmu drogą przewodu pokarmowego i oddechowego, a także przez skórę (Kabata-Pendias i Pendias, 1993). Toksyczność arsenu zależy od takich czynników jak postać pierwiastka, czy właściwości organizmów. Arsen jest pierwiastkiem rakotwórczym i teratogennym. Na ten pierwiastek w formie toksycznej możemy narazić się poprzez spożywanie skażonych ryb oraz picie wody pitej z zakazanych źródeł. Chociaż większość populacji utrzymuje się w tendencji spadkowej na narażenie zatruciem arsenem, to są miejsca, gdzie populacja będzie odczuwała toksyczne skutki spożywania tego pierwiastka, gdyż występuje tam duże skażenie wody (Human biomonitoring, 2015).

Ołów jest jednym z lepiej poznanych metali ciężkich stanowiących duże zagrożenie dla zdrowia człowieka. Do organizmu ludzkiego ołów dostaje się przez układ odde-



Rys. 3. Zależność granicy wykrywalności od liczby atomowej pierwiastka dla próbek limfocytów, erytrocytów i osocza (Kubala-Kukuś i inni, 2021)

chowu i pokarmowy. Ołów wprowadzony do organizmu przechodzi prawie w całości do krwi i łączy się z białkami osocza. Część ołowiu podlega odkładaniu w kościach i tkankach miękkich (Kabata-Pendias i Pendias 1993). Ołów wykazuje działanie neurotoksyczne, czyli posiada zdolność uszkodzenia i powodowania zaburzeń w układzie nerwowym. Szczególnie szkodliwe działanie ma na dzieci, powodując zakłócenie rozwoju mózgu, co skutkuje deficytem intelektualnym i behawioralnym. Do narządów najbardziej narażonych na zatrucie ołowiem należą: wątroba, nerki, szpik kostny i mózg. Mimo znacznej ilości ograniczeń organizm ludzki jest cały czas narażony na toksyczny ołów z różnorodnych źródeł, takich jak: zanieczyszczone powietrze, woda pitna, żywność i gleba (Human biomonitoring, 2015). W zakresie biomonitoringu człowieka prowadzone badania dotyczyły określania wartości referencyjnych zawartości wybranych pierwiastków w próbkach surowicy, moczu oraz włosów (Majewska i inni, 2014, Kubala-Kukuś i inni, 2016). Przedmiotem zainteresowania było także określenie poziomów zawartości pierwiastków w składnikach krwi ludzkiej, mianowicie w limfocytach, osoczu i erytrocytach (Kubala-Kukuś i inni, 2021). W badaniach prowadzonych w Instytucie Fizyki UJK technikę TXRF zastosowano także w określaniu zawartości pierwiastków w błonach płodowych i łożyskach kobiet zamieszkujących tereny o różnym stopniu zanieczyszczenia środowiska (Kubala-Kukuś i inni, 2023).

Podsumowanie

Biomonitoring człowieka ma bardzo szerokie spektrum zastosowania. HBM w swoim działaniu pomaga utrzymać jakość i czystość ludzkiego organizmu. Badania prowadzone w ramach procesu biomonitoringu pozwalają kontrolować także skład pierwiastkowy oraz zanieczyszczenie toksynami i innymi związkami, wód, gleb, a także powietrza. Szczególnie ważną rolę HBM pełni przy monitorowaniu toksycznych w skutkach pierwiastkach chemicznych, które mogą być wprowadzone do organizmu poprzez m.in. spożywanie ryb, czy picie skażonej wody pitnej.

Poprzez upowszechnianie analizy wyników badań oraz wskaźników biomarkerów społeczność ludzka ma świadomość istotnego zagrożenia toksynami dla zdrowia człowieka, a także może podjąć działania mające na celu zmniejszenie lub zaprzestanie całkowitej emisji toksycznych zanieczyszczeń środowiska.

Podziękowania

Dofinansowano ze środków Ministra Nauki w ramach Programu „Regionalna inicjatywa doskonałości” (nr projektu: RID/SP/0015/2024/01).

Literatura

- Harrington J.M., Young D.J., Essader A.S., Sumner S.J., Levine K.E., Analysis of human serum and whole blood for mineral content by ICP-MS and ICP-OES: development of a mineralomics method. *Biol. Trace Elem. Res.* 2014; 160: 132–142.
- Human biomonitoring: facts and figures, World Health Organization. Regional Office for Europe. (2015). <https://iris.who.int/handle/10665/164588> (dostęp 15.02.2024).
- Hryniewicz A. Z., Rokita E.: *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.
- Klockenkämper R., von Bohlen A.: *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, Wiley: New Jersey, 2015.
- Krzystyniak K.L., Obiedziński M.W., Kalota H., Marszałek A.: *Biomonitorowanie człowieka w profilaktyce zatruc środowiskowych*, Wydawnictwo Medyk Sp. Z o.o., Warszawa, 2017.
- Kubala-Kukuś A., Banaś D., Braziewicz J., Majewska U., Pajek M., Comparative Study of Trace Element Contents in Human Full-Term Placenta and Fetal Membranes by Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta B* 2003; 58: 725-734.
- Kubala-Kukuś A., Banaś D., Braziewicz J., Majewska U., Pajek M., Stabrawa I., Wudarczyk-Moćko J., Góźdz S., *Determination of lead at physiological level in human biological materials using the total reflection X-ray fluorescence analysis*. *X-Ray Spectrometry* 2016; 45: 318-324. Kubala-Kukuś A., Banaś D., Braziewicz J., Stabrawa I., Góźdz S., *Studies of element concentration in the lymphocytes, erythrocytes and pla-*

sma of healthy human donors using total reflection X-ray fluorescence technique. Applied Spectroscopy 2021; 75(7): 802-817.

Majewska U., Banaś D., Braziewicz J., Kubala-Kukuś A., Pajek M., Sychowska I., Wudarczyk Moćko J., Antczak G., Borkowska B., Gózdź S., *X-Ray fluorescence techniques in medical applications: reference values of elements in human serum, urine and hair. Acta Physica Polonica A* 2014; 125: 864-868.



Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 2024, tom 33, część 2

Fascicles of Student Scientific Movement
the Jan Kochanowski University in Kielce, 2024, volume 33, part 2

JAKUB KUBICH, KACPER LEWANDOWSKI

Studenci II roku leśnictwa, studia II stopnia
Koła Naukowe Leśników
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Second-year forestry students, second-cycle studies
Scientific Circle of Foresters
Warsaw University of Life Sciences

Wpływ antropopresji na aktywność ssaków na kampusie Szkoły Główniej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

The Impact of Anthropopressure on Mammal Activity on the Campus of the Warsaw University of Life Sciences

Abstract: Research shows that many wild mammal species live in urban areas, and human presence and activity affect the daily activity and spatial distribution of these animals. The aim of the research was to check which mammal species appear on the WULS-SGGW campus in Warsaw and whether human activity affects their daily activity. During the periods January-March 2022 and February-April 2023, ten camera traps were placed on the campus, recording the presence of wild and domestic mammal species and humans. During the study, 11 mammal species, including dogs and cats, were recorded on the WULS-SGGW campus. Roe deer, foxes, squirrels, and hares were most frequently observed. The presence of humans and dogs influenced the daily activity of wild mammals, especially roe deer and foxes.

Keywords: urban fauna, camera traps, daily activity, red fox, European roe deer

Wstęp

Od wielu dekad obserwuje się proces intensywnego rozrastania się miast. W świecie, który staje się coraz bardziej zdominowany przez człowieka, zrozumienie wpływu presji człowieka na zachowanie dzikich zwierząt będzie coraz ważniejsze dla łagodzenia konfliktów między ludźmi a dziką przyrodą. Zagospodarowanie dzikich dotąd terenów zmusza zwierzęta do migracji, koncentracji na fragmentarycznych płatach terenu niezagospodarowanego lub dostosowanie się do życia w środowisku miejskim (synurbizacja; Andrzejewski i in. 1978). Wiele gatunków ssaków, takich jak: dziki (*Sus scrofa*; Csókás i in. 2020), sarny (*Capreolus capreolus*; Jasińska i in. 2021), lisy (*Vulpes vulpes*; Jacko-

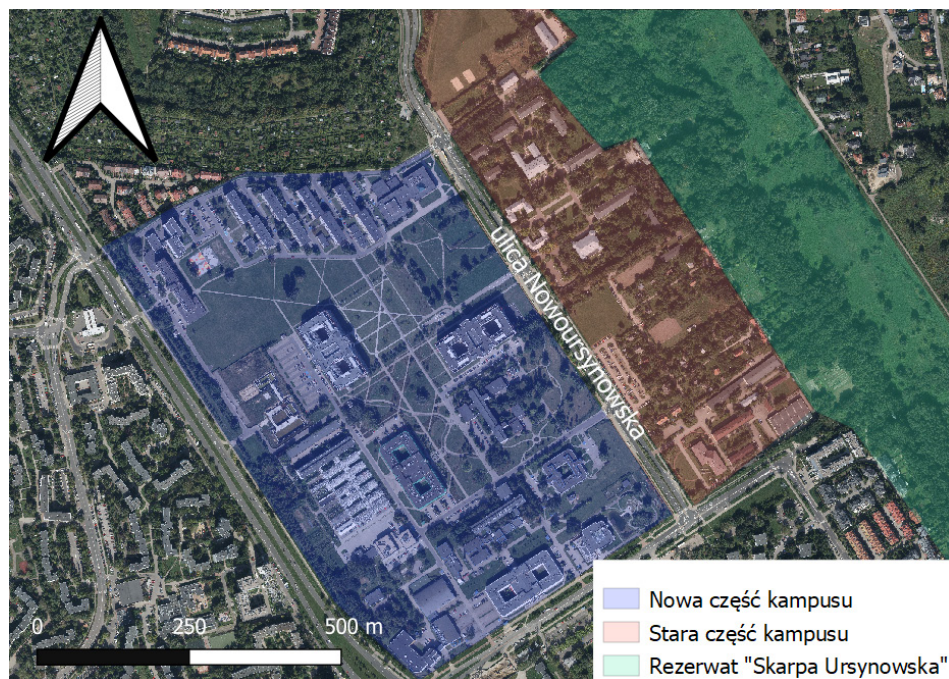
wiak i in. 2021) czy kuny (*Martes spp.*; Herr i in. 2010) wykorzystuje środowisko miejskie, w tym również tereny zabudowane, jako środowisko życia. Dzikie zwierzęta starają się unikać człowieka i mogą to robić na dwa sposoby: poprzez unikanie przestrzenne lub czasowe. Unikanie kontaktu z ludźmi w przestrzeni oznacza przebywanie w miejscach, które nie są przez ludzi intensywnie penetrowane. Z kolei unikanie człowieka w czasie oznacza aktywność w godzinach, w których aktywność ludzi jest ograniczona – w nocy (Rees i in. 2024). Aktywność dobową niektórych gatunków ssaków wykazuje pewien stopień elastyczności, przez co mogą dostosowywać godziny swojej aktywności tak, aby niwelować ryzyko spotkania z człowiekiem. Do takich gatunków należy lis rudy (Rees i in. 2024). Inne gatunki, jak na przykład sarna europejska, raczej unikają ludzi w przestrzeni ze względu na mniejszą elastyczność aktywności dobowej (Wevers i in. 2020).

W toku przystosowania do życia w środowisku miejskim niektóre zwierzęta nauczyły się czerpać korzyści z kontaktu z człowiekiem. Wykorzystują one tak czas i przestrzeń, by zwiększać częstotliwość takich kontaktów. Na przykład populacja wiewiórek (*Sciurus vulgaris*) w intensywnie uczęszczanym przez ludzi parku w Warszawie jest znacznie częściej aktywna w ciągu dnia niż populacja zamieszkująca niedostępny dla ludzi warszawski rezerwat. Dzieje się tak, ponieważ osoby odwiedzające park chętnie dokarmiają zwierzęta, dzięki czemu aktywność za dnia pozwala im korzystać z pokarmu pochodzenia antropogenicznego (Bieliniak i in. 2021).

Warszawa cechuje się dużym bogactwem dzikich gatunków w porównaniu z innymi dużymi miastami Europy. Z licznymi i dobrze rozplanowanymi terenami zielonymi oferuje kryjówki i korytarze ekologiczne dla dzikich zwierząt, w tym dla około czterdziestu gatunków ssaków (Luniak 2006). Jednym z takich korytarzy ekologicznych jest rezerwat krajobrazowy Skarpa Ursynowska (Wojtatowicz 2005), stanowiący część większego korytarza ekologicznego – Doliny Wisły (Snopek 2016). Z rezerwatem Skarpa Ursynowska graniczy kampus Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, przez co zwierzęta występujące w rezerwacie mogą wchodzić na teren kampusu Uczelni. Sekcja Teriologiczna Koła Naukowego Leśników postanowiła zbadać wpływ aktywności ludzi i psów na dzikie zwierzęta pojawiające się na terenie kampusu SGGW. Celem naszych badań było: (1) zinventaryzowanie składu gatunkowego ssaków na kampusie, (2) określenie aktywności dobowej rejestrowanych dzikich gatunków ssaków oraz (3) określenie wpływu ludzi i psów na aktywność dobową dzikich ssaków.

Teren badań

Badania przeprowadzone zostały na kampusie Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie (Rys. 1). Kampus położony jest w dzielnicy Ursynów w lewobrzeżnej części miasta stołecznego Warszawy, między aleją Jana Rodowicza „Anody” i rezerwatem przyrody Skarpa Ursynowska. Powierzchnia kampusu (ok. 77 ha) jest rozdzielona przez ulicę Nowoursynowską na dwie części – starszą i nowszą. Starsza część kampusu, która bezpośrednio graniczy z rezerwatem, zajmuje powierzchnię około 26,8 ha. Dominuje w niej krajobraz parkowy z licznymi zadrzewieniami i zakrzaczeniami, tworzącymi potencjalne kryjówki dla dzikich zwierząt. W nowszej części kampusu dominuje teren otwarty, porośnięty sporadycznie drzewami i zakrzaczeniami. Skutkuje to prawdopodob-



Rys. 1. Mapa przedstawiająca kampus SGGW i jego okolice wykonana przy pomocy programu QGIS na bazie ortofotomapy

nie mniejszą dostępnością potencjalnych kryjówek i uboższą bazą żerową dla zwierząt. Cały kampus jest intensywnie penetrowany przez ludzi i psy.

W zależności od roku badań badania prowadzono wyłącznie w jednej lub w obu częściach kampusu. W roku 2022 powierzchnia badawcza objęła starszą część kampusu SGGW, położoną pomiędzy ulicą Nowoursynowską a rezerwatem Skarpa Ursynowska. W roku 2023 badania prowadzono w obu częściach kampusu SGGW.

Metody badań i analizy danych

Badania prowadzone były przy użyciu fotopułapek w dwóch okresach: pierwszym – od 10.01 do 8.03.2022 roku (570 pułapkodni) oraz drugim od 4.02 do 30.04.2023 roku (840 pułapkodni). W roku 2022 rozmieszczono losowo dziesięć urządzeń wyłącznie w najstarszej części kampusu, natomiast w kolejnym roku wszystkie dziesięć fotopułapek rozmieszczono losowo na obu częściach kampusu, po pięć w każdej z dwóch części. Fotopułapki były zawieszane na drzewach (z wyjątkiem jednej zawieszanej na latarni) na wysokości około 20 cm nad ziemią. Wszystkie fotopułapki działały przez całą dobę, wykonując zdjęcia w seriach po 3 w reakcji na wykrycie ruchu. Karty pamięci i akumulatory

w fotopułapkach wymieniane były co 2 miesiące. Dla ułatwienia analizy danych w każdym roku fotopułapkom przypisano numery z przedziału 1-10.

Zarejestrowane w czasie badań zdjęcia były przeglądane przez członków Sekcji Teriologicznej Koła Naukowego Leśników SGGW. Jako jedną obserwację traktowano serię zdjęć osobnika jednego gatunku na przestrzeni 15 minut. Gdy jedno zdjęcie przedstawiało dwa osobniki, traktowano to jako dwie różne obserwacje. Rejestracje ludzi prowadzono wyłącznie w 2022 roku. Dla każdej obserwacji zapisywano: godzinę (z dokładnością do minuty) pojawienia się osobnika w kadrze i jego zniknięcia z kadru, datę, lokalizację (numer fotopułapki) i gatunek zarejestrowanego zwierzęcia.

Następnie do każdej obserwacji przypisano porę dnia (dzień/noc). W tym celu wyznaczono dni środkowe dla okresów 10.01-8.03 oraz 4.02-30.04, które przypadły kolejno trzeciego lutego 2022 roku i osiemnastego marca 2023 roku. Dla tych dni wyznaczono godzinę wschodu i zachodu słońca w Warszawie, na podstawie kalendarza internetowego <https://kalendarz.livecity.pl/> (dostęp: 09.03.2024). Następnie godziny wyznaczone dla obu dni zostały uśrednione i zaokrąglone do pełnej godziny. Dla wybranych gatunków, które były rejestrowane najczęściej (człowiek, pies, sarna, kot, lis, wiewiórka, zając) obliczono udział procentowy obserwacji dokonanych w ciągu dnia oraz w czasie nocy.

W celu sprawdzenia czy gatunki ssaków zarejestrowanych na kampusie SGGW w Warszawie wykazywały aktywność dzienną czy nocną, dla każdego gatunku porównano testem niezależności chi-kwadrat Pearsona rozkład empiryczny obserwacji zarejestrowanych w ciągu dnia i w ciągu nocy z rozkładem teoretycznym. Aby obliczyć czas teoretyczny, obliczono udział procentowy czasu trwania dnia i nocy średnio dla 3.02. i 18.03, a następnie liczbę obserwacji dla dnia i nocy w oparciu o liczbę całkowitą obserwacji.

Wyniki badań

Sumarycznie na kampusie odnotowano obecność 11 gatunków ssaków, oprócz człowieka, w tym dwóch gatunków udomowionych i dziewięciu gatunków dzikich. Łącznie uzyskano 2057 obserwacji zwierząt, w tym 968 w 2022 roku i 1089 w 2023 roku. Dodatkowo zarejestrowano 893 obserwacje ludzi (rejestracje ludzi pochodzą wyłącznie z 2022 roku). Zinwentaryzowane gatunki zwierząt to: najczęściej rejestrowany pies domowy (*Canis lupus familiaris*), kot domowy (*Felis catus*), sarna europejska (*Capreolus capreolus*), lis rudy (*Vulpes vulpes*), wiewiórka pospolita (*Sciurus vulgaris*), zając szarak (*Lepus europaeus*), kuna domowa (*Martes foina*), jeż (*Erinaceus spp.*), borsuk europejski (*Meles meles*) oraz jenot azjatycki (*Nyctereutes procyonoides*). Zarejestrowano też nieokreślony gatunek drobnego gryzonia.

Na podstawie danych uzyskanych z obserwacji przy pomocy fotopułapek w latach 2022-2023 określono aktywność dobową najbardziej licznych gatunków ssaków na kampusie SGGW. Obserwowane sarny, lisy, zające i koty prowadziły nocny tryb życia, a ludzie, psy i wiewiórki dzienny (Tabela 2). Szczyt aktywności saren przypadał na okres świtu i wczesnego poranka, zanim na kampusie zaczęły pojawiać się ludzie i psy (Rys. 2). Lis aktywny był głównie między północą a godziną czwartą w nocy (Rys. 3). Wiewiórki prowadziły dzienny tryb życia z wyraźnym szczytem aktywności około godziny czternastej (Rys. 4). Zające rejestrowano głównie nocą, szczególnie około godziny drugiej

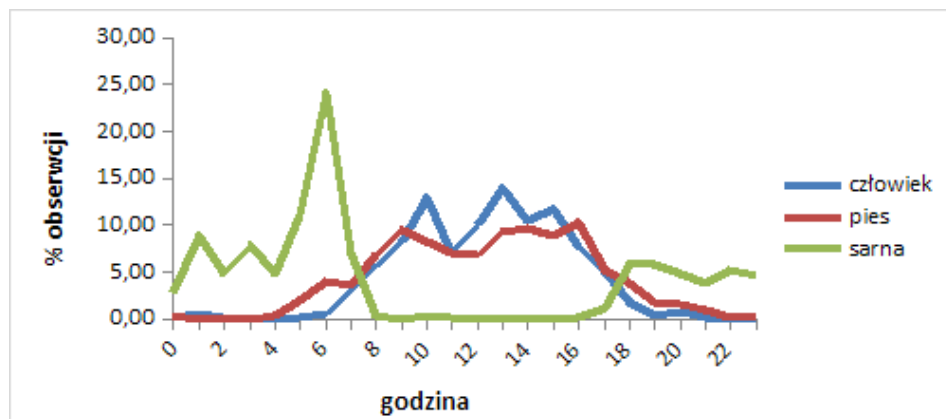
w nocy (Rys. 5). Ludzie i psy na kampusie zaczynały być aktywne około godziny dziewiętej i utrzymywały wysoką aktywność do zmierzchu. Po zmierzchu aktywność ludzi i psów szybko malała.

Tabela 1. Liczba obserwacji (n=2950) poszczególnych gatunków ssaków (włączając człowieka) wykonanych przy użyciu fotopułapek rozmieszczonych na kampusie SGGW, od stycznia do marca 2022 roku oraz od lutego do maja 2023 roku. Obserwacje ludzi na kampusie w roku 2023 nie były dokumentowane

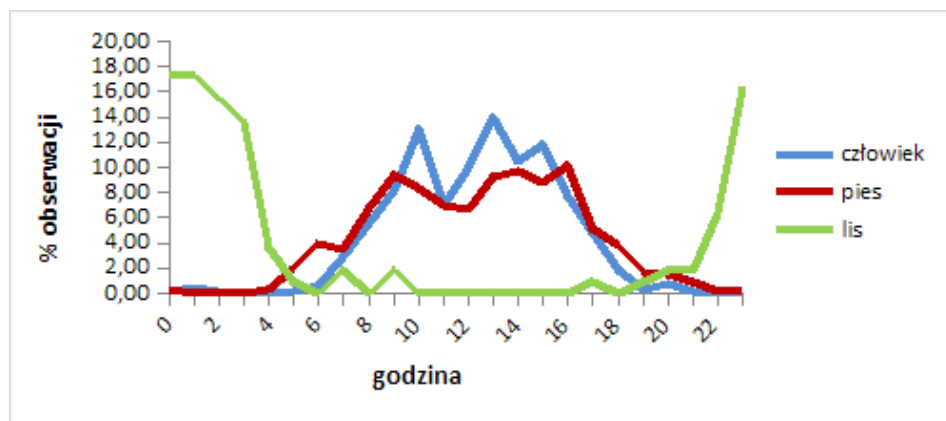
Gatunek	Liczba obserwacji		
	2022	2023	suma
człowiek rozumny (<i>Homo sapiens</i>)	893	—	893
pies domowy (<i>Canis lupus familiaris</i>)	289	841	1130
kot domowy (<i>Felis catus</i>)	25	89	114
sarna europejska (<i>Capreolus capreolus</i>)	579	35	614
lis pospolity (<i>Vulpes vulpes</i>)	36	77	113
wiewiórka (<i>Sciurus vulgaris</i>)	1	37	38
zając szarak (<i>Lepus europaeus</i>)	32	0	32
kuna domowa (<i>Martes foina</i>)	2	5	7
jeż (<i>Erinaceus spp.</i>)	0	4	4
borsuk europejski (<i>Mele mele</i>)	0	1	1
jenot azjatycki (<i>Nyctereutes procyonoides</i>)	1	0	1
nieoznaczony drobny gryzoń	3	0	3

Tabela 2. Udział obserwacji wybranych gatunków ssaków dokonanych w dzień i w nocy oraz wyniki testu chi-kwadrat Pearsona. Dla $p < 0,05$ aktywność gatunku jest typowo dzienna/nocna w stopniu statystycznie istotnym

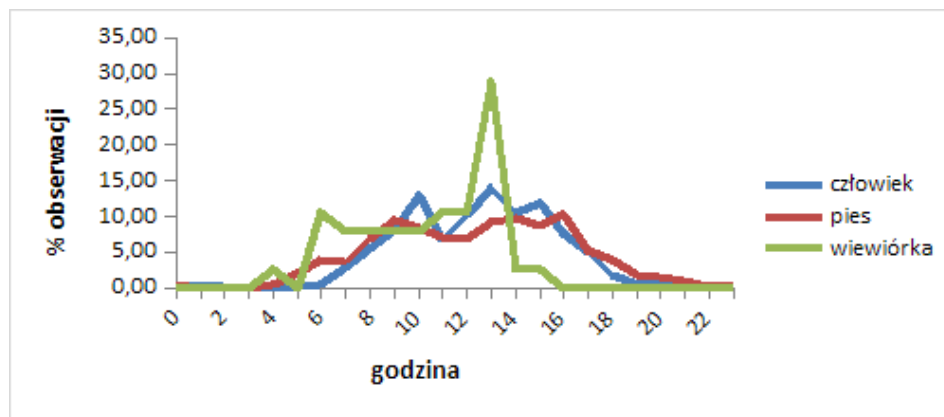
Gatunek	Udział obserwacji [%]		χ^2	df	p
	dzień	noc			
sarna europejska	31,1	68,9	4,19	1	0,04
kot domowy	7,1	92,9	37,66	1	<0,001
lis pospolity	4,8	95,8	45,59	1	<0,001
wiewiórka	97,4	2,6	67,33	1	<0,001
zając szarak	0	100	58,74	1	<0,001



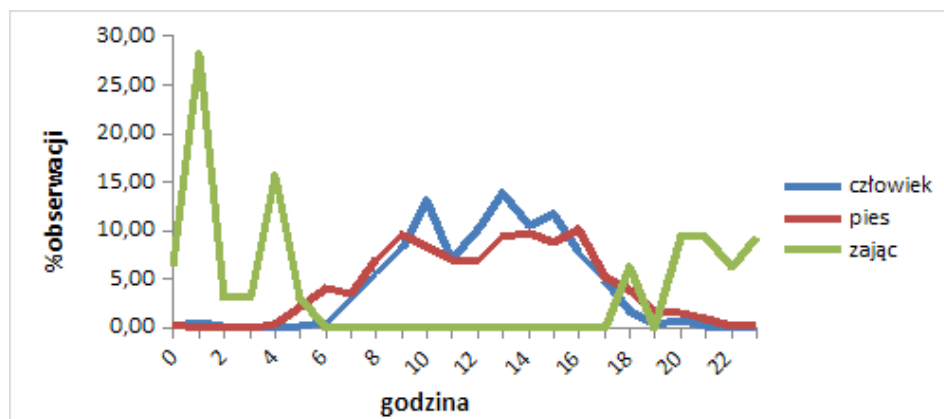
Rys. 2. Aktywność dobową sarny z podziałem na dzień i noc na kampusie SGGW wyrażona jako udział procentowy obserwacji ($n=614$) dokonanych o poszczególnych godzinach w zestawieniu z aktywnością dobową człowieka ($n=893$) i psa ($n=1130$). Jako wschód Słońca przyjęto godzinę 6:00, jako zachód godzinę 17:00



Rys. 3. Aktywność dobową lisa z podziałem na dzień i noc na kampusie SGGW wyrażona jako udział procentowy obserwacji ($n=113$) dokonanych o poszczególnych godzinach w zestawieniu z aktywnością dobową człowieka ($n=893$) i psa ($n=1130$). Jako wschód Słońca przyjęto godzinę 6:00, jako zachód godzinę 17:00



Rys. 4. Aktywność dobową wiewiórki z podziałem na dzień i noc na kampusie SGGW wyrażona jako udział procentowy obserwacji ($n=38$) dokonanych o poszczególnych godzinach w zestawieniu z aktywnością dobową człowieka ($n=893$) i psa ($n=1130$). Jako wschód Słońca przyjęto godzinę 6:00, jako zachód godzinę 17:00



Rys. 5. Aktywność dobową zająca z podziałem na dzień i noc na kampusie SGGW wyrażona jako udział procentowy obserwacji ($n=32$) dokonanych o poszczególnych godzinach w zestawieniu z aktywnością dobową człowieka ($n=893$) i psa ($n=1130$). Jako wschód Słońca przyjęto godzinę 6:00, jako zachód godzinę 17:00

Dyskusja

Wykazany skład gatunkowy teriofauny kampusu SGGW jest typowy dla parkowych przestrzeni miejskich (Turner i in. 2022, Holopainen i in. 2021). Liczne badania potwierdzają przenikanie do środowisk miejskich, w tym również w obrębie miasta Warszawy, takich gatunków jak: sarna europejska (Jasińska i in. 2021), lis rudy (Jackowiak i in. 2021), wiewiórka pospolita (Beliniak i in. 2021), zając szarak (Krauze-Gryz i in. 2020), kuna domowa (Kowal i in. 2017), jeż (Krauze-Gryz i in. 2020), borsuk europejski (Turner i in. 2022) czy jenot azjatycki (Holopainen i in. 2021). Występujące na kampusie dziko żyjące ssaki wykazywały aktywność typowo nocną lub dzienną. Najmniej wyraźna preferencja występowała w przypadku sarny, jednak może wynikać to z ograniczeń przyjętej metodyki. Szczytowa aktywność sarny występowała godzinę po wschodzie Słońca. Biorąc jednak pod uwagę, że godzinę wschodu Słońca przyjęto w zaokrągleniu do godziny dla średniej ze środkowego dnia każdego z okresów prowadzenia badań, w kolejnych badaniach należy przeprowadzić analizę dokładniejszą, z uwzględnieniem okresu zmierzchowego (świt i zmierzch). Jest to zgodne z wynikami innych badań dotyczących aktywności dobowej sarny w miastach, wskazujących na jej szczytową aktywność w okolicach wschodu i zachodu słońca (Jasińska i in. 2021, Plhal i in. 2021). Wyjątkowy jednak jest na tle innych badań prawie zupełny brak aktywności saren na kampusie SGGW pomiędzy godziną 9:00 i 17:00. Może on wynikać z intensywnej penetracji kampusu przez ludzi i psy. Najprawdopodobniej czas ten sarny spędzają w przylegającym do kampusu rezerwacie krajobrazowym Skarpa Ursynowska, gdzie ich obecność była stwierdzana w przeszłości (Snopek 2016). Lisy na kampusie są wyraźnie aktywne nocą, między godziną 22:00 a 4:00, gdy nie występuje presja ze strony ludzi i psów. Badania nad aktywnością dobową lisa rudego wskazują na jej wysoką elastyczność. Lisy dostosowują swoją aktywność do środowiska, w którym żyją (Rees i in. 2024). Osobniki żyjące w miastach znacznie rzadziej są aktywne za dnia w porównaniu z osobnikami żyjącymi z dala od siedzib ludzkich (Soccorsi i LaPointa 2023). Aktywność dobową lisa na kampusie wynika więc najprawdopodobniej z unikania konfrontacji z ludźmi i psami. Wiewiórka na kampusie SGGW przejawia aktywność typowo dzienną z jednym szczytem aktywności. Podobny wzorzec aktywności w sezonie zimowym obserwowano u wiewiórek żyjących na terenie Łazienek Królewskich w Warszawie (Bieliniak i in. 2021). Możliwe, że wynika to z dostępności pokarmu pochodzenia antropogenicznego w godzinach wysokiej aktywności ludzi. Typowo nocna aktywność zająca na kampusie odpowiada wzorcom typowym dla tego gatunku. Zarówno w środowisku miejskim, jak i naturalnym zające przejawiają aktywność typowo nocną (Holley 2001). Analizowane w obu latach okresy nie pozwoliły na określenie zmienności sezonowej aktywności zwierząt.

Wnioski

Skład gatunkowy teriofauny na kampusie SGGW jest typowy dla miast. Presja ze strony ludzi i psów może wpływać na aktywność dobową dzikich ssaków na kampusie SGGW, w szczególności sarny i lisa. Sarny w godzinach aktywności, które nakładają się

z aktywnością ludzi, mogą wykorzystywać jako schronienie przylegający do kampusu rezerwat krajobrazowy Skarpa Ursynowska.

Podziękowania

Dziękujemy członkom Sekcji Teriologicznej Koła Naukowego Leśników SGGW (w szczególności Marcie Bednarczyk i Wojciechowi Jabłonowskiemu) za pomoc w tworzeniu bazy danych, dr Karolinie Jasińskiej za pomoc merytoryczną i udostępnienie części fotopułapek, dr hab. Dagny Krauze-Gryz, prof. SGGW za udostępnienie części fotopułapek.

Bibliografia

- Andrzejewski R., Babińska-Werka J., Gliwicz J., Goszczyński J. 1978, *Synurbization processes in population of Apodemus agrarius. I. Characteristics of populations in an urbanization gradient*. Acta Theriologica, vol. 23 (20): 341-358.
- Beliniak A., Krauze-Gryz D., Jasińska K., Jankowska K., Gryz J. 2021, *Contrast in daily activity patterns of red squirrels inhabiting urban park and urban forest*. Hystrix, vol. 31 (2).
- Csókás A., Schally G., Szabó L., Csányi S., Kovács F., Heltai M. 2020, *Space use of wild boar (Sus Scrofa) in Budapest: are they resident or transient city dwellers?*. Biologia Futura, vol. 71(1-2): 39-51.
- Herr J., Schley L., Engel E., Roper T.J. 2010, *Den preferences and denning behaviour in urban stone martens (Martes foina)*. Mammal biology, vol. 75: 138-145.
- Holley A.J.F. 2001, *The daily activity period of the brown hare (Lepus europaeus)*. Zeitschrift für Säugetierkunde, vol. 66 (6): 357 – 364.
- Holopainen S., Väänänen V.M., Vehkaoja M., Fox A. D. 2021, *Do alien predators pose a particular risk to duck nests in Northern Europe? Results from an artificial nest experiment*. Biological Invasions, vol. 23: 3795–3807.
- Jackowiak M., Gryz J., Jasińska K., Brach M., Bolibok L., Kowal P., Krauze-Gryz D. 2021, *Colonization of Warsaw by the red fox Vulpes vulpes in the years 1976–2019*. Scientific Reports, vol. 11 (1), 13931.
- Jasińska K. D., Jackowiak M., Gryz J., Bijak S., Szyk K., Krauze-Gryz D. 2021, *Habitat-Related Differences in Winter Presence and Spring–Summer Activity of Roe Deer in Warsaw*. Forests, vol. 12 (8), 970.
- Kowal P., Jasińska K., Krauze-Gryz D. 2017, *Funkcjonowanie i rola sztucznego ekosystemu wodnego w edukacji przyrodniczo-leśnej na przykładzie Centrum Wodnego SGGW w Warszawie*. Studia i Materiały CEPL w Rogowie, vol. 19 (50/1): 261-268.
- Krauze-Gryz D., Gryz J., Wrotek N., Zosiczc M. 2020, *Occurrence of selected mammal species in the Pole Mokotowskie Park in Warsaw*. Prace i Studia Geograficzne, vol. 65 (1): 97 – 103.
- Li W., Hu K., Zeng Y., Xu R., Zhang P. 2019, *Camera trap survey on the diversity of mammals and birds in Shenzhen, Guangdong Province*. Acta Theriologica Sinica, vol. 39 (5): 565-574.

- Luniak M. 2006, *Bogactwo gatunkowe i liczebność fauny wielkiego miasta – przykład Warszawy*. KOSMOS Problemy nauk biologicznych, vol. 55(1): 45-52.
- Plhal R., Drimaj J., Homolka M., Mikulka O., Kamler J., Palencia Mayordomo P. 2021, *THE ROE DEER POPULATIONS UNDER THE HUMAN PRESSURE*. [w:] Public recreation and landscape protection – with sense hand in hand!. Wybór i opr. J. Fialová, Brno, s. 496-500.
- Rees M., Wintle B., Pascoe J., Le Pla M., Birnbaum E., Hradsky B. 2024, *Dynamic shifts in predator diel activity patterns across landscapes and threat levels*. Oikos 2024 (3).
- Sevgili H., Karatas A., Candan O. 2016, *Biodiversity in Urban environments of Ordu City and Nearby Areas: Mammals, Birds, Reptiles and Amphibians*. Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, vol. 44 (1): 47-53.
- Snopek A. 2016, *Problemy funkcjonowania rezerwatu przyrody na kampusie akademickim: przykład rezerwatu Skarpa Ursynowska (Warszawa) i Forêt de Dorigny (Écu-blens, Szwajcaria)*. Przegląd Przyrodniczy XXVII (4): 133-146.
- Soccorsi A.E., LaPoint S.D. 2023, *Assessing spatiotemporal patterns of mesocarnivores along an urban-to-rural gradient*. Journal of Wildlife Management, vol. 87 (7), e22474.
- Suzuki S. 2022, *Mammal Fauna Survey Using Camera Traps in Iryuda, Odawara City, Kanagawa Prefecture, Japan*. Bulletin of the Kanagawa Prefectural Museum, Natural Science, vol. 2022 (51): 81-88.
- Turner J., Freeman R., Carbone C. 2021, *Using citizen science to understand and map habitat suitability for a synurbic mammal in an urban landscape: the hedgehog *Erinaceus europaeus**. Mammal Review, vol. 52 (2): 291-303.
- Wevers J., Fattebert J., Casaer J., Artois T., Beenaerts N. 2020, *Trading fear for food in the Anthropocene: How ungulates cope with human disturbance in a multi-use, sub-urban ecosystem*. Science of The Total Environment, vol. 741(3), 140369.
- Wojtatowicz J., 2005, *Skarpa Ursynowska*, [w:] *Warszawska przyroda. Obszary i obiekty chronione*. Wybór i opr. J. Wojtatowicz, Warszawa, s. 57-60.



KLAUDIA KUBICKA

Studentka II roku chemii, studia I stopnia
Studenckie Koło Naukowe „Kalecyt”
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Second-year, chemistry student, first-cycle studies
“Kalecyt” Student Scientific Circle
Jan Kochanowski University in Kielce

Zawartość glinu w mokrych karmach dla psów i kotów

Aluminum content in wet food for dogs and cats

Abstract: Wet food is the main diet for dogs and cats due to its high water content and low calorie count. Unfortunately, it is not always a safe option for our pets. Wet food may contain a toxic element such as aluminum. This element has a negative impact on the health of animals, causing, among other things, disorders in the circulatory and nervous systems. Preliminary studies involved preparing eight samples of wet food for mineralization and determining their aluminum content using the ASA analytical technique. The results show the presence of aluminum in 62.5% of the tested samples, with an average content of 105.71 mg/kg.

Keywords: wet food, aluminum, dog, cat, mineralization, ASA

Wprowadzenie

Głównym pożywieniem psów i kotów jest mokra karma, która ze względu na dużą ilość wody i niską kaloryczność jest bardzo polecana przez weterynarzy. Mokra karma dla psów, według specjalistów, powinna zawierać około 75% wody, świeże mięso, oleje roślinne i rybne oraz owoce i warzywa. Jednak w składzie karmy należy unikać glutenu (zbóż) oraz soi. Kocia karma powinna zawierać natomiast około 70% mięsa wzbogaconego olejami, np. z łososia lub słonecznikowym, niewielkie ilości warzyw i owoców oraz witamin lub mikroelementów. Charakteryzuje się ona wyższą wilgotnością – około 80%. Mokre karmy dla psów i kotów są trudno rozróżnialne, ponieważ występują w postaci prostokątnych, małych kawałków w galarecie lub sosie. Mokre karmy są szczególnie polecane dla zwierząt posiadających problemy z użębieniem lub z piciem wystarczającej ilości wody.

Występowanie i znaczenie glinu w mokrych karmach dla psów i kotów

Glin występuje powszechnie zarówno w przyrodzie, jak i w naszym życiu: w ziarnach zbóż, ziołach, czy soli. Jednak jest on metalem potencjalnie toksycznym zarówno dla ludzi, jak i zwierząt. Również w mokrych karmach dla psów i kotów można zauważyć obecność danego pierwiastka. Dodatkowo glin jest często wykorzystywany w przemyśle. Skutkiem tego jest dostawanie się toksycznego pierwiastka zarówno drogą oddechową, jak i pokarmową do organizmów naszych zwierząt. Co więcej, wyższe stężenie potencjalnie toksycznych metali, w tym tzw. metali ciężkich, wykryto u psów żywiących się karmami komercyjnymi lub karmami komercyjnymi i jedzeniem domowym w porównaniu z psami żywiącymi się wyłącznie jedzeniem domowym (Mirowski 2013; 37). Niestety nie ma dostępnych źródeł tłumaczących, dlaczego glin występuje w mokrych karmach dla psów i kotów mimo swojego niebezpiecznego działania.

Wpływ glinu na zdrowie zwierząt domowych

Glin w porównaniu z innymi metalami wykazuje niewielką toksyczność w stosunku do ssaków. Mimo niewielkiej toksyczności ostrej działanie glinu na organizm, zwłaszcza przy długotrwałym narażeniu, prowadzi do wielu zaburzeń, między innymi we krwi, układzie pokarmowym i kostnym (Gromysz-Kałkowska, Szubartowska 1999; 231). W przypadku zatrucia glinem najbardziej narażone są nerki i wątroba. Są one odpowiedzialne za metabolizm szkodliwych substancji i usunięcie ich z organizmu. Z tego powodu podczas częstego spożywania szkodliwych ilości glinu mogą wystąpić stany zapalne, zwyrodnienia i martwica danych narządów. Również toksyczność glinu oddziałuje na układ kostny, prowadząc do rozmiękania lub zwiększonej łamliwości kości. Zaburza on ponadto wchłanianie żelaza z przewodu pokarmowego i dostępność niektórych metali i metaloidów (np. Zn, Ca, Fe, Se) oraz wpływa ujemnie na metabolizm witaminy D. Nadmierna kumulacja glinu w tkance mózgowej powoduje uszkodzenie neuronów oraz blokuje ważne enzymy ośrodkowego układu nerwowego (Barski, Spodniewska 2014; 104). Glin może również powodować zmiany behawioralne u zwierząt, takie jak: obniżona zdolność uczenia się oraz zapamiętywania wyuczonych odruchów bezwarunkowych (Gajda, Sołtysiak 2014).

Cel pracy

Ze względu na toksyczność glinu i możliwość jego występowania w mokrych karmach celem pracy było przeprowadzenie badania polegającego na oznaczaniu glinu za pomocą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA) w losowo wybranych 8 próbkach mokrych karm.

Badane próbki i metodyka badań

Tabela 1 przedstawia opis wykorzystanych w badaniu karm, które są łatwo dostępne i były wybierane losowo. Dodatkowo oznaczono z wykorzystaniem wagosuszarki (RADWAG, MAC 50/1) wilgotność badanych karm, a otrzymane wyniki również zamieszczono w Tabeli 1.

Tabela 1. Opis badanych próbek karm. Opracowanie własne.

L.p.	Typ mokrej karmy	Opis	Wilgotność [%]
1.	Dla dorosłych kotów	Przeznaczona dla dorosłych kotów, z dziczyzną i drobiem w sosie. Dbą o dobry wzrok, stawy i kości oraz odporność organizmu.	85,72%
2.	Dla dorosłych kotów	Przeznaczona dla dorosłych kotów, z łososiem w sosie.	79,27%
3.	Dla dorosłych kotów	Przeznaczona dla kotów powyżej 1 roku życia, z kurczakiem w sosie.	87,77%
4.	Dla dorosłych kotów	Przeznaczona dla dorosłych kotów, z kurczakiem i zieloną fasolą. Pomaga utrzymać silny układ odpornościowy, wspiera witalność, kości, mięśnie i stawy kota.	79,76%
5.	Dla dorosłych psów	Przeznaczona dla małych ras, z kurczakiem w galarecie. Wspomaga odporność, dba o mocne kości i witalność.	80,87%
6.	Dla dorosłych psów	Przeznaczona dla małych ras, z indykiem i marchewką oraz z jagnięciną i drobiem w sosie. Zawiera witaminy D3, E oraz cynk.	88,98%
7.	Dla dorosłych psów	Przeznaczona dla małych ras, z kurczakiem, cielęciną i dynią. Nie zawiera zbóż.	81,88%
8.	Dla dorosłych psów	Przeznaczona dla dorosłych psów, z kurczakiem, mieszką wołowiny i wątróbką. Zawiera witaminę E, zapewnia optymalne trawienie i nie zawiera sztucznych konserwantów oraz dodatków smakowych.	84,88%

Eksperyment wykonany w 4 etapach obejmował:

- I. Przygotowanie próbek mokrych karm do analizy.
- II. Mineralizację próbek za pomocą mineralizatora Multiwave 3000, Antor Paar.
- III. Oznaczenie zawartości glinu za pomocą atomowej spektroskopii absorpcyjnej.
- IV. Opracowanie i interpretacja wyników.

Przygotowanie próbek mokrych karm do analizy

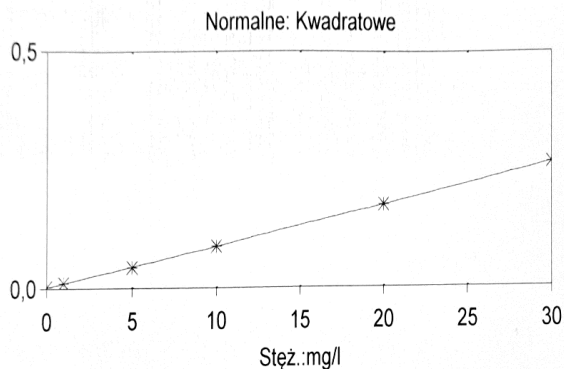
Pierwszym etapem przygotowania badanych próbek była homogenizacja poprzez ucieranie mokrej karmy w móżdżerku.



Rys. 1. Etapy przygotowania próbek: ucieranie w moździerzu, mineralizacja. Opracowanie własne – fot. Klaudia Kubicka

Mineralizacja próbek za pomocą mineralizatora Multiwave 3000, Antor Paar

Kolejnym etapem było odważenie każdej próbki (0,5000g) za pomocą wagi analitycznej z dokładnością 4 miejsc po przecinku. Następnie oprogramowanie mineralizatora wspomagane mikrofalami wskazało przepis, za pomocą którego do 8 próbek dodano: 4cm³ kwasu azotowego (V) stężonego i 2cm³ 30% H₂O₂. Dalej próbki poddano mineralizacji z zadanymi parametrami (Rys. 1), uprzednio wkładając je do naczyń teflonowych. Mineralizacja w takich warunkach pozwala zarówno na rozтворzenie badanych próbek, jak również przejście wszystkich form glinu do roztworu.



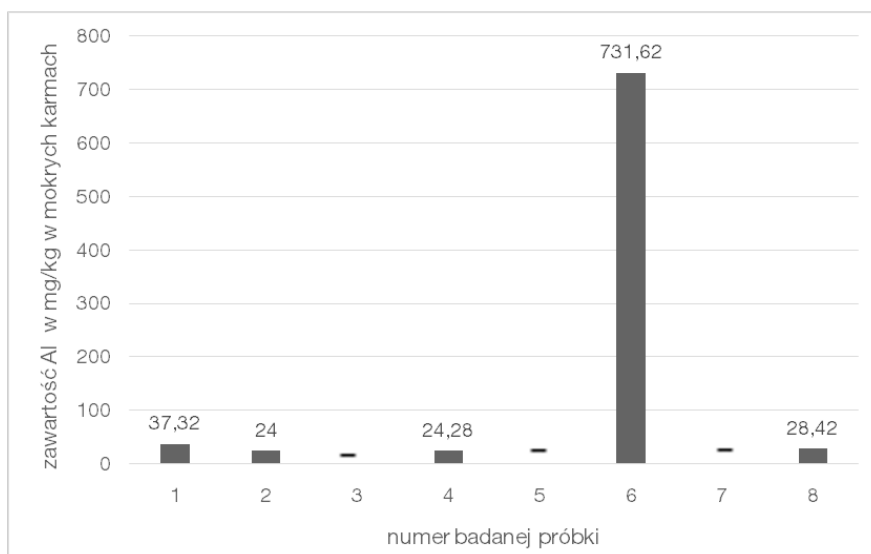
Rys. 2. Oznaczanie z wykorzystaniem ASA oraz krzywa wzorcowa. Opracowanie własne – fot. Klaudia Kubicka

Oznaczenie z wykorzystaniem techniki atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA)

ASA (Rys. 2) jest techniką analityczną służącą do oznaczania jakościowego i ilościowego pierwiastków w próbkach ciekłych. Pomiar opiera się na absorbancji określonej długość fali dla danego metalu. Przed wykonaniem pomiarów sporządzona była krzywa wzorcowa (Rys. 2) o stężeniach w przedziale 1-30mg/l.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań zostały naniesione na wykres (Rys. 3). W próbkach 3,5 i 7 wartość glinu była poniżej granicy oznaczalności i została oznaczona symbolem „-”.



Rys. 3. Zawartość glinu w mg/kg karmy w badanych próbkach. Opracowanie własne.

Ilość oznaczanego glinu mieściła się w przedziale od 24 do 731,62 mg/kg. Największa zawartość badanego pierwiastka występowała w próbce nr 6-731,62 mg/kg (karma dla dorosłych psów). Natomiast w próbce nr 2 (karma dla dorosłych kotów) wykryto najmniejszą oznaczoną ilość badanego pierwiastka, tj. 24 mg/kg. Średnia dla wszystkich próbek wynosiła 105,71 mg/kg.

Zakładając, że pies o masie 20 kg je dziennie około 850-1200 g mokrej karmy, a kot o masie 5 kg spożywa dziennie 300g mokrej karmy, to ich narażenie na glin dla wartości uśrednionych wynosiłoby 42,28 mg i 31,71 mg. LD50 (miara dawki śmiertelnej) dla psów i kotów wynosi 45 mg/kg masy ciała (Barski, Spodniewska;2014, 164). Zakładając, że glin w mokrych karmach ma 100% biodostępności, dla 20 kg psa LD50 wynosi 900 mg. Oznacza to, że pies ten musiałby zjeść jednorazowo 1,23 kg mokrej karmy z naj-

wyższą zawartością glinu i aż 8,51 kg ze średnią zawartością Al, aby dostarczyć do organizmu dawkę śmiertelną. Dla 5 kg kota LD50 wynosi 225 mg glinu. Aby dostarczyć taką ilość glinu kot musiałby zjeść 0,31kg mokrej karmy z najwyższą zawartością glinu lub 2,15 kg karmy ze średnią zawartością Al. Na obecną chwilę nie ma informacji o biodostępności i wchłanianości glinu z mokrych karm ze względu na niewielką ilość badań w danym temacie. Glin w karmach może występować z wielu powodów; jednak nie znamy tu dokładnej przyczyny. Konieczne jest przeprowadzenie kolejnych badań poruszających ten temat ze względu na bezpieczeństwo naszych pupili.

Wnioski

W większości mokrych karm występuje toksyczny metal – glin. Może on być odpowiedzialny za zaburzenia w układzie krwionośnym, nerwowym, kostnym i pokarmowym (K. Gromysz-Kalkowska, E. Szubartowska 1999; 231). Zaburza wchłanianie żelaza oraz innych metali i witamin. Może skutkować także łamliwością kości i zaburzeniami równowagi. Zwierzęta systematycznie narażone na glin mogą mieć zaburzone działanie ważnych enzymów w organizmie i zmiany behawioralne (M. Gajda, Z. Sołtysiak 2015; 508).

Z przeprowadzonych badań wynika, że w 75% mokrej karmy dla kotów i 50% mokrej karmy dla psów występuje glin. Z obliczeń wynika też, że dawanie odpowiedniej ilości karmy nie powinno stanowić zagrożenia. Prawdopodobnie zanieczyszczenia te mogą się wiązać z produkcją opakowań mokrych karm. Jednak aby uzyskać więcej wiedzy na ten temat należy przeprowadzić szczegółowe badania i na większą skalę.

Bibliografia

- Oficjalna strona internetowa Vet Expert <https://vetexpert.eu/mokra-i-sucha-karma-w-diecie-kota-na-czym-polega-mieszane-zywienie-kota> (dostęp: 15.12.2022)
- Oficjalna strona internetowa Vet Expert <https://vetexpert.eu/jak-karmic-psa-praktyczny-poradnik-dla-wszystkich-wlascicieli-psow> (dostęp 25.05.2022)
- „Glin - znaczenie ekologiczne i toksyczność dla zwierząt” K. Gromysz-Kalkowska, E. Szubartowska 1999; 231-233
- „Niepożądane metale ciężkie w diecie psów i kotów” A. Mirowski 2013; 37
- Oficjalna strona internetowa zoocial <https://zoocial.pl/pies/zdrowie/leczenie/zatrucie-metalami-ciężkimi-kiedy-mozna-je-podejrzewac/#źródła-metali-ciężkich> (dostęp 9.10.2023)
- „Toksykologia Weterynaryjna” D. Barski i A. Spodniewska 2014; 104,164
- Oficjalna strona internetowa Altium <https://www.perlan.com.pl/aparatura-analityczna/spektrometria-i-spektrofotometria/spektroskopia-atomowa/aas>
- „Wpływ doustnego podania glinu na poziom wskaźników hematologicznych i biochemicznych krwi oraz jego zawartość w wybranych strukturach ośrodkowego układu nerwowego psów” M. Gajda, Z. Sołtysiak 2015; 508



Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 2024, tom 33, część 2

Fascicles of Student Scientific Movement
the Jan Kochanowski University in Kielce, 2024, volume 33, part 2

KRZYSZTOF KYZIOŁ

Student I roku fizyki, studia II stopnia
Studenckie Koło Naukowe Astronomów „Kwazar”
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
First-year physics student, second-cycle studies
“Kwazar” Scientific Circle of Astronomers
Jan Kochanowski University in Kielce

Prawo rozpadu promieniotwórczego dla długich czasów

Law of Radioactive Decay for Long Times

Abstract: The article addresses the problem of analyzing decays of unstable states in quantum mechanics. The Sill distribution is introduced to describe this issue. It is shown, in particular, that the classical law of radioactive decay fails for long times.

Keywords: quantum mechanics, unstable quantum states, spectral function

Wstęp

Jednym z centralnych problemów w astronomii oraz astrofizyce jest wyznaczanie odległości do badanych obiektów oraz czasu od ich powstania. Metodologia realizacji tychże zadań na szeroką skalę ustabilizowała się stosunkowo niedawno. Co zaskakujące, głębsze poznanie struktur we Wszechświecie oraz zjawisk zachodzących w ich wnętrzu stało się możliwe dopiero wtedy, gdy zrozumiano mikroskopową naturę materii. Wielka rewolucja w nauce, która miała miejsce na przełomie XIX oraz XX wieku, zaowocowała odkryciem zjawiska promieniotwórczości oraz powstaniem pierwszych modeli atomu. Już w 1905 r. Ernest Rutherford zasugerował wykorzystanie metod radiometrycznych do oceny wieku Ziemi. Wraz z rozwojem technologii szacunki wieku naszej planety stawały się coraz dokładniejsze. Współcześnie, na podstawie oceny stosunku zawartości uranu do ołowiu w skałach, przyjmuje się, że wynosi on ok. 4,5 mld lat. Jakkolwiek zakres datowania izotopowego w astrofizyce jest dosyć ograniczony, pozwala on jednak na ocenę wieku mniejszych ciał niebieskich, jak meteoryty docierające do Ziemi. Miało ono również kluczowy wkład w oszacowanie czasu powstania Układu Słonecznego. Ustabilizowanie się mechaniki kwantowej w latach 20. oraz 30. XX wieku dostarczyło potężnych

narzędzi do analizy rozpadów niestabilnych układów, jakimi są niektóre izotopy. Okazuje się, że podejście klasyczne do tego problemu nie stanowi ścisłego opisu tychże zjawisk. Znaczące rozbieżności przewidywań kwantowych oraz klasycznych uwidaczniają się dla bardzo krótkich oraz bardzo długich czasów od momentu powstania niestabilnej cząstki.

Opis klasyczny

Prawo rozpadu promieniotwórczego w fizyce klasycznej ma podstawy czysto fenomenologiczne. Na jej gruncie przyjmuje się, że dany układ niestabilny został przygotowany w odległej przeszłości i nie ma żadnych podstaw, by wyróżnić konkretną chwilę czasu spośród pozostałych. Innymi słowy, prawdopodobieństwo rozpadu cząstki pozostaje stałe. Zatem ubytek dN cząstek z próbki o liczności N w czasie dt można zapisać przy pomocy następującego równania:

$$dN = -\lambda N dt, \quad (1)$$

gdzie λ - stała rozpadu determinująca jego szybkość.

Dzieląc obie strony równania (1) przez N , a następnie je całkując, uwzględniając przy tym warunek brzegowy (początkowa liczba cząstek w próbce wynosi N_0), otrzymujemy poniższy związek:

$$\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -\lambda t. \quad (2)$$

Równanie to można przekształcić do postaci, w której jawnie przedstawiono liczbę cząstek w próbce jako funkcję czasu t . Możliwe jest przy okazji zapisanie go w bardzo intuicyjnej postaci, wprowadzając charakterystyczną dla danego izotopu wielkość, zwaną czasem połowicznego rozpadu:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad (3)$$

gdzie czas połowicznego rozpadu $T_{1/2}$ jest opisany zależnością:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (4)$$

Równanie (3), szczególnie w ostatniej postaci, jest powszechnie znane. Można spotkać się z nim w licealnym kursie fizyki, głównie ze względu na jego prostotę oraz istotę przedstawianego problemu we współczesnym świecie. Mało kto zdaje sobie jednak sprawę, że podejście klasyczne nie stanowi ścisłego opisu rozpadów niestabilnych układów. Oparte jest na dość wątpliwych założeniach, a także w żadnym wypadku nie odpowiada na pytanie, dlaczego jedne izotopy są stabilne, a inne nie. Do tego celu potrzebna jest bardziej fundamentalna teoria, która pozwala na opis zjawisk w mikroświecie, jaką jest mechanika kwantowa. Jak się przekonamy, nie należy jednak lekceważyć otrzymanych do

tej pory rezultatów, gdyż w większości przypadków stanowią one wystarczające, niemalże doskonałe, przybliżenie rzeczywistych problemów.

Opis kwantowy

Centralnym obiektem w mechanice kwantowej jest funkcja falowa $\Psi(\mathbf{r}, t)$ determinująca stan danego układu. W ogólności można ją otrzymać poprzez jawne rozwiązanie równania Schrödingera z określonym uprzednio operatorem energii całkowitej (Hamiltonianem) H :

$$H|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle . \quad (5)$$

Analityczne rozważania tego rodzaju dla bardziej skomplikowanych układów mogą być niezwykle uciążliwe, a w wielu sytuacjach nawet niemożliwe w ścisłym ujęciu. Dlatego, aby nie utracić na ogólności przyjmijmy, że niestabilny układ kwantowy może być opisany w chwili początkowej wektorem falowym $|\psi(0)\rangle$. Szczególnie istotna jest dalsza ewolucja w czasie funkcji falowej, która, jak się okazuje, jednoznacznie zależy od postaci Hamiltonianu. Zakładając, że funkcja falowa jest nieskończenie wiele razy różniczkowalna względem czasu t , można rozwinąć ją w szereg Taylora wokół chwili początkowej (Griffiths i in. 2021) i otrzymać:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial t^n} \left[|\psi(t)\rangle \right]_{t=0} . \quad (6)$$

Następnie wprowadzając zależność operatorową:

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H \quad (7)$$

wynikającą bezpośrednio z równania Schrödingera, równanie (6) można sprowadzić do postaci:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H \right)^n |\psi(t)\rangle = \exp \left(-i \frac{H}{\hbar} t \right) |\psi(t)\rangle . \quad (8)$$

Absolutnie kluczowym zadaniem jest określenie prawdopodobieństwa „przeżycia” stanu kwantowego w funkcji czasu. W tym celu wprowadźmy najpierw amplitudę przeżycia stanu kwantowego $A(t)$ zdefiniowaną w następujący sposób (Fonda i in. 1978):

$$A(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \exp \left(-i \frac{H}{\hbar} t \right) | \psi(0) \rangle . \quad (9)$$

Z kolei prawdopodobieństwo przeżycia stanu kwantowego $P(t)$ można wyznaczyć, korzystając z relacji:

$$P(t) = A^*(t)A(t) = |A(t)|^2 . \quad (10)$$

Powyższe zależności mają charakter aksjomatów teorii, lecz są one typowe dla formalizmu mechaniki kwantowej. Proces rozpadu nie jest deterministyczny. Można jedynie opisać jego statystyczny charakter. W dalszym ciągu może wydawać się, że bez wyznaczenia analitycznej postaci funkcji falowej nie jest możliwe ściśle rozwiązanie problemu, co oczywiście jest prawdą, lecz wiele istotnych własności można zaobserwować bez zagłębiania się w detale charakterystyczne dla konkretnej sytuacji. W tym celu założymy jedynie istnienie funkcji własnych operatora Hamiltona, a żeby nie utracić na ogólności rozważań, przyjmijmy, że istnieje również obserwabla, reprezentowana przez operator α , komutująca z H . Warunek ten można zapisać w prosty sposób, uwzględniając fakt, że komutujące obserwabla współdzielą funkcje własne:

$$\begin{cases} H |E, a\rangle = E |E, a\rangle \\ \alpha |E, a\rangle = a |E, a\rangle , \end{cases} \quad (11)$$

gdzie E oraz a oznaczają wartości własne odpowiednich operatorów.

Wykorzystując zupełność zbioru funkcji własnych, początkową funkcję falową można zapisać przy pomocy całki po wszystkich możliwych wartościach energii oraz danej obserwabli α :

$$|\psi(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE da \varrho(E, a) |E, a\rangle , \quad (12)$$

gdzie $\varrho(E, a)$ ma interpretację funkcji gęstości prawdopodobieństwa takiej, że w wyniku pomiaru otrzymano wartości E energii oraz a obserwabli α . Musi być ona zatem unormowana do jedności. Warunek ten z fizycznego punktu widzenia sprowadza się jednak do normalizacji funkcji falowej. Ponadto jej wartości możemy w prosty sposób wyznaczyć, gdy znany jest zbiór funkcji własnych oraz początkowa funkcja falowa, wykorzystując tzw. sztuczkę Fouriera (Griffiths i in. 2021), która opiera swą zasadę działania na relacji ortonormalności zbioru funkcji własnych w przypadku widma ciągłego:

$$\begin{aligned} \langle E, a | \psi(0) \rangle &= \langle E, a | \left(\int \int dE' da' \varrho(E', a') |E', a'\rangle \right) = \\ &= \int \int dE' da' \varrho(E', a') \langle E, a | E', a' \rangle = \\ &= \int \int dE' da' \varrho(E', a') \delta(E' - E) \delta(a' - a) = \varrho(E, a) . \end{aligned} \quad (13)$$

W analogiczny sposób można postąpić przy wyznaczaniu amplitudy przeżycia stanu kwantowego:

$$\begin{aligned}
A(t) &= \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \exp \left(-i \frac{H}{\hbar} t \right) \left(\iint dE da \varrho(E, a) |E, a\rangle \right) = \\
&= \iint dE da \varrho(E, a) \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right) \langle \psi(0) | E, a \rangle = \\
&= \iint dE da \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right) |\langle \psi(0) | E, a \rangle|^2 = \\
&= \int dE \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right) \left(\int da |\langle \psi(0) | E, a \rangle|^2 \right).
\end{aligned} \tag{14}$$

Wewnętrzne wyrażenie po wycalkowaniu po zmiennej a staje się zależne tylko i wyłącznie od energii E , zatem amplitudę przeżycia stanu kwantowego można ostatecznie zapisać w formie:

$$A(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dE d_S(E) \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right). \tag{15}$$

Zatem amplituda przeżycia stanu kwantowego wyrażona jest poprzez transformatę Fouriera rozkładu energetycznego $dS(E)$, określanego również mianem funkcji spektralnej.

Powyższe rozważania w żaden sposób nie przybliżają nas do poznania analitycznej postaci funkcji $dS(E)$. W rzeczy samej, problem ten w ogólności pozostaje dość skomplikowany. Ponadto, z przyczyn fizycznych należy wprowadzić próg energetyczny, poniżej którego funkcja spektralna znika. Wynika to z faktu, że energia niestabilnego stanu kwantowego nie może być dowolnie mała – musi być bowiem większa od mas sumy spoczynkowych produktów rozpadu.

Rozkład Sill

W literaturze naukowej pojawia się funkcja spektralna, która w naturalny sposób, w wyniku pewnych arbitralnych założeń, wprowadza niezbędny próg energetyczny. Jej postać prezentuje się następująco (Giacosa, Okopińska i in. 2021; Giacosa i Shastry 2023):

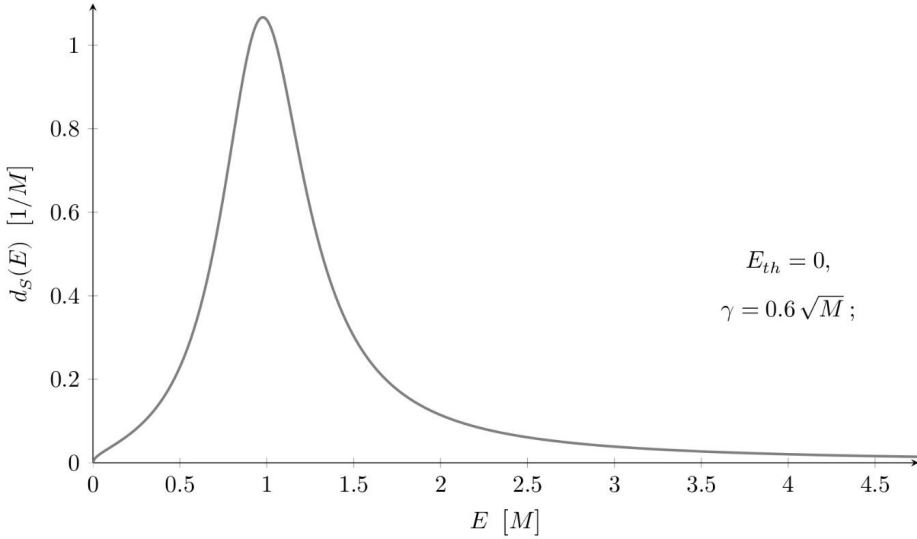
$$d_S(E) = \frac{\gamma \sqrt{E - E_{th}}}{2\pi} \frac{1}{(E - M)^2 + \left(\frac{\gamma \sqrt{E - E_{th}}}{2} \right)^2}, \tag{16}$$

gdzie M oznacza maksimum rozkładu energii, E_{th} progową energię rozkładu, a γ jest parametrem definiującym jego szerokość.

Można pokazać, że funkcja dana równaniem (16) jest prawidłowo znormalizowana dla wszystkich wartości odpowiednich parametrów, co jest absolutnie konieczne z fizycznego punktu widzenia. W szczególności, gdy $M > E_{\pi} + \frac{\gamma^2}{16}$, opierając się na metodach analizy zespolonej, otrzymujemy:

$$\int_{E_{th}}^{\infty} dE d_S(E) = \text{Im} \left[\frac{\sqrt{M - E_{th} - \frac{\gamma^2}{16}} - \frac{i\gamma}{4}}{-i\sqrt{M - E_{th} - \frac{\gamma^2}{16}}} \right] = 1. \quad (17)$$

Przykładowy wykres funkcji opisanej równaniem (16) dla zadanych parametrów, o wartościach podanych na rysunku, został przedstawiony na Rys. 1.



Rys. 1. Wykres rozkładu Sill

Przybliżenie dla długich czasów

Chcąc wyznaczyć przebieg funkcji prawdopodobieństwa przeżycia stanu kwantowego $P(t)$, równanie (10), dla długich czasów najpierw należy w tym przypadku dokładnie przeanalizować amplitudę przeżycia stanu kwantowego $A(t)$. Skorzystamy z metody typowej dla transformat Fouriera tego rodzaju opartej na twierdzeniach analizy zespolonej, polegającej na odpowiednim doborze konturu całkowania (Fonda i in. 1978). Dla naszego przypadku został on odwzorowany na Rys. 2 liniami oznaczonymi $C1$, $C2$ i IR .

Kontur całkowania obejmuje jeden punkt osobliwy z_{pole} , oznaczony krzyżykiem na Rysunku 2, określony zależnością:

$$z_{pole} = -\frac{\gamma^2}{8} + M - \frac{i\gamma}{2} \sqrt{M - E_{th} - \frac{\gamma^2}{16}}. \quad (18)$$

Amplitudę przeżycia stanu kwantowego, uogólniając funkcję spektralną na wartości zespolone, można wyrazić w alternatywny sposób, wykorzystując uproszczoną notację (Arfken i in. 2005):

$$A(t) = \int_{C_1} = \oint d_S(z) e^{-izt} dz - \int_{C_2} - \int_{\Gamma_R}. \quad (19)$$

Łatwo pokazać, że całka po konturze Γ_R wynosi 0, a całka po krzywej zamkniętej daje się obliczyć na podstawie powszechnie znanego w analizie zespolonej twierdzenia o residuach (Arfken i in. 2005):

$$\begin{aligned} \oint d_S(z) e^{-izt} dz &= -2\pi i \operatorname{Res} [d_S(z) e^{-izt}, z_{pole}] = \\ &= \left(1 - \frac{i\gamma}{4\sqrt{M - E_{th} - \frac{\gamma^2}{16}}}\right) \exp\left[-i\left(M - \frac{\gamma^2}{8}\right)t\right] \exp\left[-\frac{\gamma}{2}\sqrt{M - E_{th} - \frac{\gamma^2}{16}}t\right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Kluczową rolę w całym procesie odgrywa całka po konturze C_2 , gdyż dla długich czasów to ona będzie decydować w dużej mierze o wartości $A(t)$. Dla tego fragmentu konturu optymalne jest podstawienie $z = E_{th} + ik$. Wówczas:

$$\int_{C_2} = e^{iE_{th}t} \int_{-\infty}^0 dk \frac{i\gamma\sqrt{ik}}{2\pi} \frac{1}{(E_{th} + ik - M)^2 + \frac{1}{4}(\gamma\sqrt{ik})^2} e^{kt}. \quad (21)$$

W granicy, po kilku przekształceniach algebraicznych powyższą całkę można przybliżyć następującą formułą:

$$\int_{C_2} \approx e^{-iE_{th}t} e^{i\frac{5\pi}{4}} \frac{\gamma}{4\sqrt{\pi}(M - E_{th})^2} t^{-\frac{3}{2}}. \quad (22)$$

Z powyższej równości wynika, że w tym reżimie otrzymujemy funkcję prawdopodobieństwa przejścia stanu kwantowego w postaci:

$$P(t) \approx \frac{\gamma^2}{16\pi(M - E_{th})^4} t^{-3}, \quad (23)$$

ponieważ wkład całki po konturze zamkniętym jest zaniedbywalny.

Otrzymane powyżej rezultaty stanowią w zasadzie o istocie niniejszej pracy. Pokazano, że dla długich czasów t eksponencjalny przebieg krzywej prawdopodobieństwa przejścia stanu kwantowego załamuje się. Sama funkcja $P(t)$ zachowuje się w tym obszarze jak funkcja potęgowa.

Obliczenia numeryczne

Obliczenia analityczne przebiegu funkcji $P(t)$ okazują się dosyć skomplikowane, mimo że postać samej funkcji spektralnej jest relatywnie prosta. Zawsze jednak można oprzeć się na obliczeniach numerycznych, które pozwalają na wykreślenie krzywych dla zadanych parametrów w pełnym zakresie czasu. Na poniższym wykresie (Rys. 3) przed-

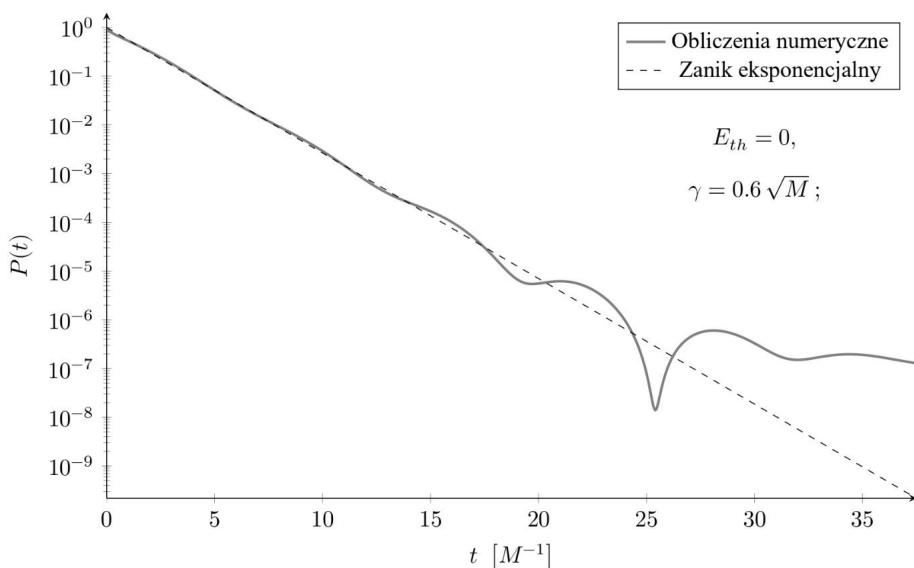
stawiono krzywą w skali logarytmicznej, uwydatniając jej eksponencjalny charakter dla krótkich i pośrednich czasów.

Warto zauważyć, że dla długich czasów ($t > 15M^{-1}$) rozbieżności pomiędzy przewidywaniami teorii klasycznej i kwantowej wynoszą kilka rzędów wielkości. Potwierdzenie prognozowanego przebiegu $P(t)$ dla długich czasów odnajdziemy na Rys. 4.

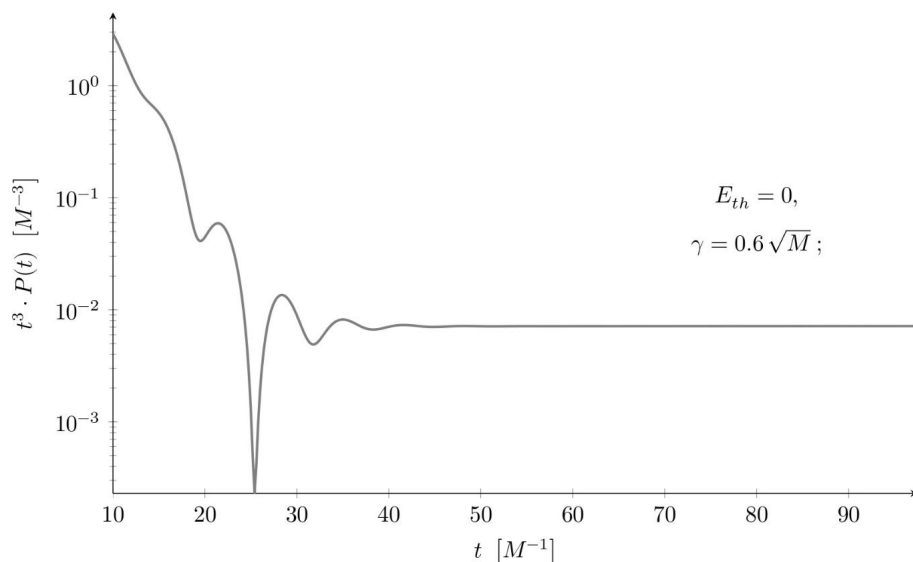
Podsumowanie

Dla długich czasów prawdopodobieństwo przeżycia stanu kwantowego zachowuje się jak funkcja potęgowa. Jest to ogólną cechą funkcji spektralnych z progiem energetycznym (Wyrzykowski 2018). Wynik ten odnajduje potwierdzenie w licznych eksperymentach (Crespi i in. 2019; Wilkinson i in. 1997). W konkretnym przypadku rozkładu Sill krzywa ta zachowuje się jak t^{-3} .

Klasyczne prawo rozpadu promieniotwórczego stanowi niemalże doskonale przybliżenie opisu kwantowego dla pośrednich czasów ($t < 15M^{-1}$). Dlatego w większości aspektów życia codziennego to właśnie ono odnajduje szerokie zastosowanie. Należy jednak pamiętać, że nie oddaje w ścisły sposób otaczającej nas rzeczywistości. Obserwuje się doświadczalnie znaczące odchylenia od eksponencjalnego przebiegu $P(t)$ zarówno dla bardzo krótkich (Fischer i in. 2001), jak i dla długich czasów (Rothe i in. 2006).



Rys. 3. Prawdopodobieństwo przeżycia stanu kwantowego dla rozkładu Sill w porównaniu do eksponencjalnego zaniku



Rys. 4. Numeryczne potwierdzenie potęgowego charakteru krzywej prawdopodobieństwa przejścia stanu kwantowego

W tym ostatnim przypadku znaczące rozbieżności pomiędzy przewidywaniami teorii klasycznej i kwantowej pojawiają się dopiero dla czasów przekraczających kilkunastokrotnie okres połowicznego rozpadu $T_{1/2}$. W szczególności okres połowicznego rozpadu ^{235}U do ^{207}Pb wynosi ok. 700 mln lat, a w przypadku rozpadu ^{238}U do ^{206}Pb ok. 4,5 mld lat. Okazuje się zatem, że dla standardowych metod stosowanych w astronomii teoria klasyczna jest wystarczająca do poprawnego oszacowania wieku konkretnych ciał niebieskich, mimo że nie opisuje rzeczywistości w ścisły sposób.

Bibliografia

- Arfken, G. i H. Weber (2005). *Mathematical methods for physicists*. Elsevier Academic Press.
- Crespi, A. i in. (2019). „Experimental Investigation of Quantum Decay at Short, Intermediate, and Long Times via Integrated Photonics”. *Phys. Rev. Lett.* 122 (13), s. 130401.
- Fischer, M. C., B. Gutiérrez-Medina i M. G. Raizen (2001). „Observation of the Quantum Zeno and Anti-Zeno Effects in an Unstable System”. *Phys. Rev. Lett.* 87 (4), s. 040402.
- Fonda, L., G.C. Ghirardi i A. Rimini (1978). „Decay theory of unstable quantum states”. *Rep. Prog. Phys.* 41, s. 587–631.
- Giacosa, F., A. Okopińska i V. Shastry (2021). „A simple alternative to the relativistic Breit–Wigner distribution”. *Eur. Phys. J. A* 57.12, s. 336.
- Giacosa, F. i V. Shastry (2023). „Sill distribution: genesis and salient features”.

- Griffiths, D. i D. Schroeter (2021). *Wstęp do mechaniki kwantowej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Rothe, C., S. I. Hintschich i A. P. Monkman (2006). „Violation of the Exponential-Decay Law at Long Times”. *Phys. Rev. Lett.* 96.16, s. 163601.
- Wilkinson, S.R. i in. (1997). „Experimental evidence for non-exponential decay in quantum tunnelling”. *Nature* 387.6633, s. 575–577.
- Wyrzykowski, A. (2018). „Analysis of the Breakdown of Exponential Decays of Resonances”. *Acta Phys. Polon. B* 51.



Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 2024, tom 33, część 2

Fascicles of Student Scientific Movement
the Jan Kochanowski University in Kielce, 2024, volume 33, part 2

NATALIA LOREK

Studentka I roku biotechnologii, studia I stopnia
Koło Naukowe Leśników
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
First-year biotechnology student, first-cycle studies
Scientific Circle of Foresters
Warsaw University of Life Sciences

Wpływ odsłonięcia drzew na przyrosty radialne jodły pospolitej (*Abies alba Mill.*)

The Impact of Tree Canopy Opening on the Radial Growth of Common Fir
(*Abies alba Mill.*)

Abstract: Common fir (*Abies alba Mill.*) – the subject of the presented work – is a typical tree of a moderately cool and humid climate. The study attempts to determine the impact of strong stand thinning on the radial growth of common fir by comparing the width of annual rings of this species growing in a dense stand and in an area with lower density. The research area selected was located opposite the Lubiaszów Nature Reserve in the southeastern part of the Łódź Voivodeship on the Piotrków Plain. The material for the analysis consisted of cores taken with a Pressler borer from trees growing in both parts of the research area. The annual ring widths were measured on the cores and analyzed using descriptive statistics. Both individual tree sequences from both sites and real chronologies based on them were compared. The study allows concluding that stand thinning does not have a significant impact on annual ring growth under favorable weather conditions, while unfavorable conditions result in significantly lower growth in trees in less dense areas, which may lead to their decline in the long term.

Keywords: common fir (*Abies alba Mill.*), Piotrków Forest District, Piotrków Plain, growth trends.

Wprowadzenie

Jodła pospolita (*Abies alba Mill.*) – będąca obiektem niniejszej pracy – jest najpowszechniej występującym gatunkiem jodły na terenie Europy. Jest typowym drzewem klimatu umiarkowanie chłodnego i wilgotnego. Występuje głównie w regionach górskich,

takich jak Alpy, Karpaty, Pireneje i Apeniny. Gatunek ten osiąga w Polsce swoją północną granicę zasięgu, biegnącą wzdłuż północnego krańca Niziny Śląskiej, północnej krawędzi Pasa Wyżyn Środkowych i przecinającą Nizinę Mazowiecko-Podlaską, jednak jej występowanie w tych granicach nie jest równomierne (Bernadzki 1983). Jodła pospolita w korzystnych warunkach osiąga wiek 500-600 lat oraz wysokość nawet do 60 metrów, co sprawia, że jest jednym z najwyższych drzew na obszarze Europy. Pierśnica tego gatunku waha się od 150 do 200 cm u dorosłych osobników (Jaworski 1995; Leśny Bank Genów Kostrzyca).

Jodła pospolita jest wrażliwa na mróz, a jej wymagania termiczne warunkują górną granicę występowania tego gatunku, gdyż potrzebuje ona trzymiesięcznego, bezmroźnego okresu wegetacyjnego. Temperatura lutego, wynosząca 4 stopnie Celsjusza, jest jednym z wielu czynników warunkujących północno-wschodnią granicę jej występowania (Sucheck i 1935 a i b; Jaworski 1995).

Gwałtowne spadki temperatury są dla jodły bardzo szkodliwe, co zaobserwowano w zimach 1928/29 i 1940/41, uniknęła jednak dużych szkód na obszarach charakteryzujących się dużą wilgotnością. Można zatem wnioskować, iż gatunek ten na obszarach o dużej wilgotności dobrze znosi niską temperaturę (Jaworski, Zarzycki 1983; Paluch 2006).

Jodła rośnie głównie na zboczach górskich, w lasach mieszanych oraz na terenach o nieco wilgotniejszym klimacie. Preferuje gleby bogate w składniki mineralne, o odczynie kwaśnym, jak i zbliżonym do obojętnego. Na głębokich, niezbyt mokrych glebach jodła jest odporna na wiatry, ponieważ tworzy silny korzeń palowy, który stabilizuje ją w podłożu. Dodatkowo głęboki system korzeniowy powoduje, że nie jest bardzo wrażliwa na suszę (Jaworski 1995). Ponadto gatunek ten ma zdolność do łączenia systemu korzeniowego z sąsiadującymi osobnikami, co zwiększa powierzchnię wchłaniania wody, a w przypadku obumarcia osobnika, sąsiadujące drzewa mogą przejąć jego system korzeniowy.

Jodła pospolita jest bardzo wrażliwa na zanieczyszczenia przemysłowe, przede wszystkim na działanie SO_2 i HF, średnio wrażliwa na działanie tlenków azotu oraz wrażliwa na O_3 . Drzewa należące do tego gatunku intensywnie reagują także na obecność w glebie metali ciężkich; wśród gatunków iglastych *Abies alba* Mill. okazała się najbardziej wrażliwa na obecność pyłów ołowiowo-miedziowych (Greszta 1983a i b; Jaworski 1995).

Drewno jodły charakteryzuje się brakiem kanałów żywicznych, dzięki czemu dobrze nadaje się do przerobu chemicznego. Używane jest również do produkcji mebli, podłóg i innych wyrobów drewnianych. W perspektywie obserwowanej zmiany klimatu jest gatunkiem, którego znaczenie wzrośnie zarówno pod względem gospodarczym, jak i ekologicznym (Wdowiak 2017).

Abies alba Mill. wśród polskich drzew należy do gatunków najbardziej cieniowytrzymałych, co oznacza, że może przetrwać bez bezpośredniego dostępu do światła nawet kilkadziesiąt lat. Najczęściej rośnie w silnie zwartych drzewostanach o złożonej strukturze przestrzennej, jednak można ją również spotkać rosnącą samodzielnie na otwartej przestrzeni (Jaworski 1995).

Wzrost w zwartym drzewostanie ma wiele zalet: powoduje ograniczenie wyparowania wody z gleby oraz zmniejsza podatność na uszkodzenia od wiatrów. Gęste drzewostany pomagają zatrzymać erozję gleby poprzez utrzymanie ściółki i korzeni w ziemi. Nato-

miast wzrost na otwartej przestrzeni zapewnia dostęp do pełnego nasłonecznienia. Drzewa mają łatwy dostęp do naturalnego światła słonecznego bez konkurencji, co sprzyja ich zdrowemu wzrostowi i wydajnej fotosyntezie. Większa przestrzeń do rozrostu pozwala im także rosnąć w pełni swojego potencjału. Rozwój poza drzewostanem może zmniejszyć ryzyko wystąpienia chorób i ataków szkodników, które mogą być przenoszone przez inne rośliny.

W literaturze można znaleźć wiele informacji na temat wzrostu drzew zarówno w zwartym drzewostanie, jak i na otwartej przestrzeni. Jaworski i Zarzycki (1983) podkreślają, że jodła niezagrożona od mrozu przyrasta bardzo dobrze na powierzchni otwartej, wykształcając silną strzałkę i gęstą koronę. Dodają jednak, że odnowienie na powierzchni otwartej lub pod krótkotrwałą osłoną, sprzyjające szybkiemu wzrostowi w młodym wieku, wywiera negatywny wpływ na żywotność dojrzewających lub dojrzałych jodeł. Trudno jednak znaleźć udokumentowane obserwacje na temat wzrostu drzew pozostałych po znacznym przerzedzeniu drzewostanu, tzn. po gwałtownej zmianie warunków wzrostu z pełnego zwarcia do przestrzeni o małym zagęszczeniu. Takie sytuacje mogą być efektem gospodarki leśnej, obejmującej pozostawienie części drzew na powierzchni w trakcie prac zrębowych w celu uzyskania odnowienia naturalnego. Gwałtowne odsłonięcie drzew może nastąpić również pod wpływem czynników naturalnych, np. pożarów lasu, gradacji owadów, a także działania wiatru i śniegu o charakterze kłęskowym.

Do niniejszej pracy wybrano teren znajdujący się naprzeciwko Rezerwatu Przyrody Lubiaszów, położonym na terenie gmin Sulejów i Wolbórz, w powiecie piotrkowskim, w województwie łódzkim. Obszar ten znajduje się na Równinie Piotrkowskiej, czyli krainie geograficznej znajdującej się w południowej części Nizin Środkowopolskich, w makroregionie Wzniesień Południowomazowieckich, blisko Piotrkowa Trybunalskiego. Obszar ten ograniczony jest od północnego zachodu Wzgórzami Łódzkimi oraz Wysoczyzną Bełchatowską na zachodzie, a od wschodu doliną rzeki Pilicy. Na wschodzie graniczy z Wzgórzami Opoczyńskimi, które biegną wzdłuż doliny Pilicy, natomiast granicę południową stanowią Wzgórza Radomszczańskie. Te naturalne elementy geograficzne wyznaczają granicę pomiędzy prowincją Nizy Środkowoeuropejskiego a Wyżynami Polski (Majchrowska A., Papińska E. 2021).

Powierzchnia mezoregionu podnosi się amfiteatralnie od doliny rzeki Pilicy w kierunku północnym, zachodnim i południowym, gdzie wysokość wynosi od 140 do 220 m n.p.m. Jest to równina moreny dennej ukształtowana w czasie zlodowaceń środkowopolskich o małym zróżnicowaniu morfologicznym. W obrębie Równiny Piotrkowskiej występują gleby płowe oraz rdzawe. Obecne pokrywy pylaste, zwłaszcza na glinach, kształtują gleby o bardzo korzystnych właściwościach użytkowych, wykorzystywanych jako grunty orne. W dolinach natomiast rozwinęły się gleby torfowe, mułowe i murszowe (Majchrowska A., Papińska E. 2021).

Obszar ten leży w obrębie trzech regionów klimatycznych: środkowopolskiego na zachodzie, wschodniomałopolskiego na wschodzie oraz środkowomazowieckiego na północnym wschodzie. Dominująca pogoda na tym terenie jest umiarkowanie ciepła pochmurna, bez opadów. Charakterystyczne są również liczne dni o pogodzie bardzo ciepłej i pochmurnej (Majchrowska A., Papińska E. 2021).

Cel pracy

W pracy podjęto próbę określenia wpływu silnego przerzedzenia drzewostanu na przyrosty radialne jodły pospolitej poprzez porównanie szerokości słoików rocznych jodły pospolitej rosnącej w zwartym drzewostanie i na otwartej przestrzeni.

Materiał i metody

Drzewostan, w którym zostały pobrane próbki do badań, w północnej części został przerzedzony i po tym zabiegu część jodeł obecnie rośnie w znacznie mniejszym zagęszczeniu. Materiałem do przeprowadzonych analiz były wywierty pobrane z drzew rosnących w obu częściach powierzchni badawczej. Badania przeprowadzono w drzewostanie jodłowym zlokalizowanym w oddziale 242 na terenie Nadleśnictwa Piotrków Trybunalski, w pobliżu Rezerwatu Przyrody Lubiaszów (województwo łódzkie). W roku 2020 w ramach przebudowy drzewostanu, na części powierzchni tego oddziału usunięto drzewa, pozostawiając jedynie kilkadziesiąt sztuk jodeł. Materiał badawczy stanowiły wywierty dordzeniowe pobrane za pomocą świdra Presslera na wysokości 1,3 m, na dwóch przeciwnych kierunkach (północnym i południowym) z 19 drzew w obrębie zwanego drzewostanu (stanowisko 1) oraz z 18 drzew rosnących w mniejszym zagęszczeniu (stanowisko 2). Do badań wytypowano drzewa o najwyższym stanowisku biosocjalnym (I i II klasa Krafta).

W laboratorium dendrochronologicznym wywierty zostały przyklejone do wyfrezowanych listew oraz oszlifowane w celu wygładzenia ich powierzchni. Następnie zostały one zeskanowane i zapisane w postaci plików graficznych. Na uzyskanych w ten sposób obrazach próbek drewna zmierzono szerokości słoików rocznych przy wykorzystaniu programu Coorecorder, który zapisuje współrzędne granic słoja rocznego. Następnie sprawdzono zgodność sekwencji osobniczych w programie CDendro (Cybis Dendrochronology), który przelicza współrzędne na jednostki metryczne oraz pomaga w datowaniu. Na tym etapie badań z dalszych analiz odrzucono próbki, które nie wykazały zgodności sekwencji osobniczych z chronologią utworzoną z pozostałych próbek bądź uległy uszkodzeniu w trakcie transportu lub przygotowywania materiału do skanowania. Materiał obejmuje łącznie 63 próbki (34 sekwencje z drzewostanu i 29 z przestrzeni otwartej). Dzięki tym pomiarom uzyskano szeregi czasowe szerokości słoików rocznych zapisane w postaci plików tekstowych (format.rwl).

Na podstawie sekwencji osobniczych każdego analizowanego drzewa o zweryfikowanym przebiegu utworzono dla każdego stanowiska chronologie rzeczywiste przez uśrednienie wartości przyrostów radialnych dla poszczególnych lat kalendarzowych (Zielski, Krąpiec 2004). W badaniach porównano zarówno sekwencje osobnicze drzew z obu stanowisk, jak i utworzone na ich podstawie chronologie rzeczywiste. Analizy dendrochronologiczne wykonano w pakiecie dplR (Bunn 2010) działającym w środowisku R.

Wyniki

Analiza szeregów czasowych szerokości słoików rocznych wskazuje, że zarówno drzewa rosnące w zwartym drzewostanie (Rys. 1) jak i na powierzchni otwartej wykazują dużą zmienność osobniczą (Rys. 2).

Badane sekwencje osobnicze drzew rosnących w drzewostanie liczyły od 79 do 126 lat (Tab. 1). Średnie szerokości słoików rocznych wynosiły od 1,27 mm do 2,94 mm. Wszystkie sekwencje charakteryzowały się prawostronną asymetrią szerokości słoików rocznych (skośność do 1,47). Współczynnik Giniego, przyjmujący wartości z zakresu od 0,24 do 0,44, wskazuje na duże zróżnicowanie szerokości słoików rocznych jodły.

Natomiast badane sekwencje osobnicze drzew rosnących na otwartej przestrzeni liczyły od 70 do 124 lat (Tab. 2). Średnie szerokości słoików rocznych wynosiły od 1,13 mm do 2,51 mm. Tak jak w przypadku drzew rosnących w drzewostanie charakteryzowały się prawostronną, lecz silniejszą asymetrią szerokości słoików rocznych (skośność do 2,15). Współczynnik Giniego przyjmuje wartości z zakresu od 0,27 do 0,44. Ciągi przyrostowe badanych jodeł na obu przestrzeniach cechują się wysoką autokorelacją I rzędu, co wskazuje na silny związek szerokości słoika w roku poprzednim z szerokością słoika w roku następnym. Szczegółowe charakterystyki wszystkich sekwencji osobniczych przedstawiono w Tabelach 1 (drzewostan) i 2 (przestrzeń otwarta).

Na dużą zmienność szerokości słoików rocznych w sekwencjach osobniczych obu grup drzew mogą wpływać obniżone przyrosty radialne w latach 70. i 80. XX wieku (Rys. 1 i Rys. 2), związane z tzw. okresem zamierania jodły, powodowanym głównie przez gwałtowny wzrost emisji zanieczyszczeń przemysłowych (Rys. 1 i Rys. 2) (Zawada 1978; Dobrowolska 1989). Zanieczyszczenia atmosfery traktuje się jako czynnik pierwotny, odpowiedzialny za zamieranie lasów. Spadek zdrowotności drzew został połączony przez Schönborna z obniżeniem odporności na mróz i suszę. Jodłę uznano za najbardziej wrażliwy drzewiasty gatunek na emisję SO_2 , a badania potwierdziły, że oddziaływanie tego związku osłabia odporność na suszę (Schönborn 1981; Larsen 1986). W latach 90. jodła zaczęła gwałtownie zwiększać wielkość corocznych przyrostów radialnych, co nazwano rewitalizacją tego gatunku (Zawada 2001). Na taką reakcję miało wpływ wiele czynników, między innymi kluczowe było prawdopodobnie ograniczenie emisji zanieczyszczeń. Wpływ mógł mieć także spadek konkurencji międzyosobniczej spowodowany wydzieleniem mniej odpornych osobników, zmianą klimatu lub oddziaływanie nawożeniowe zdeponowanych wcześniej zanieczyszczeń (Brzeziecki 1999).

Po nałożeniu na siebie chronologii rzeczywistych z obu stanowisk (Rys. 3) można zauważyć wysoką zgodność w przebiegu zmian szerokości słoików rocznych w latach do 2020 r., w którym nastąpiło przerzedzenie drzewostanu. Na rysunkach zaznaczoną średnią szerokość słoika w danym roku na jednym i drugim stanowisku oraz 95% przedziały ufności dla średniej.

Wysoka zgodność przebiegu chronologii rzeczywistych ukazuje się w zachodzących na siebie przedziałach ufności, co potwierdzają podobne wartości przyrostów radialnych drzew na otwartej przestrzeni i w zwartym drzewostanie do 2020 roku. Rok 2020 charakteryzował się dogodnymi warunkami pogodowymi dla wzrostu i rozwoju roślin, dlatego szerokość słoików rocznych w 2021 r. u drzew na otwartej przestrzeni jest bardzo podobna do szerokości słoików rocznych drzew rosnących w zwartym drzewostanie. Wyrażna

zmiana jest zauważalna od 2022 r., gdzie szerokość słoja rocznego jest znacznie mniejsza niż u drzew rosnących w zwarciu. Spowodowane jest to najprawdopodobniej gorszymi warunkami pogodowymi, takimi jak mała suma opadów na początku okresu wegetacyjnego.

W 2023 r. średnia szerokość słoików rocznych u drzew na otwartej przestrzeni wynosi około 1 mm, kiedy średnia szerokość słoików rocznych u drzew w drzewostanie wynosi ponad 2 mm. Różnica jest istotna statystycznie, o czym świadczą różne przedziały ufności dla średniej wielkości przyrostu z obu stanowisk. W roku 2023 r. wystąpiła mała ilość opadów w sezonie wegetacyjnym. Na otwartej przestrzeni było to bardziej uciążliwe dla drzew, gdyż woda w takich warunkach szybciej odparowuje; w zwartym drzewostanie wilgoć jest zatrzymywana w podłożu i utrzymuje się przez dłuższy czas, co stwarza większą dostępność wody dla rosnących tam drzew.

Tabela 1. Statystyczna charakterystyka sekwencji osobniczych drzew rosnących w zwarciu

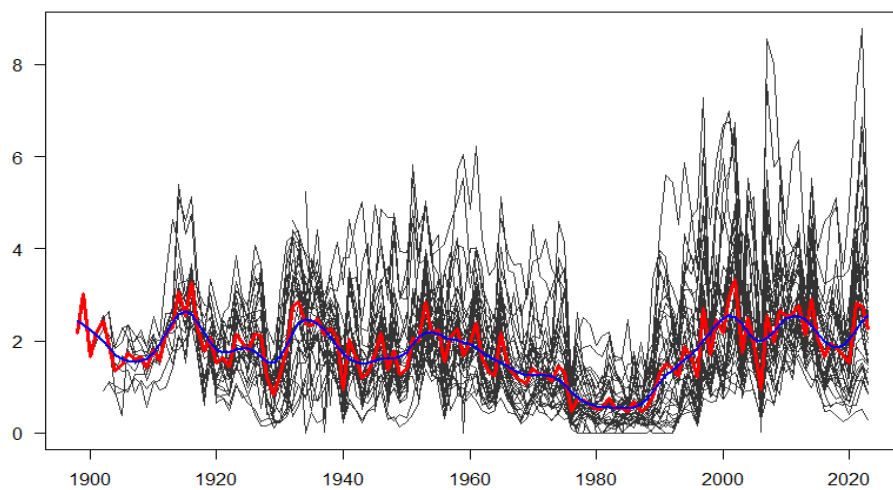
sekwencja	okres	długość sekwencji	średnia	odchylenie standardowe	skośność	współczynnik Giniego	autokorelacja 1-go rzędu
Jd-Pi01n	1919-2023	105	1,93	1,28	0,38	0,38	0,82
Jd-Pi02n	1919-2023	105	1,46	0,95	0,76	0,36	0,67
Jd-Pi02s	1905-2023	119	1,52	0,86	0,65	0,31	0,70
Jd-Pi03n	1932-2023	92	2,73	1,93	0,50	0,40	0,65
Jd-Pi03s	1917-2023	107	1,48	0,96	0,82	0,36	0,65
Jd-Pi04n	1902-2023	122	2,00	1,27	1,45	0,33	0,77
Jd-Pi05n	1906-2023	118	1,69	1,10	0,58	0,37	0,78
Jd-Pi05s	1910-2023	114	1,80	1,17	1,47	0,34	0,76
Jd-Pi06n	1917-2023	107	1,29	0,99	0,78	0,43	0,72
Jd-Pi06s	1917-2023	107	1,27	0,92	0,99	0,39	0,74
Jd-Pi07n	1925-2023	99	2,07	1,75	1,41	0,44	0,77
Jd-Pi07s	1926-2023	98	1,68	1,32	1,32	0,41	0,70
Jd-Pi08n	1901-2023	123	1,72	1,13	0,76	0,36	0,79
Jd-Pi08s	1898-2023	126	1,60	1,08	0,68	0,38	0,81
Jd-Pi09s	1937-2023	87	2,94	1,47	0,24	0,29	0,71
Jd-Pi10n	1901-2023	123	2,04	1,23	1,17	0,32	0,73
Jd-Pi10s	1903-2023	121	1,45	0,70	0,48	0,27	0,69
Jd-Pi11n	1906-2023	118	1,95	0,89	0,54	0,25	0,47
Jd-Pi11s	1907-2023	117	1,82	0,80	0,78	0,24	0,47
Jd-Pi12n	1917-2023	107	1,73	0,75	0,26	0,24	0,57
Jd-Pi12s	1903-2023	121	1,84	0,84	0,29	0,26	0,73
Jd-Pi13n	1934-2023	90	1,75	1,20	0,74	0,38	0,74
Jd-Pi14n	1920-2023	104	1,88	1,07	0,53	0,32	0,62

Jd-Pi14s	1917-2023	107	1,28	0,65	0,59	0,28	0,59
Jd-Pi15n	1925-2023	99	2,76	1,35	0,79	0,27	0,68
Jd-Pi15s	1933-2023	91	2,94	1,46	0,49	0,28	0,60
Jd-Pi16n	1914-2023	110	1,49	0,92	0,17	0,35	0,79
Jd-Pi16s	1911-2023	113	1,90	1,18	0,82	0,35	0,81
Jd-Pi17n	1944-2023	80	2,00	0,93	0,28	0,26	0,60
Jd-Pi17s	1943-2023	81	1,92	0,90	0,97	0,25	0,59
Jd-Pi18n	1919-2023	105	1,84	0,95	0,42	0,29	0,69
Jd-Pi18s	1928-2023	96	1,73	0,86	0,55	0,28	0,67
Jd-Pi19n	1903-2023	121	1,74	0,92	0,54	0,30	0,78
Jd-Pi19s	1916-2023	108	1,43	0,77	0,15	0,31	0,67

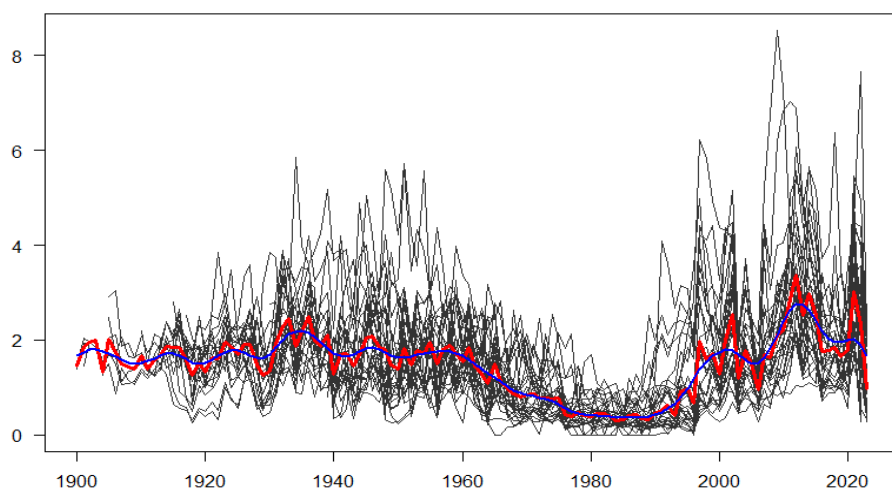
Tabela 2. Statystyczna charakterystyka sekwencji osobniczych drzew rosnących na otwartej przestrzeni

sekwencja	okres	długość sekwencji	średnia	odchylenie standardowe	skośność	współczynnik Ginięgo	autokorelacja 1-go rzędu
Jd-Pi21n	1912-2023	112	1,87	1,45	2,15	0,37	0,84
Jd-Pi22n	1915-2023	109	1,26	0,68	0,34	0,30	0,59
Jd-Pi22s	1905-2023	119	1,39	0,81	0,05	0,33	0,75
Jd-Pi23n	1915-2023	109	1,61	0,94	0,93	0,32	0,70
Jd-Pi23s	1913-2023	111	1,77	1,05	0,45	0,34	0,69
Jd-Pi24n	1933-2023	91	2,51	1,98	0,52	0,44	0,82
Jd-Pi24s	1929-2023	95	2,09	1,38	0,27	0,38	0,75
Jd-Pi25n	1924-2023	100	1,15	0,95	1,11	0,44	0,83
Jd-Pi26n	1950-2023	74	1,35	0,93	1,28	0,37	0,68
Jd-Pi26s	1954-2023	70	1,20	0,70	0,92	0,32	0,62
Jd-Pi27n	1901-2022	122	1,55	1,22	1,07	0,42	0,80
Jd-Pi27s	1905-2023	119	1,33	0,96	1,18	0,38	0,73
Jd-Pi28n	1939-2023	85	1,28	0,86	0,49	0,38	0,76
Jd-Pi28s	1912-2023	112	1,21	0,72	0,40	0,34	0,70
Jd-Pi29n	1920-2022	103	1,72	1,10	0,26	0,37	0,77
Jd-Pi29s	1930-2022	93	1,24	0,92	1,29	0,40	0,61
Jd-Pi30n	1917-2023	107	1,51	0,84	0,41	0,32	0,78
Jd-Pi30s	1928-2023	96	1,71	0,81	0,28	0,27	0,69
Jd-Pi31s	1904-2023	120	1,62	0,84	0,29	0,29	0,76
Jd-Pi33s	1919-2023	105	1,69	1,35	1,25	0,42	0,82
Jd-Pi34n	1966-2023	58	1,13	0,70	0,25	0,36	0,76
Jd-Pi34s	1944-2023	80	1,38	0,72	0,08	0,30	0,65

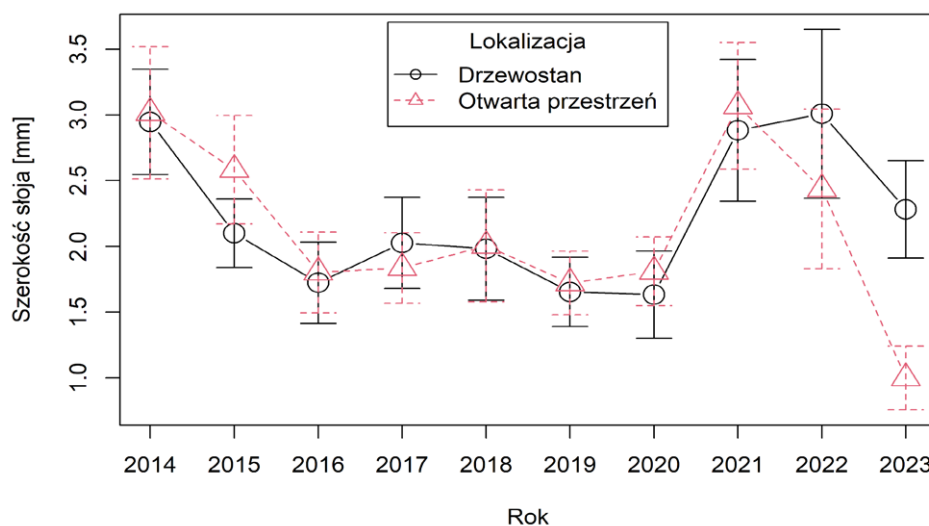
Jd-Pi35n	1900-2023	124	1,57	1,05	1,25	0,35	0,77
Jd-Pi35s	1900-2023	124	1,33	0,76	0,30	0,32	0,70
Jd-Pi36s	1915-2023	109	1,18	0,75	0,65	0,36	0,78
Jd-Pi37n	1910-2023	114	1,45	0,78	0,41	0,30	0,76
Jd-Pi37s	1919-2023	105	1,40	0,96	0,90	0,38	0,83
Jd-Pi38n	1915-2023	109	1,81	1,23	1,48	0,35	0,72
Jd-Pi38s	1915-2023	109	1,75	1,19	0,82	0,37	0,76



Rys. 1. Sekwencje przyrostów radialnych drzew z wnętrza drzewostanu



Rys. 2. Sekwencje przyrostów radialnych drzew z otwartej przestrzeni



Rys. 3. Porównanie średnich wartości szerokości słoików rocznych drzew z wnętrza drzewostanu i z otwartej przestrzeni (średnia z 0.95 przedziałem ufności)

Podsumowanie i wnioski

Po przerzedzeniu drzewostanu szerokości słoików rocznych drzew rosnących w mniejszym zagęszczeniu w latach sprzyjających (2020-2021) nie odbiegają od przyrostów słoików rocznych osobników pozostałych w drzewostanie. Z uwagi na układ warunków pogodowych lata 2022-2023 były mniej sprzyjające dla jodły pospolitej. Skutkowało to mniejszym przyrostem słoików rocznych zarówno u drzew rosnących w zwartym drzewostanie, jak i u osobników rozwijających się w rozrzedzonej części drzewostanu. Jednak w przypadku drzew rosnących na otwartej przestrzeni obniżenie przyrostu było znacząco większe niż u osobników rosnących w drzewostanie. Dzięki takim obserwacjom można wnioskować, że przerzedzenie drzewostanu nie ma znaczącego wpływu na przyrost słoików rocznych w sprzyjających warunkach pogodowych, natomiast niekorzystne warunki powodują wyraźnie mniejszy przyrost drzew na obszarze o mniejszym zagęszczeniu, co w dalszej perspektywie może skutkować ich zamieraniem.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania dla Sekcji Biometrii Leśnej Koła Naukowego Leśników za pomoc w zbieraniu materiału badawczego oraz dr. Rafałowi Wojtanowi i dr. Robertowi Tomusiakowi za opiekę merytoryczną.

Bibliografia

- Bernadzi E. 1983. *Zamieranie jodły w granicach naturalnego zasięgu*. [W:] S. Białobok (red.). *Jodła pospolita – Abies alba Mill.* PWN, Warszawa-Poznań.
- Brzeziecki B. 1999. *Wzrost żyzności siedlisk leśnych: zjawisko pozorne czy rzeczywiste?* Sylwan, 143 (11): 99-107.
- Bunn A. G. 2010. Statistical and visual crossdating in R using the dplR library. *Dendrochronologia*, Volume 28, Issue 4: 251-258.
- Cybis Dendrochronology. Strona internetowa: <https://www.cybis.se>. Ostatni dostęp: 21.03.2024.
- Dobrowolska D. 1989. *Zamieranie jodły wciąż niewyjaśnione zjawisko*. Sylwan 133 (6): 59-65.
- Greszta J. 1983a. Correlation between the content of copper, zine, lead and cadmium in the soil and the content of these metals in the seedlings of selected forest tree species. *Fragm. Floris. et Geobot., Ann.* 28, Pars 1, Warszawa-Kraków, PWN.
- Greszta J. 1983b. The effect of dusts from copper and zinc works introduced into the soil on the growth of the seedlings of selected tree species. *Fragm. Floris. et Geobot., Ann.* 28, Pars 1, Warszawa-Kraków, PWN.
- Jaworski A. 1995. *Charakterystyka hodowlana drzew leśnych*. Wyd. II, Przedsiębiorstwo Gutenberg, Kraków.
- Jaworski A., Zarzycki K. 1983. *Ekologia*. (W:) *Jodła pospolita*. Warszawa-Poznań, PWN.
- Larsen J. B. 1986. Das Tannensterben: Eine neue Hypothese zur Klärung des Hintergrundes dieser rätselhaften Komplexkrankheit der Weisstanne (*A. alba* Mill.). *Forstwiss. Centralbl.* 105 H. 5.
- Leśny Bank Genów Kostrzyca. Strona internetowa: <https://www.lbg.lasy.gov.pl/documents/20597836/36447499/Abies+alba+-+t%C5%82umaczenie.pdf/730a00ef-7c7f-d280-a66e-a5563eeb1f79>. Ostatni dostęp: 22.06.2024.
- Majchrowska A., Papińska E. 2021. *Wzniesienia Południowomazowieckie* (318.8). [W:] Richling A., Solon J., Macias A., Balon J., Borzyszkowski J., Kistowski M., (red.). *Regionalna geografia fizyczna Polski*. Bogucki Wyd. Naukowe, Poznań, s. 298-307.
- Paluch R. 2006. *Zamieranie lasu – problem wciąż aktualny*. *Głos Lasu*, nr 1: 13-16.
- Schönborn A. Weber E. 1981. Untersuchungen über die Immissionsbelastung von Tannen- und Fichtennadeln im Bereich des Bayerischen Walds. *Forstwiss. Centralbl.* 100 H. 3/4.
- Suchecki K. 1935a. *Samosiew jodły a niektóre jej ekologiczne własności*. Lwów. Nakł. Spółdzielni Leśników.
- Suchecki K. 1935b. *Wykład nauki o siedlisku leśnym*. Lwów, Koło Studentów Inżynierii Lasowej.
- Wdowiak A. 2017. *Struktura drewna konstrukcyjnego*. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury*, Z. 64 (4): 365-380.
- Zawada J. 1978. *Przyrostowe objawy regresji jodły*. Sylwan 122 (12): 7-16.
- Zawada J. 2001. Incremental symptoms in revitalization of Silver fir in the forests of Carpathian and Sudeten Mts and their silvicultural consequences. *Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa Ser. A* 3 (922): 79-101.
- Zielski A., Krapiec M. 2004. *Dendrochronologia*. PWN, Warszawa.



Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 2024, tom 33, część 2

Fascicles of Student Scientific Movement
the Jan Kochanowski University in Kielce, 2024, volume 33, part 2

SYLWIA PARSZEWSKA, KAROLINA PUSTUŁA

Studentki I roku behawiorystyki zwierząt, studia II stopnia
Studenckie Koło Naukowe Behawioru Zwierząt
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
First-year animal behavior students, second-cycle studies
Student Scientific Circle of Animal Behavior
University of Life Sciences in Lublin

Karmienie interaktywne jako forma redukcji stresu podczas zabiegów pielęgnacyjnych u psów

Interactive Feeding as a Form of Stress Reduction During Grooming Procedures in Dogs

Abstract: Currently, most dogs are treated by people as family members, and their well-being and comfort have become a priority for their caregivers. Therefore, it is important to take care of their hygiene and grooming. Some of the commonly performed grooming procedures by dog owners or professional groomers include bathing, drying, clipping, nail trimming, brushing, ear cleaning, and trimming. However, performing such grooming procedures often becomes a source of stress for these animals. Unpleasant touch, contact with strangers, and new stimuli are the most common stressors. This paper focuses on introducing interactive feeding as a way to reduce stress levels in dogs during grooming procedures.

Keywords: food enrichment, grooming, companion animals

Wprowadzenie

Wykonywanie zabiegów pielęgnacyjnych u psów jest bardzo ważne, w szczególności, gdy czworonogi trzymane są w domu. Do typowych procedur możemy zaliczyć: kąpanie, suszenie, strzyżenie, obcinanie pazurków, czesanie, czyszczenie uszu i trzymowanie (czyli usuwanie sierści za pomocą trymera – specjalnego, ostro zakończonego grzebienia). Pomimo że sam proces jest prosty, zwierzęta często narażone są na silny stres, który świadczy o obniżonym dobrostanie (Beerda i in. 1997: 307–319), m.in. przez nieprzyjemny dotyk, narażenie na szeroką gamę bodźców środowiskowych powodowanych przez sprzęt i materiały do pielęgnacji zwierząt, czy kontakt z nieznanymi ludź-

mi (w przypadku zawodowych groomerów) (Ferreira i in. 2022: 1). Większość psów nie pała miłością do kąpieli w domu. Przewlekły lęk przed konkretnymi przedmiotami lub sytuacjami określa się mianem fobii (Smyk-Przeździecka 2018: 60–67).

Reakcje psów na pielęgnację są zróżnicowane. Niektóre psy panicznie mogą bać się i stresować podczas wykonywanych zabiegów, co prowadzi do niepożądanych zachowań, inne zaś mogą być już przyzwyczajone i odważliwie na te czynności (Mamzer 2021). Stres w psim życiu jest zjawiskiem naturalnym i ma funkcję przystosowawczą, dlatego nie da się go całkowicie uniknąć (Zaniewska-Wojtków i Wojtków 2022). Można jednak starać się go zminimalizować w pewnych kwestiach, gdyż fobie mogą wywołać zagrożenia zarówno racjonalne, jak i nieracjonalne, a przewlekły stres może prowadzić do różnych chorób (Kubo i in. 2015). Do najczęstszych symptomów stresowych należą: oblizywanie pyska, gdy w pobliżu nie ma jedzenia, dyszenie, gdy pies nie jest spragniony i nie jest gorąco, senność lub ziewanie, poruszanie się w zwolnionym tempie, nadmierna czujność. Procedury pielęgnacyjne są powtarzalnymi bodźcami dla pupili domowych (Ferreira i in. 2022:2), dlatego tak ważne jest zminimalizowanie stresu z nim związane-go, w czym może pomóc nam karmienie interaktywne.

Karmienie interaktywne polega na zmianie dotychczasowego sposobu podawania pokarmu na taki, który mobilizuje psa do aktywnego poszukiwania lub wydobywania jedzenia. Zabawa to sposób na rozładowanie nadmiaru energii, a także metoda ułatwiająca odprężenie i opanowanie samego siebie. Pomaga również przystosować się do trudów realnego życia. Zastosowanie elementów urozmaicających żywienie psów zmniejsza częstotliwość występowania zachowań niepożądanych (Herron i in. 2014), zatem rozwiązanie to ma pozytywny wpływ na terapię zaburzeń behawioralnych (Kokocińska-Kusiak 2020). Warto zachęcać psa smaczkami (np. podczas wycierania łapek o ręcznik), jednak istotną rolę mogą odegrać przedmioty do wylizywania, tj. kong, lickmaty, czy nawet zwykłe tacki z zamrożonym jedzeniem. Tego typu zabawki można wykorzystać w momentach, gdy wymagamy od psa wyciszenia, gdyż zabawki zostały tak zaprojektowane, aby wydostanie jedzenia trwało jak najdłużej, zatem pies musi się namęczyć, aby je zdobyć. Kong to zabawka z twardej gumy w kształcie gruszki, posiada kilka rozmiarów i stopni trudności, aby dopasować ją do rozmiarów i wieku psa. Gryzak ma w środku wyżłobiony otwór, do którego możemy włożyć jedzenie (najlepiej w przypadku redukcji stresu sprawdzi się mokra karma, pasztet, masło orzechowe, rozgniecione owoce i warzywa, które jako dodatek w diecie mogą pozytywnie wpływać na zdrowie psów (Cholewińska i in. 2019). Dzięki poprawnemu wspieraniu psa w trudnych sytuacjach opiekun dodatkowo buduje więzi z czworonogiem. Lickmata to płaska plastikowa bądź silikonowa tacka posiadająca wypustki, które tworzą rowki na jedzenie. Jej funkcją jest także zajęcie psa i zmotywowanie go do wylizywania zawartości, co sprawi, że się wyciszy i uspokoi. W szczególności na początku należy nadzorować psa podczas próby wprowadzenia owych udogodnień, gdyż pupile nie zawsze mogą się domyślić, do czego one służą i potrafią gryźć zabawkę interaktywną oraz matę. Aby zwierzak dłużej wylizywał jedzenie, warto zamrozić posiłek. Należy jednak pamiętać, że nie powinno się tego robić od razu po wprowadzeniu udogodnień, gdyż może to prowadzić do frustracji spowodowanej zbyt długim czasem oczekiwania dostania się do jedzenia. Gdy pupil nauczy się już wylizywać niezamrożone posiłki, łatwiej będzie mu poświęcić więcej czasu na lizanie schłodzonej karmy. Tak przygotowane posiłki potrafią zająć psa na kilka lub nawet na

kilkanaście minut, a sama ta czynność uspokaja i relaksuje czworonoga (Wojtków i Zaniewska-Wojtków 2019).

Cel pracy

Celem artykułu jest opracowanie przykładowego sposobu postępowania uwzględniającego wykorzystanie karmienia interaktywnego do minimalizowania stresu u psów podczas zabiegów pielęgnacyjnych.

Materiał i metody

Projekt został stworzony w celu zminimalizowania objawów stresu u psów w czasie wykonywania zabiegów groomerskich. Głównymi celami groomingu jest: usuwanie martwego włosa, oczyszczanie skóry i sierści oraz rozczesywanie powstałych kołtunów i splątń. Zakłada się, że będą w nim uczestniczyć zarówno psy rasowe, jak i kundelki, które wykazują lęk podczas wykonywanych procedur pielęgnacyjnych. Z badania wykluczone zostaną psy z chorobami wpływającymi na mobilność i apetyt oraz osobniki, które niechętnie korzystają z zabawek służących do podawania pokarmu.

Psy zostaną poddane dwóm sesjom zabiegowym, które będą składały się kolejno z kąpieli, suszenia, czesania i/lub strzyżenia oraz obcinania pazurków. W pierwszej sesji nie będą zastosowane żadne udogodnienia, aby móc zaobserwować sygnały stresowe. Druga sesja będzie odbywała się przy kolejnej wizycie u groomera, będzie obejmowała takie same czynności, jednak już na początku zostaną dodane zabawki do karmienia interaktywnego. W trakcie kąpieli zostanie użyta lickmata (Rys. 1), którą dzięki umieszczonym na niej przysawkom, będzie można doczepić do ściany bądź wanny. Wypełnio-



Rys. 1. Lickmata (<https://psiabuda.pl/pl/p/LickiMat-Mata-Buddy-Deluxe/5845#galleryName=productGallery,imageNumber=1>)



Rys. 2. Kong (<https://www.sklep.petsmile.pl/produkt/104/psy-kong-classic-klasyczny-kong-gruszka-w-wersji-podstawowej-czerwonej-s-xxl.html>)

Tabela 1. Objawy stresu u psów (Collins 2011, Vivian 2019)

Objawy stresu u psów	Oznaczenie
Ziewanie	A
Zianie, które nie jest spowodowane potrzebą picia i wysiłkiem fizycznym	B
Widoczne białka oczu	C
Natarczywe lizanie człowieka	D
Oblizywanie pyska	E
Nadmierna czujność	F
Ogon schowany między tylne nogi	G
Uszy ściągnięte do tyłu	H
Inne	Wymienić, jakie ...

na będzie ulubionym jedzeniem psa. Może to być m.in. mokra karma, jogurt, masło orzechowe lub rozgniecione owoce i warzywa. W kolejnych zabiegach użyty zostanie kong (Rys. 2), który również będzie wypełniony tym samym pokarmem. Kong posiada wiele rozmiarów i twardości, dlatego sprawdza się dla każdego psa. Podczas drugiej sesji dodatkowe jedzenie będzie znajdowało się w niedużej odległości, aby w razie potrzeby dołożyć pokarm do udogodnień. W przypadku obu sesji właściciel będzie mógł zdecydować, czy chce być obecny przy wykonywanym zabiegu, aby nie dokładać dodatkowego stresu dla psa. Czasem jednak psy lepiej zachowują się, gdy właściciel jest nieobecny (Davis 2006), gdyż sam człowiek może być często stresorem i pogarsza samopoczucie zwierzęcia podczas trudnego wyzwania (Stanclik 2021). W projekcie ważne jest, aby

zaobserwować stres związany z zabiegami groomerskimi, a nie z obecnością bądź nieobecnością właściciela.

Emocje są chwilowymi odczuciami, które zwierzę przeżywa w danym momencie. U psów można zaobserwować wiele sygnałów stresu, które zostały przedstawione w Tabeli 1. Umiejętne odczytywanie psich emocji świetnie sprawdzi się w codziennym wychowaniu naszych czworonożnych przyjaciół, a dobra współpraca skutkuje wzajemnym zaufaniem (Brit 2022).

W celu lepszej weryfikacji wyników zostaną nagrane filmiki podczas obu sesji. Nagrywane będą one telefonem komórkowym z pełną widocznością miejsca, w którym pies będzie miał przeprowadzany zabieg. Nagrania te zostaną szczegółowo przeanalizowane w celu odnotowania reakcji psów na wykonywane zabiegi pielęgnacyjne zarówno przed wprowadzeniem karmienia interaktywnego, jak i po jego zakończeniu. Wyniki zostaną zebrane w formie tabeli (Tab. 2).

Tabela 2. Propozycja sposobu zapisu zaobserwowanych reakcji psów

Imię psa	Rasa	Rodzaj stresu zauważony przed wprowadzeniem udogodnień (oznaczenie wg Tabeli 1)	Obecność właściciela podczas zabiegów (TAK/NIE)	Czy zauważono zmiany po wprowadzeniu udogodnień? (TAK/NIE)

Zestawienie zachowań psów zarejestrowanych na filmach w powyższej tabeli pozwoli ocenić, czy wprowadzenie zabawek do karmienia interaktywnego jest rozwiązaniem, które przyczynia się do zminimalizowania objawów stresu podczas zabiegów pielęgnacyjnych.

Wyniki badań i wnioski

Stres może mieć negatywny wpływ na samopoczucie zarówno u ludzi, jak i u zwierząt, a w konsekwencji może istotnie wpływać na poziom dobrostanu. Do wysokiego poziomu stresu u zwierząt mogą przyczyniać się m.in. takie czynniki, jak: niewłaściwa temperatura, oświetlenie, brak odpowiedniego żywienia, transport zwierząt, hałas czy brak poczucia bezpieczeństwa (Frindt i in. 2006). Z dużym stresem u psów wiąże się także wykonywanie niezbędnych czynności pielęgnacyjnych (Ferreira i in. 2022:1). W celu wykonania odpowiedniej pielęgnacji psów ich właściciele często wolą zwrócić się do profesjonalnych groomerów pracujących w odpowiednio wyposażonych obiektach. Sesja groomerska obejmuje szereg czynności pielęgnacyjnych, m.in.: kąpiel, suszenie, czesanie, strzyżenie, trzymowanie sierści oraz zabiegi higieniczne, takie jak obcinanie pazurów czy czyszczenie uszu. Choć czynności te wydają się być proste i przyjemne, to szeroko-

ki zakres bodźców środowiskowych powodowanych przez obcych ludzi, nieznane otoczenie, przyrzady do pielęgnacji zwierząt oraz same czynności pielęgnacyjne mogą przyczynić się do wywołania u psów zmian w ich zachowaniu świadczących o strachu (Ferreira i in. 2022:1).

Badania przeprowadzone przez Mariti i Bein (2015) dowiodły, że psy mogą wykazywać stres jeszcze przed samą sesją groomerską. Może o tym świadczyć wysokie tętno zwierząt (nawet do niemal 111 uderzeń na minutę) oraz zwiększona częstotliwość oddechów (do 55,3 oddechów na minutę) stwierdzone po przybyciu do salonu. Natomiast w gabinetach groomerskich do najczęstszych sytuacji stresogennych zalicza się kontakt z obcymi ludźmi oraz narażenie na szeroką gamę bodźców powodowanych przez sprzęt i materiały do pielęgnacji, a także przez samą kąpiel (Gradolewska 2022). Zdaniem Mariti i Bein (2015) stresorami mogą być sygnały zapachowe i feromony uwalniane przez inne psy podczas pielęgnacji. Badano, że podczas sesji groomerskiej psy najczęściej ukazywały objawy stresu poprzez opuszczanie uszu oraz ogona, a także obniżoną postawę ciała (Ferreira i in. 2022:5). Do najczęstszych obserwowanych zachowań uspokajających należały: lizanie nosa, odwracanie wzroku oraz podnoszenie łap. Dla większości psów dyskomfort sprawiała kąpiel i suszenie, co sygnalizowały wokalizowaniem i próbami ucieczki. Tętno psów po kąpieli zwiększało się do 112-132,5 uderzeń/min, a po suszeniu było jeszcze wyższe i wynosiło 114-143,8 uderzeń/min. W badaniach Maria (2015) podczas całego zabiegu pielęgnacyjnego obserwowano pewne zachowania związane ze stresem, takie jak sztywność kończyn i lizanie płaszczyzny nosa, które nasiliły się w trakcie suszenia. Zdaniem Mariti i Bein (2015) nasilone lizanie nosa podczas sesji groomerskiej może być związane ze stanem stresu, ale nie można wykluczyć, że czynność ta wykonywana jest w celu nawilżenia nosa wysuszonego działaniem np. suszarki. W pracy Sun-Ho (2022) wykazano, że zabawka lub smakołyk mogą znacząco wspomóc przyzwyczajenie psa do maszyny do strzyżenia, chociaż jest to proces żmudny i długotrwały. Według Döring i in. (2009) idealnie byłoby, gdyby szczenięta od najmłodszych lat były szkolone w zakresie akceptacji dotykania całego ciała i czynności, takich jak otwieranie pyska i manipulowanie łapami.

Karmienie interaktywne ma za zadanie zająć naszego pupila na kilka lub nawet kilkanaście minut. Schipper i in. (2008) badali zachowania psów karmionych z użyciem zabawek „Kong Extreme™”. Wykazano, że obecność tych zabawek zwiększała poziom aktywności psów. Podczas obserwacji na aktywne zachowania poświęcały one ponad 87% czasu (w tym niemal 32% czasu stanowiła interakcja z zabawką, tj. jej przenoszenie, lizanie, żucie), podczas gdy w budzecie czasowym psów z grupy kontrolnej (bez zabawki) aktywne zachowania zajmowały zaledwie 64,62% czasu. Wysiłek, jaki zwierzę musi włożyć w dotarcie do pożywienia, powoduje u niego zmęczenie nie tylko fizyczne, ale i psychiczne. Tak stymulowany wysiłek może mieć wpływ na kondycję fizyczną zwierzęcia i przeciwdziała otyłości (Clarke i in. 2005). Dodatkowo sama czynność wylizywania, przez to, że wymaga nakładu energii, działa uspokajająco i wycisza czworonoga. Fakt, że w ten sposób karmienie psa jest spowolnione, jest dla niego zdrowsze. Zabawki wypełnione jedzeniem stymulują u zwierzęcia rozwój umiejętności rozwiązywania problemów, zwiększają jego pewność siebie, pozwalają na wykorzystanie węchu oraz pomagają redukować problemy behawioralne (Ha i Champion 2018, Bender i Strong 2019). Z badań Schipper i in. (2008) wynika, że obecność zabawek interaktywnych skutkowa-

ła także niższą częstotliwością szczekania, co może wskazywać, że mogą być one pomocne w osłabieniu reakcji zwierzęcia na środowisko zewnętrzne (np. zakłócenia na zewnątrz, szczekanie innych psów), co prawdopodobnie doprowadzi do zmniejszenia zachowań związanych z pobudzeniem. Zdaniem Lloyd (2017) urozmaicenie karmienia, poprzez dostarczanie zabawek wypełnionych jedzeniem, jest ponadto cenne ze względu na zmniejszenie nudy. Zapewnienie psu dobrych doświadczeń poprzez karmienie interaktywne sprzyja poprawie jego ogólnego samopoczucia.

Z powyższych względów zakłada się, że dzięki wprowadzeniu do praktyki groomerskiej zabawek interaktywnych, podczas wykonywania poszczególnych zabiegów pielęgnacyjnych psy skupią większą uwagę na wyjadaniu posiłku, aniżeli na wykonywanych czynnościach.

Bibliografia

- Beerda B., Schilder M.B.H., Van Hooff J., De Vries H. 1997. Manifestations of chronic and acute stress in dogs. *Appl. Anim. Behav. Sci.* 52, s. 307–319.
- Bender A., Strong E. 2019. *Canine Enrichment for the Real World*. Dogwise Publishing, ss. 230.
- Brit 2022. *Rola treningu medycznego psa*. *Animal Expert* 28, s. 20–22.
- Cholewińska P., Wyrstek A., Czyż K., Janczak M. 2019. Dieta BARF – korzyści i zagrożenia. *Wiad. Zoot.* 2, s. 102–111.
- Clarke D.L., Wrigglesworth D., Holmes K., Hackett R., Michel K. 2005. Using environmental and feeding enrichment to facilitate feline weight loss. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.* 89, s. 427–433.
- Collins S. 2011. *The Dog Care Handbook: The Complete Guide for a Healthy, Happy and Well-trained Dog*. Wyd. Quercus, Chrzanów, ss. 192.
- Davis C. 2006. *Dog Basics: The Essential Guide to Caring for Your Dog*. Wyd. Hamlyn, ss. 64.
- Döring D., Roscher A., Scheipl F., Küchenhoff H., Erhard M.H. 2009. Fear-Related Behaviour of Dogs in Veterinary Practice. *Vet. J.* 182, s. 38–43.
- Ferreira M., Petersen Rodriguez M.A., Oliveira L., Maranhão C., Oliveira N., Carvalho C., Afonso M., Madureira M. 2022. Stress in dogs during grooming in a pet shop. *R. Bras. Zootec.* 51: e20200154.
- Frindt A., Zoń A., Bielański P. 2006. *Stres jako forma zachowania się zwierzęcia*. *Wiadomości Zootechniczne*, R. XLIV, 1, s. 15–18.
- Gradolewska D. 2022. *Prawidłowa pielęgnacja skóry wrażliwej i psiej sierści*. *Animal Expert* 30, s. 36–40.
- Ha J.C., Campion T.L. 2018. *Dog behavior: modern science and our canine companions*. Academic Press, ss. 228.
- Herron M.E., Kirby-Madden T.M., Lord L.K. 2014. Effects of environmental enrichment on the behavior of shelter dogs. *J. Am. Vet. Med. Assoc.* 24(6), s. 687–692.
- Kokocińska-Kusiak A. 2020. *Karmienie interaktywne – pozytywny wpływ na neuroplastyczność mózgu*. *Animal Expert* 16, s. 44–46.
- Kubo K., Inuma M., Chen H. 2015. Mastication as a Stress-Coping Behavior. *Biomed Res. Int.* 2015: 876409.

- Lloyd, J.K.F. 2017. Minimising Stress for Patients in the Veterinary Hospital: Why It Is Important and What Can Be Done about It. *Vet. Sci.* 4(2), s. 22.
- Mamzer H. 2021. *Gdzie jest pies? Dylematy etyczne dotyczące creative grooming*. *Życie Wet.* 96(7), s. 492–498.
- Maria A.C.B.E. 2015. Stress in dogs during grooming: analysis of salivary biomarkers, physiological and behavior parameters and predisposing environmental factors. Thesis (D.Sc.). Universidade de São Paulo, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, São Paulo, Brazil.
- Mariti Ch., Bein S. 2015. Evaluation of dog welfare before and after a professional grooming session. *Dog Behav.* 1, s. 8–15.
- Schipper L.L., Vinke C.M., Schilder M.B.H., Spruijt B.M. 2008. The effect of feeding enrichment toys on the behaviour of kennelled dogs (*Canis familiaris*). *Appl. Anim. Behav. Sci.* 114(1–2), s. 182–195.
- Smyk-Przeździecka A. 2018. *Zalękniony psi mózg – patogeneza, diagnostyka i leczenie zaburzeń lękowych u psów*. *Weterynaria w Praktyce* 11–12, s. 60–67.
- Stanclik E. 2021. *Jak przełamać lęk przed gabinetem weterynaryjnym i lekarzem weterynarii?* *Animal Expert* 21, s. 22–26.
- Sun-Ho A. 2022. Effect of Desensitization and Flooding using Sound and Skin Stimulation on the Behavior of Dogs during Grooming. *J. Environ. Sci. Intern.* 31(4), s. 365–368.
- Wojtków P. 2019. *Jak ocenić nastrój psa? Analiza przypadków i wybrane kierunki terapii*. *Animal Expert* 10, s. 37–41.
- Wojtków P., Zaniewska-Wojtków Z. 2019. *Słuchając psa*. Wyd. Buchmann, Warszawa, 46, s. 68–69.
- Vivian S. 2019. Low-stress handling for long-term wound care. *Vet. Nurse* 10(10), s. 522–526.
- Zaniewska-Wojtków Z., Wojtków P. 2022. *W harmonii z psem*. Wyd. Self Publishing, 109.



Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 2024, tom 33, część 2

Fascicles of Student Scientific Movement
the Jan Kochanowski University in Kielce, 2024, volume 33, part 2

JOANNA TOMASIK, MIŁOSZ WROTONIAK

Joanna Tomasik

Studentka I roku robotyzacji procesów wytwórczych, studia I stopnia

Koło Naukowe Inżynierii Polimerów CARBON

Politechnika Lubelska

Magister chemii kryminalistycznej

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

First-year student in robotization of manufacturing processes, first-cycle programme

Scientific Club of Polymer Engineering CARBON

Lublin University of Technology

Master's degree in forensic chemistry

Maria Curie-Skłodowska University in Lublin

Miłosz Wrotoniak

Student II roku mechatroniki, studia I stopnia

Koło Naukowe Inżynierii Polimerów CARBON

Politechnika Lubelska

Second-year student in mechatronics, first-cycle programme

Scientific Club of Polymer Engineering CARBON

Lublin University of Technology

Wytrzymałość mechaniczna biokompozytu na bazie PLA w podwyższonej temperaturze

Mechanical Strength of PLA-Based Biocomposite at Elevated Temperature

Abstract: The aim of the study was to investigate the mechanical properties at elevated temperatures and the microscopic structure after breaking a sample in the form of garden string made of BIOPLAST105 biodegradable material by BIOTEC and polypropylene. Mechanical properties tests were carried out at 23°C, 35°C, and 55°C. For all tested samples, the elongation at break increased with increasing temperature. It was also found that the breaking strength of these samples increased with increasing temperature.

Keywords: biocomposite, polylactide, mechanical properties, garden string

Wprowadzenie

Powszechne stosowanie tradycyjnych polimerów na bazie ropy naftowej ma szkodliwy wpływ na środowisko. Nadmierne zużycie zasobów kopalnych doprowadziło do za-

nieczyszczenia środowiska, ekosystemu oraz zmian klimatycznych (Wan i in., 2023:1, Ju i in., 2024:1). Tworzywa polimerowe odgrywają bardzo ważną rolę w naszym codziennym życiu, możemy się z nimi spotkać w zasadzie na każdym kroku. Obecnie przemysł opakowaniowy, medyczny, farmaceutyczny oparty jest głównie na tworzywach polimerowych (Ajaj i in., 2024:1-2). Polipropylen (PP) jest powszechniej stosowanym materiałem polimerowym. Ma bardzo dobre właściwości mechaniczne, dużą odporność chemiczną oraz jest łatwo przetwarzalny. Jest szeroko stosowany w przemyśle opakowaniowym, budowlanym, medycznym, elektrotechnice (Wang i in., 2024:1-2) oraz rolnictwie.

Wraz ze wzrostem świadomości społeczeństwa o konieczności stosowania biokompozytów stopniowo wzrasta ich inżynierskie wykorzystanie. Jedną z najlepszych alternatyw są biokompozyty na bazie PLA (poli(kwasu mlekowego)), gdyż posiadają one całkiem dobre właściwości mechaniczne i termiczne. Właściwości materiałów wykonanych z biokompozytów zależą między innymi od sposobu wytwarzania, źródła włókien naturalnych oraz wprowadzonych dodatków. Biokompozyty stopniowo wprowadzane są w kolejne gałęzie rynku i posiadają duży potencjał, aby być szeroko stosowanym materiałem na przykład w motoryzacji, tekstyliach, biomedycynie oraz rolnictwie (Trivedi, Gupta, Singh, 2023:392).

Środki pomocnicze mogą istotnie wpływać na właściwości mechaniczne otrzymanych produktów. Dodatek niewielkiej ilości PHBV, jednego z polihydroksyalkanianów (PHA), wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne rozdmuchiwanych włókien. Takie włókniny mogłyby zastąpić istniejące włókniny z polipropylenu (PP) wykorzystywane w medycynie, ochronie środowiska oraz rolnictwie (Liu i in., 2024:11). Innym PHA wykorzystywanym jako dodatek może być PBAT. Z mieszanki PLA/PBAT również można wyprodukować folię, która jest biodegradowalna i już po 3 miesiącach kompostowania można zauważyć redukcję masy. Folie wykonane z biokompozytów mają ogromny potencjał jako zrównoważony materiał do zastosowań w rolnictwie (Lyu, Han, 2023:8-9).

Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie właściwości mechanicznych w podwyższonej temperaturze oraz struktury makroskopowej oraz mikroskopowej próbek wykonanych z biokompozytu oraz syntetycznego polimeru (polipropylenu). Sprawdzone też możliwości wykorzystania w rolnictwie sznurka wykonanego z biokompozytu.

Materiał i metody

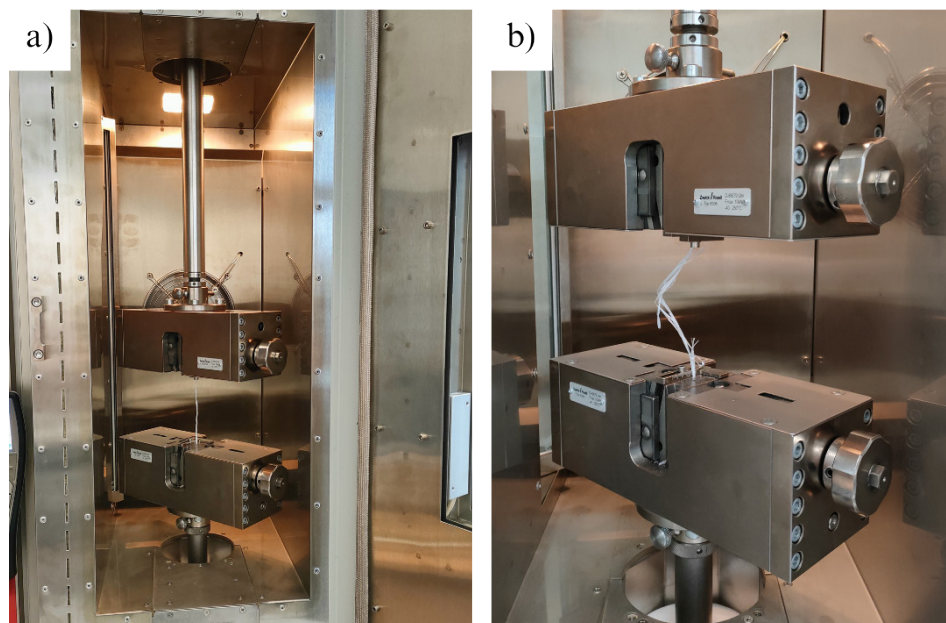
Badany materiał był w formie sznurków ogrodniczych wytworzonych z kompozytu biodegradowalnego BIOPLAST105 firmy BIOTEC (Niemcy) opracowanym w 2018 roku (Stabingyte, 2021). Biodegradowalny polimer wykonany jest głównie z polilaktydu (poli(kwas mlekowy), PLA, polylactic acid), skrobi destrukuryzowanej i/lub pochodnej skrobi, kopoliestru alifatyczno-aromatycznego oraz polihydroksyalkanianu (PHA, polihydroksyalkanoate). Dane odnośnie do udziału procentowego poszczególnych składni-

ków oraz dodatków są chronione (Pat eur. nr EP2984138A1) i nieudostępniane przez producenta.

Próbki otrzymaliśmy w postaci zabezpieczonych i oznakowanych szpul wykonanych przez firmę NOWEKO sp. z o.o (Polska). Sznurki zostały opisane jako: 1480TEX, 1550TEX oraz 1850TEX, gdzie TEX jest miarą wytrzymałości włókien sznurka. Poszczególne próbki różnią się parametrami wytwarzania. Sznurek jest splatany z pasków wyciętych z wytłoczonych wcześniej arkuszy folii. Badania zostały również przeprowadzone dla sznurka wykonanego z polipropylenu (PP), który został wyprodukowany przez firmę F. P. H. „DAGLIN”.

Program badań obejmował przeprowadzenie pomiarów właściwości mechanicznych, tj. siły zerwania oraz wydłużenia przy zerwaniu, oraz analizy struktury makroskopowej i mikroskopowej próbek po zerwaniu.

Badania właściwości mechanicznych w podwyższonej temperaturze zostały przeprowadzone na maszynie wytrzymałościowej Zwick Z010 wyposażonej w komorę temperaturową Zwick BW91272 (zakres pomiarowy $-80 \div 250^{\circ}\text{C}$) (Rys. 1). Siła wstępna wynosiła 0,1 MPa, prędkość badania była równa 50 mm/min. Badania zostały przeprowadzone w temperaturze 23°C, 35°C oraz 55°C. Temperatury zostały wybrane na podstawie temperatur użytkowych podanych w specyfikacjach ogólnodostępnych sznurków ogrodniczych. Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 527.



Rys. 1. Stanowisko do badań właściwości mechanicznych w podwyższonej temperaturze
a) przed oraz b) po zerwaniu próbki



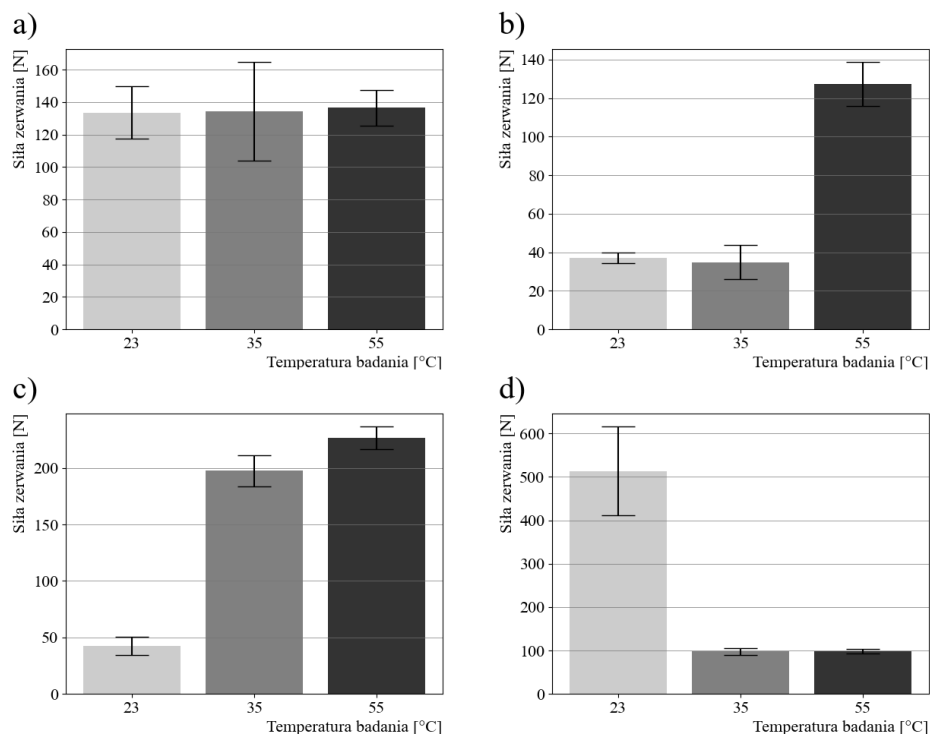
Rys. 2. Stanowisko do analizy struktury mikroskopowej

Badanie struktury mikroskopowej zostało wykonane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse LV100ND. Analizę prowadzono w świetle odbitym przy użyciu obiektywów: 2,5X; 5X; 10X; 20X oraz filtrów (Rys. 2).

Wyniki badań

Badania właściwości mechanicznych obejmowały pomiar siły zerwania oraz wydłużenia przy zerwaniu w temperaturach 23°C, 35°C oraz 55°C. Wyniki badań tych właściwości mechanicznych przedstawiono na Rysunkach 3 oraz 4.

Wyniki siły zerwania dla próbki 1480TEX (Rys. 3a), badanej w temperaturze 35°C oraz 55°C zwiększyły się kolejno o 0,56% i 2,2% względem siły badanej w 23°C. Siła zerwania badana w temperaturze 35°C dla próbki 1550TEX (Rys. 3b), początkowo spadła o 6,2% względem siły zerwania w temperaturze 23°C, po czym wzrosła o 249,2% po zwiększeniu temperatury do 55°C. Siła zerwania dla próbki 1850TEX (Rys. 3c), mierzona po podwyższeniu temperatury do 35°C a następnie 55°C wzrosła kolejno o 367%

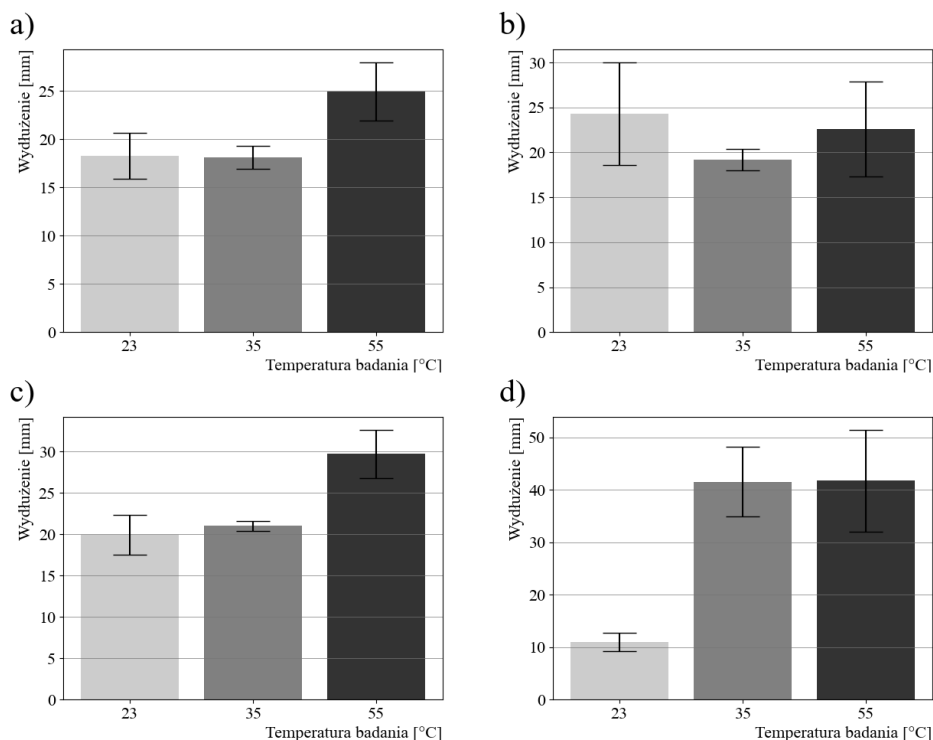


Rys. 3. Zależność siły zerwania dla próbek a) 1480TEX, b) 1550TEX, c) 1850TEX oraz d) PP dla poszczególnych temperatur

oraz 436% względem wartości w temperaturze 23°C. Wartość siły zerwania dla próbek PP (Rys. 3d), mierzonych w temperaturze 35°C oraz 55°C znacząco obniżyła się, średnio o 81%.

Wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu wykazały, że próbki 1480TEX i 1850TEX zachowują się podobnie. Zwiększenie temperatury pomiaru do 35°C powoduje nieznaczny wzrost badanej wielkości o 0,8% dla próbki 1480TEX (Rys. 4a), i 5,2% dla próbki 1850TEX, (Rys. 4c). Natomiast znaczący wzrost wydłużenia widoczny jest po zwiększeniu temperatury do 55°C i wynosi dla nich odpowiednio 37% i 49%.

Wartość wydłużenia przy zerwaniu dla próbki 1550TEX (Rys. 4b), badanej w temperaturze 35°C zmniejszyła się o 21% względem wartości badanej w temperaturze 23°C. Po zwiększeniu temperatury do 55°C wartość wydłużenia zmalała o 7% względem wydłużenia badanego w temperaturze 23°C. Inny charakter zmian widoczny jest dla próbki z czystego polipropylenu. Badana wielkość dla próbki PP (Rys. 4d), mierzona w temperaturze 35°C wzrosła o 279% względem wydłużenia przy zerwaniu tego materiału w temperaturze 23°C. Po dalszym zwiększeniu temperatury do 55°C wartość wydłużenia wzrosła o kolejne 2% w stosunku do próbki poprzedniej.



Rys. 4. Zależność wydłużenia przy zerwaniu dla próbki a) 1480TEX, b) 1550TEX, c) 1850TEX oraz d) PP dla poszczególnych temperatur

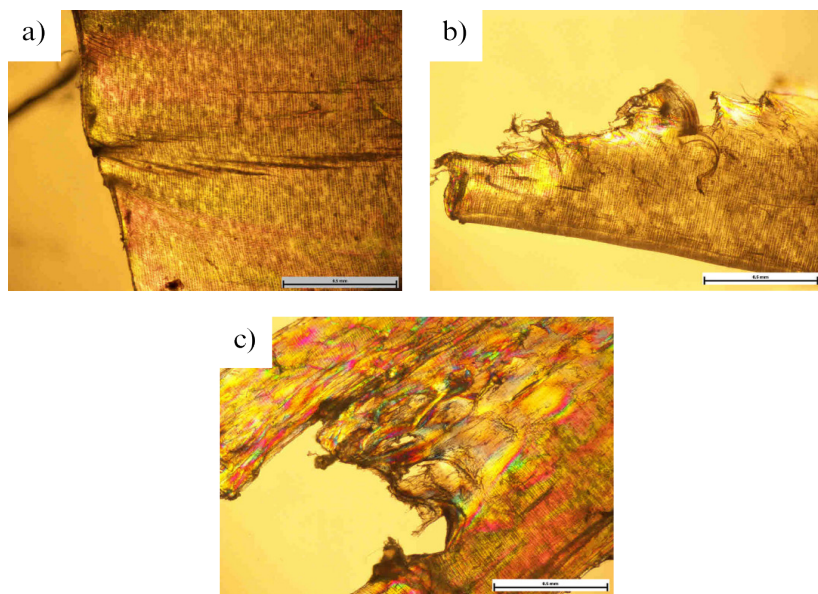
Analiza struktury makroskopowej wykazała, że próbka z litego polipropylenu nie uległa całkowitemu zerwaniu. Popękało w niej wiele pojedynczych, cienkich włókien w połowie ich długości. Próbki z 1480TEX pękały w okolicach szczęki maszyny wytrzymałościowej i do pęknięć dochodziło w całym przekroju poprzecznym próbki. W próbkach 1550TEX oraz 1850TEX, podobnie jak w próbce 1480TEX, do pęknięć dochodziło w całym przekroju poprzecznym włókien. W próbkach 1850TEX można zaobserwować najwięcej popękanych włókien. Natomiast w próbkach 1480TEX oraz 1550TEX pękały tylko pojedyncze i grubsze włókna.

Analiza mikroskopowa zerwań wykazała, że badane próbki charakteryzują się różnym typem przełomów. Próbki 1480TEX, 1550TEX oraz 1850TEX rozciągane w temperaturze 23°C wykazują przełom kruchy. Zwiększenie temperatury badania spowodowało zmiany w charakterystyce fraktograficznej przełomów. Probka 1480TEX badana w temperaturze 35°C (Rys. 6b) i 55°C (Rys. 6c) wykazuje cechy charakterystyczne dla przełomu ciągliwego z widocznymi odkształceniami plastycznymi fragmentów próbki oraz

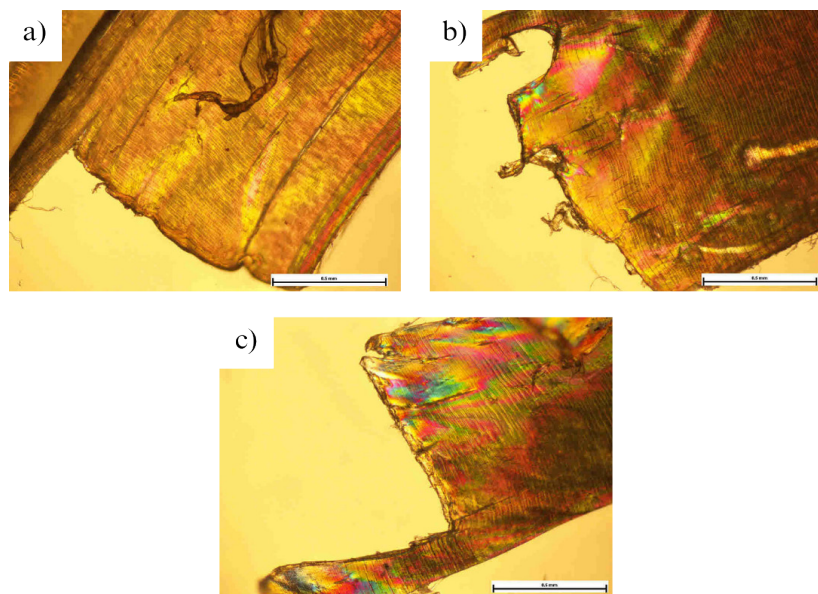


Rys. 5. Struktura makroskopowa przełomów sznurka po badaniach mechanicznych w podwyższonej temperaturze (55°C) dla próbek, od lewej: 1480TEX, 1550TEX, 1850TEX oraz PP

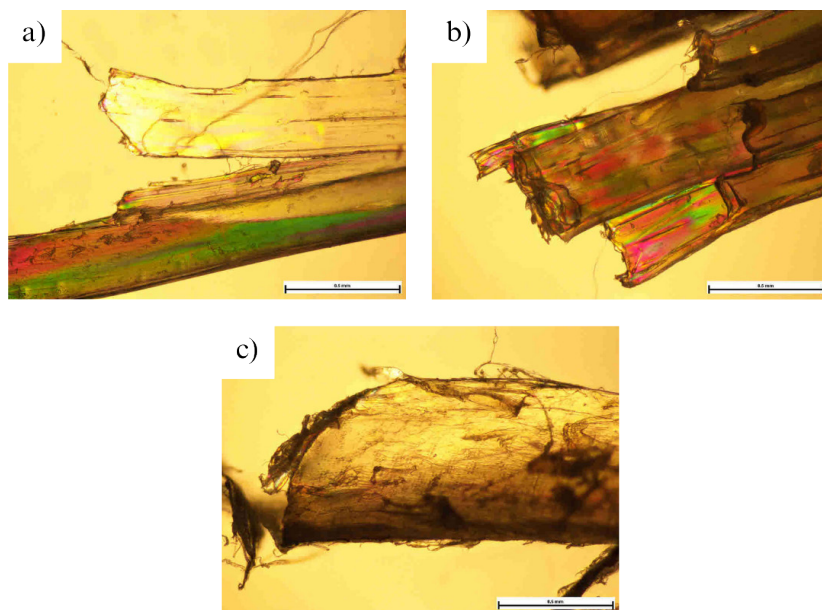
pojedynczych włókien. Próbka 1550TEX badana w temperaturze 35°C (Rys. 7b) wykazuje cechy przełomu zmęczeniowego, z widocznymi liniami zmęczeniowymi równoległymi do linii zniszczenia próbki. Próbki badane w temperaturze 55°C (Rys. 7c) wykazują ponownie cechy przełomu kruchego, jednak z widocznymi pęknięciami biegnącymi poprzecznie od linii zniszczenia wzdłuż próbki. Próbki 1850TEX badane w temperaturach 35°C oraz 55°C (Rys. 8b i 8c) wykazują cechy przełomu kruchego, jednak w temperaturze 35°C (Rys. 8b) widoczne są pęknięcia równoległe do linii zniszczenia. Natomiast w temperaturze 55°C (Rys. 8c) widoczne są postrzępione włókna w miejscu przełomu. Próbki PP badane w temperaturach 35°C oraz 55°C (Rys. 9b i 9c) wykazują cechy charakterystyczne dla przełomu kruchego z widocznymi postrzępionymi pojedynczych włókien.



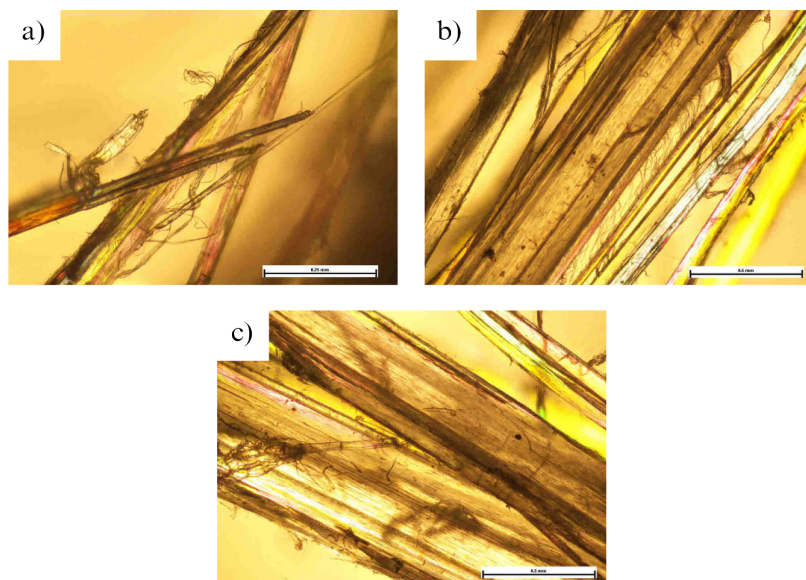
Rys. 6. Morfologia przełamów sznurka po badaniach mechanicznych w temperaturze odniesienia a) 23°C oraz w podwyższonych temperaturach, b) 35°C oraz c) 55°C dla próbki 1480TEX. Belka wymiarowa pokazuje 0,5 mm.



Rys. 7. Morfologia przełamów sznurka po badaniach mechanicznych w temperaturze odniesienia a) 23°C oraz w podwyższonych temperaturach, b) 35°C oraz c) 55°C dla próbki 1550TEX. Belka wymiarowa pokazuje 0,5 mm.



Rys. 8. Morfologia przełomów sznurka po badaniach mechanicznych w temperaturze odniesienia a) 23°C oraz w podwyższonych temperaturach, b) 35°C oraz c) 55°C dla próbki 1850TEX. Belka wymiarowa pokazuje 0,5 mm.



Rys. 9. Morfologia przełomów sznurka po badaniach mechanicznych w temperaturze odniesienia a) 23°C oraz w podwyższonych temperaturach, b) 35°C oraz c) 55°C dla próbki PP. Belka wymiarowa pokazuje 0,5 mm.

Wnioski

Badania wytrzymałościowe w podwyższonej temperaturze materiału biodegradowalnego BIOPLAST105 wykonano w odniesieniu do syntetycznego polipropylenu, który jest najczęściej stosowanym tradycyjnym polimerem stosowanym do wyrobu sznurków rolniczych. Badania wykazały, że próbki wykonane z badanych biomateriałów ulegają zerwaniu przy mniejszej sile niż te wykonane z PP. Podwyższenie temperatury badania wpłynęło na wzrost siły zerwania próbek z biomateriałów w przeciwieństwie do próbek z syntetycznego PP. Ponadto próbki 1480TEX, 1550TEX oraz PP wykazują większe wydłużenie przy zerwaniu przy wyższych temperaturach. Wydłużenie przy zerwaniu dla próbki 1550TEX nie wykazuje jednoznacznych zależności od temperatury.

Struktura próbek biokompozytowych jest niejednorodna, co pokazują badania mikroskopowe. Może to wynikać z wieloetapowego procesu ich wytwarzania wpływającego na powstawanie słabszych włókien, które są bardziej podatne na zerwanie.

Zaletami korzystania ze sznurków biokompozytowych jest redukcja odpadów rolniczych oraz kosztów utylizacji. Sznurki wykonane z biokompozytu są słabsze i nie spełniają normy dla sznurka rolniczego, jednak ich wytrzymałość pozwala na użycie go jako sznurka ogrodniczego do pozwiązywania mniejszych roślin. W przypadku użycia go jako sznurka rolniczego, np. do wiązania bel siana, konieczne będzie wykorzystanie większej ilości wiązań, celem otrzymania stabilnego i mocnego łączenia.

Dodatkowo z badanego biokompozytu można wytwarzać również folie rolnicze oraz inne przedmioty wykorzystywane jednorazowo w rolnictwie, co pozwala na większą redukcję odpadów rolniczych.

Podziękowania

Autorzy publikacji dziękują firmie NOWEKO sp. z o.o. za współpracę oraz udostępnienie materiałów do badań.

Bibliografia

- Ajaj Y., Al-Salaman H. N. K., Hussein A. M., Jamee M. K., Abdullaev S., Omran A. A., Karim M. M., Abdulwahid A. S., Mahmoud Z. H., Kianfar E., (2024, czerwiec). Effect and investigating of graphene nanoparticles on mechanical, physical properties of polylactic acid polymer, "Case Studies in Chemical and Environmental Engineering", 9, s. 1-2. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100612>.
- Ju. Z., Brosse N., Hoppe S., Wang Z., Ziegler-Devin I., Zhang H., Shu B., (2024, marzec). Thermal and mechanical properties of polyethylene glycol (PEG)-modified lignin/polylactic acid (PLA) biocomposites, "International Journal of Biological Macromolecules", 262, s.1. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129997>.
- Liu G., Guan J., Wang X., Yu J., Ding B., (2024, styczeń). Large-Scale Preparation of Mechanically High-Performance and Biodegradable PLA/PHBV Melt-Blown Non-wovens with Nanofibers, "Engineering", s. 11. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.02.021>.

- Lyu J. S., Han J., (2023, październik). Scale-up fabrication of a biodegradable PBAT/PLA composite film compatibilized with a chain extender for industrial agricultural mulch film application, "Composites Part C: Open Access", 12, s. 8-9. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100397>.
- Patent Europejski, EP2984138A
- Stabingyte L., 2021. Design of Plant-Based Biodegradable Plastic Composites for Sustainable Packaging, <https://epubl.ktu.edu/object/elaba:95804446/> (dostęp: 10.03.2023)
- Trivedi A. K., Gupta M. K., Singh H., (2023, październik). PLA based biocomposites for sustainable products: A review, "Advanced Industrial and Engineering Polymer Research", 6, s. 392. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.02.002>.
- Wan Z., Zhang H., Niu M., Guo Y., Li H., (2023, grudzień). Recent advances in lignin-based 3D printing materials: A mini-review, "International Journal of Biological Macromolecules", 253, s.1. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126660>.
- Wang X., Liang Y., Pu Z., He J., Yang S., (2024, marzec). Transforming waste to treasure: Superhydrophobic coatings from recycled polypropylene for high-value application, "Progress in Organic Coatings", 188, s. 1-2. Pozyskano z <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108248>.



Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 2024, tom 33, część 2

Fascicles of Student Scientific Movement
the Jan Kochanowski University in Kielce, 2024, volume 33, part 2

NATALIA WOJTAŚ

Studentka II roku systemów diagnostycznych w medycynie, studia I stopnia
Studenckie Koło Naukowe Neutrino
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Second-year student of diagnostic systems in medicine, first-cycle studies
“Neutrino” Student Scientific Circle
Jan Kochanowski University in Kielce

Zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej w analizie składu pierwiastkowego surowicy ludzkiej

Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis in Elemental Composition Analysis of Human Serum

Abstract: The article discusses the application of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) in the elemental composition analysis of human serum. The TXRF technique allows for the determination of even trace amounts of elements. The physical basis of the method, the experimental setup, and the method of sample analysis are presented. An example analysis of the elemental composition of serum from parenterally fed individuals and a statistical analysis of the results are provided. The obtained information enables a more thorough analysis of the patient's health condition and the creation of statistical sets of groups of patients with the same ailments or diseases.

Keywords: TXRF method, elemental composition, parenteral nutrition, human blood serum

Wstęp

Diagnostyka medyczna jest nauką o sposobach rozpoznawania chorób na podstawie ich objawów, badania lekarskiego oraz wyników badań dodatkowych. Rozpoznanie medyczne jest stawiane na podstawie badania podmiotowego, badania przedmiotowego oraz wyników badań dodatkowych, takich jak analiza próbek ludzkiego materiału biologicznego, badań obrazowych, czy też badań endoskopowych. Typowo analizowanymi próbkami ludzkiego materiału biologicznego są krew, surowica krwi, czy też mocz, a oznaczanymi parametrami dla przykładu są to morfologia krwi, badanie OB, pomiar stężenia

cholesterolu, oznaczanie glukozy, stężenie pierwiastków (w krwi, surowicy), obecność glukozy, mocznika, białka (w moczu).

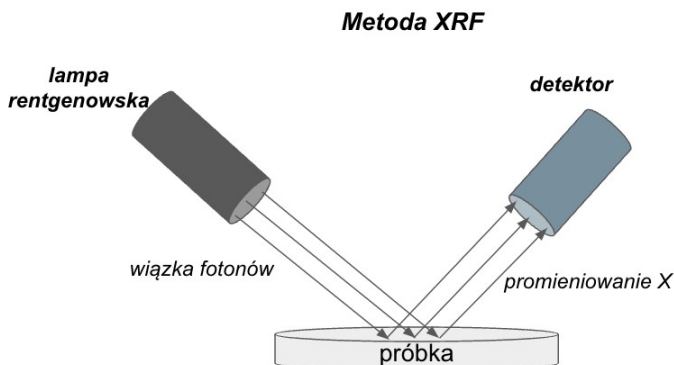
W przypadku określania stężenia pierwiastków rutynowo oznaczane są zawartości żelaza, wapnia, magnezu, fosforu, sodu, czy też potasu. Dodatkową informację o stanie organizmu uzyskuje się, analizując zawartość pierwiastków śladowych, takich jak miedź, cynk i selen. Dla przykładu obserwuje się zjawisko wzrostu poziomu miedzi w surowicy osób z ziarnicą złośliwą (Roszkowski 1971). W chorobie tej zaobserwowano związek między objawami klinicznymi a poziomem miedzi w surowicy (Roszkowski 1971). W oznaczaniu zawartości pierwiastków w próbkach ludzkiego materiału biologicznego wykorzystywane są techniki analityczne bazujące na wykorzystaniu zjawisk towarzyszących oddziaływaniu promieniowania rentgenowskiego. Przykładem jest rentgenowska analiza fluorescencyjna XRF (X-ray Fluorescence Analysis) (Hryniewicz 1999) oraz modyfikacja tej techniki, rentgenowska analiza fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis) (Klockenkämper 2015).

Rentgenowska analiza fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej

Techniki spektrometrii rentgenowskiej opierają się na fizyce procesów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią (Pruszyński 2000). W rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej dokonuje się rejestracji i analizy promieniowania fluorescencyjnego emitowanego z atomów badanej próbki w efekcie jonizacji ich wewnętrznych powłok elektronowych promieniowaniem X, wytwarzanym najczęściej w lampie rentgenowskiej. Emitowane promieniowanie fluorescencyjne, nazywane wtórnym, rejestrowane jest przez detektor. Energia tego promieniowania jest charakterystyczna dla danego pierwiastka i dla konkretnej powłoki elektronowej, dlatego też określenie energii promieniowania wtórnego daje informację o składzie jakościowym (rodzaj pierwiastka) próbki. Intensywność promieniowania jest z kolei podstawą interpretacji ilościowej (zawartość pierwiastka).

Metody XRF i TXRF

Metoda XRF jest uważana za klasyczną metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (Hryniewicz 1999). Schemat techniki XRF przedstawia Rys. 1. Wiązka promieniowania (fotonów) emitowana z lampy rentgenowskiej jest kierowana pod kątem 45° na badaną próbkę, a detektor jest ustawiony prostopadle względem wiązki wtórnej (promieniowanie X) emitowanej z próbki.



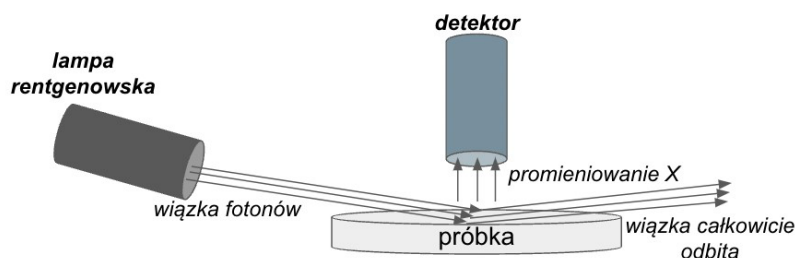
Rys. 1. Schemat układu pomiarowego metody XRF

Promieniowanie fluorescencyjne rejestruje się w postaci tzw. widma rentgenowskiego, które jest zależnością liczby fotonów od ich energii. Z wykorzystaniem techniki XRF można analizować skład pierwiastkowy różnorodnych próbek (środowiskowych, przemysłowych, biologicznych). Materiały można analizować w formie stałej, ciekłej lub proszkowej, bez uprzedniego przygotowywania próbki (analiza nieniszcząca) lub stosując preparatykę próbek (np. przygotowanie z próbki proszkowej pastylki). Zaletą XRF jest stosunkowo nieduża ilość materiału potrzebna do analizy (np. około 10 g próbek glebowych), krótki czas oznaczeń (kilkakilkadziesiąt minut), możliwość jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków w szerokim zakresie liczb atomowych oraz zawartości. Wadą techniki XRF są tzw. efekty matrycy (np. efekt granulacji, efekt dowzbudzenia), będące efektami przeszkadzającymi w oznaczaniu zawartości danego pierwiastka, wywołanymi obecnością innych związków, pierwiastków, stopniem ujednorodnienia próbki (Hryniewicz 1999).

Granica wykrywalności XRF szacowana jest jako 10-100 $\mu\text{g/g}$. Poprawę granicy wykrywalności uzyskuje się, stosując geometrię pomiarową, w której wiązka promieniowania pierwotnego pada na analizowaną próbkę pod kątem mniejszym niż kąt krytyczny. Zachodzi wówczas całkowite zewnętrzne odbicie promieniowania X, wiązka pierwotna nie wnika głęboko w próbkę, co ogranicza rozpraszanie promieniowania ograniczające granicę wykrywalności. Technika XRF wykorzystująca zjawisko całkowitego zewnętrznego odbicia promieniowania X jest nazywana rentgenowską analizą fluorescencyjną z całkowitym odbiciem wiązki padającej (TXRF) (Klockenkämper 2015). Schemat techniki TXRF przedstawia Rys. 2.

Zastosowanie takiej geometrii pomiaru skutkuje poprawą granicy wykrywalności, która dla techniki TXRF jest na poziomie kilku ng/g . Dlatego też technika ta jest szczególnie wykorzystywana w analizie próbek charakteryzujących się śladowymi zawartościami takich pierwiastków, jak np. próbki ludzkiego materiału biologicznego: krew, surowica, mocz, włosy (Kubala-Kukuś 2017, 2021, Majewska 2018).

Metoda TXRF



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego metody TXRF

Spektrometr rentgenowski S2 Picofox

Metoda TXRF, czyli analiza fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej, wykorzystywana jest w badaniach prowadzonych w Instytucie Fizyki UJK, dotyczących przede wszystkim analizy składu pierwiastkowego w próbkach ludzkiego materiału biologicznego. Pomiary wykonywane są przy zastosowaniu spektrometru rentgenowskiego S2 Picofox (firmy Bruker). Zdjęcie spektrometru przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Zdjęcie spektrometru rentgenowskiego S2 Picofox (www.portaspecs.com/s2picofox, dostęp: 25.02.2024)

Urządzenie to pozwala w łatwy i szybki sposób dokonać analizy ilościowej składu pierwiastkowego próbek. Układ pomiarowy składa się z następujących głównych elementów: lampy rentgenowskiej z anodą molibdenową wytwarzającą pierwotną wiązkę fotonów, monochromatora (wielowarstwowa płytka, na której następuje monochromatyzowanie wiązki emitowanej z lampy rentgenowskiej), podkładki, na której umieszczana jest analizowana próbka oraz detektora promieniowania rentgenowskiego. Próbkę analizowaną są w postaci suchej pozostałości próbek ciekłych. Jeśli próbka jest w postaci stałej (jak np. włosy), musi być uprzednio doprowadzona do postaci ciekłej.

Rejestracja i analiza widm promieniowania fluorescencyjnego wykonywana była w spektrometrze S2 Picofox z wykorzystaniem oprogramowania SPECTRA 7. Pomiar przeprowadzono w powietrzu. Spektrometr umożliwia określenie zawartości większości pierwiastków układu okresowego (od aluminium (Al) do uranu (U), z wyjątkiem Zr, Nb, Mo i Tc, które z powodów technicznych nie są możliwe do analizy w tym spektrometrze). Granica wykrywalności zależy od rodzaju analizowanej próbki, pierwiastka podlegającego analizie, jego zawartości, preparatyki próbki, czy też czasu pomiaru i jest na poziomie kilku ng/g.

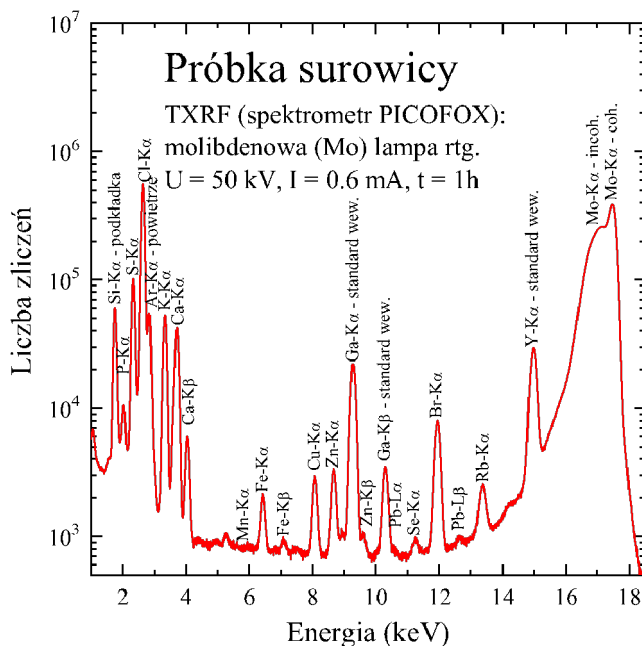
Analiza próbek surowicy z wykorzystaniem techniki TXRF

Jednym z popularniejszych zastosowań techniki TXRF do analizy składu pierwiastkowego próbek ludzkiego materiału biologicznego jest analiza próbek surowicy ludzkiej. Analiza próbek surowicy nie wymaga zaawansowanej preparatyki próbki. Typowe przygotowanie próbki polega na dodaniu do 800 μ l surowicy 50 μ l Ga (100 μ g/g) będącego standardem wewnętrznym. Standard wewnętrzny to pierwiastek, który jest nieobecny w próbce, a dodawany w znanej zawartości umożliwia wykonanie analizy ilościowej (z wykorzystaniem kalibracji spektrometru). Przygotowany roztwór nanosi się w ilości 2-10 μ l na podkładki kwarcowe i suszy na płycie grzejnej w temperaturze 40°C. Suchą pozostałość analizuje się z wykorzystaniem spektrometru rejestrując widmo promieniowania rentgenowskiego (Rys. 4).

Na zarejestrowanym widmie zidentyfikowano następujące pierwiastki: P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Se, Br oraz Rb. Linia Si pochodzi od podkładki, na której zdeponowana jest próbka, Ga i Y od standardu wewnętrznego, a Mo od promieniowania pierwotnego.

Zastosowanie metody TXRF w analizie próbek surowicy osób żywionych pozajelitowo

Przykładem zastosowania metody TXRF jest analiza składu pierwiastkowego surowicy osób żywionych pozajelitowo. Pomiar zawartości pierwiastków zostały przeprowadzone z wykorzystaniem spektrometru S2 PICOFOX (Bruker) znajdującego się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Grupę badawczą stanowili pacjenci Kliniki Chirurgii Ogólnej, Onkologicznej i Endokrynologicznej Szpitala Wojewódzkiego w Kielcach.



Rys. 4. Przykładowe widmo promieniowania fluorescencyjnego emitowanego przez próbkę surowicy

Żywienie pozajelitowe

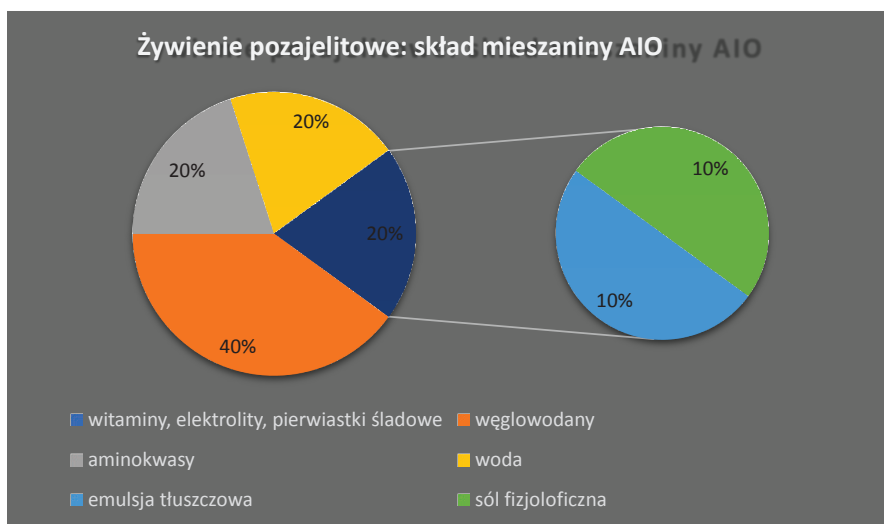
Żywienie pozajelitowe TPN (Total Parenteral Feeding) to forma leczenia żywieniowego (Janicki 2012). Polega ona na podawaniu pacjentowi składników odżywczych oraz pierwiastków śladowych drogą dożylną. Można podawać je na dwa sposoby: za pomocą żył obwodowych (przez wenflon) lub za pomocą żyły głównej (przez cewnik). Taką terapię stosuje się u osób, które z jakiegoś powodu nie mogą dostarczać do organizmu niezbędnych składników odżywczych z wykorzystaniem układu pokarmowego. Żywienie dożylnie jest przygotowywane indywidualnie dla każdego pacjenta na podstawie jego badań. Żywienie pozajelitowe wdraża się w następujących przypadkach:

- u osób rozległe poparzonych, zwłaszcza z poparzeniami przewodu pokarmowego;
- u pacjentów w trakcie radioterapii i chemioterapii;
- u osób będących w śpiączce;
- u osób chorych na zespół jelita drażliwego lub z zaburzeniem wchłaniania w jelitach;
- podczas ostrego zapalenia trzustki;
- u pacjentów, u których wystąpiła niedrożność przewodu pokarmowego;
- u wcześniaków i dzieci z wadami wrodzonymi układu pokarmowego;
- przy leczeniu ciężkich zaburzeń odżywiania (bulimia i anoreksja).

Mieszanki stosowane w terapii muszą zawierać: elektrolity, wodę, węglowodany, aminokwasy, emulsje tłuszczowe i pierwiastki śladowe. Każda z wymienionych substancji jest niezbędna do prawidłowej pracy organizmu. Woda jest niezbędna do wytwarzania moczu oraz prawidłowego funkcjonowania komórek ciała. Pacjenci, u których występują wymioty, biegunka lub gorączka, mają więcej wody w mieszaninie, ponieważ należy uzupełnić płyny utracone z organizmu. Węglowodany są podawane najczęściej w postaci roztworu glukozy.

W niektórych przypadkach zamiast glukozy podaje się inne cukry i alkohole cukrowe, takie jak: ksylitol, fruktozę i sorbitol. W zależności od wieku, płci czy choroby podaje się ich roztwory 10, 20, 40 lub 50 procentowe. W żywieniu pozajelitowym są stosowane roztwory syntetycznych L-aminokwasów. W podawanej mieszaninie znajduje się około 18 aminokwasów, które znajdują się w białku ustrojowym. W zależności od pacjenta ilość i rodzaj tych aminokwasów może być modyfikowany.

Emulsje tłuszczowe są źródłem energii i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Są one niezbędne do syntez biologicznych. Emulsja tłuszczowa składa się między innymi z kwasu oleinowego, kwasu linolowego, kwasu stearynowego, kwasu palmitynowego i kwasu arachidonowego. Aby móc podać taką emulsję dożylnie musi ona być jałowa (brak obecności drobnoustrojów w formach wegetatywnych i przetrwalnikowych zdolnych do życia), izoosmotyczna (równość dyfuzji rozpuszczalników) i apirogenna (nie działająca na ośrodek termoregulacyjny), a jej odczyn winien się znaleźć w zakresie 6,5-8,5 pH. Witamy, elektrolity i pierwiastki śladowe są podawane najczęściej w postaci soli. Niezbędne do życia elektrolity to: NaCl, KCl, MgSO₄, CaCl₂, fosforany. Pierwiastki śladowe znajdujące się w mieszaninie to: Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Se, Cr, F, I. Najczęściej dodawane do mieszaniny są witaminy: A, B₁, B₂, B₅, B₆, B₁₂, C, D, K, E oraz kwas foliowy.



Rys. 5. Przykład standardowej mieszaniny systemu AIO

Ta grupa składników jest dodawana do mieszanki w ilościach odpowiednich dla każdego pacjenta indywidualnie (Janicki 2012).

System żywienia AIO (All In One, czyli wszystko w jednym) jest to metoda żywienia pozajelitowego, która polega na podawaniu pacjentowi wszystkich składników zmieszanych w jednym pojemniku drogą żyłą. Przykład składu standardowej mieszanki systemu AIO przedstawia Rys. 5. Można wyróżnić również system żywienia TIO (Two In One, czyli dwa w jednym), który stosuje się najczęściej u dzieci i noworodków.

Badaną grupę osób żywionych pozajelitowo tworzyło 48 pacjentów – 21 kobiet i 27 mężczyzn. Wśród kobiet średnia wieku wynosiła 64 lata. Wiek najmłodszej pacjentki to 30 lat, zaś najstarszej to 80 lat. W grupie mężczyzn średnia wieku to 59 lat. Najmłodszy pacjent był w wieku 30 lat, a najstarszy w wieku 80 lat. W badaniu pacjentom podawano mieszanki odżywcze z dodanymi pierwiastkami śladowymi. Dawki wszystkich składników dobrane zostały indywidualnie dla każdego pacjenta z uwzględnieniem masy pacjenta, wyników badań oraz stanu klinicznego każdego z nich (Pierzak 2020).

Analiza składu pierwiastkowego surowicy pacjentów została wykonana dwukrotnie - w pierwszym (badanie I) oraz siódmym (badanie II) dniu żywienia pozajelitowego. Do 0,8 ml próbki surowicy dodano 0,05 ml Ga (100 µg/g) jako standardu wewnętrznego. Następnie 5µl powstałego roztworu naniesiono na szkiełko kwarcowe, wysuszono na płycie grzejnej w temperaturze 40°C i dokonano analizy TXRF. W trakcie badania próbki zostały określone następujące pierwiastki: fosfor (P), siarka (S), chlor (Cl), potas (K), wapń (Ca), chrom (Cr), żelazo (Fe), nikiel (Ni), miedź (Cu), cynk (Zn), selen (Se), brom (Br), rubid (Rb), stront (Sr) oraz ołów (Pb). Badania skupiały się przede wszystkim na określeniu zmian stężenia chromu, selenu oraz bromu w surowicy osób żywionych pozajelitowo. Chrom oraz selen suplementowano, natomiast brom naturalnie występował w surowicy. Dla uzyskanych zawartości Cr, Se i Br wyznaczono statystyki opisowe oraz porównano wartości wyznaczone w badaniu I i w badaniu II, a uzyskane wyniki zostały przedstawione w pracy (Pierzak 2020).

Wśród pierwiastków (P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Pb) oznaczonych w surowicy pacjentów zaobserwowano, że dla Ni, Rb, Sr i Pb zawartość pierwiastków była na granicy wykrywalności techniki TXRF (Kubala-Kukuś 2024). Oznaczało to, że dla części próbek uzyskane wyniki zawartości pierwiastka były znane precyzyjnie, natomiast dla pozostałych oszacowano jedynie granicę wykrywalności (Kubala-Kukuś 2024). Takie dane stanowią przykład danych cenzurowanych, kiedy to wynik obserwacji czy też pomiaru nie jest znany precyzyjnie, a jego wartość jest ograniczona do pewnego przedziału (Kubala-Kukuś 2024). Obszerniejsza analiza statystyczna danych cenzurowanych dla omawianych pomiarów składu pierwiastkowego surowicy osób żywionych pozajelitowo znajduje się w pracy Kubali-Kukuś (2024).

Analiza wyników eksperymentalnych

Dla zawartości pierwiastków P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu oraz Zn wyznaczono wartości parametrów statystyki opisowej (Krysicki 2011) dla próbek surowicy pacjentów żywionych pozajelitowo zarówno w badaniu I, jak i w badaniu II. Wyniki przedstawia Tabela 1. Obliczenia zostały wykonane w programie STATISTICA 13.3.

Tabela 1. Wartości parametrów statystyki opisowej zawartości pierwiastków dla próbek surowicy pacjentów żywionych pozajelitowo oznaczone w badaniu I oraz w badaniu II

Zmienna	Średnia [mg/l]	Mediana [mg/l]	Minimum [mg/l]	Maksimum [mg/l]	Odch.std [mg/l]	Wsp.zmn [%]
Badanie I - P	49,4	48,6	10,5	120	19,4	39,3
Badanie I - S	428	406	64,5	671	108	25,3
Badanie I - Cl	3226	3208	2723	3774	239	7,41
Badanie I - K	129	130	89,1	174	23,5	18,1
Badanie I - Ca	72,2	71,3	48,1	90,2	8,63	12,0
Badanie I - Fe	0,967	0,627	0,261	9,14	1,33	138
Badanie I - Cu	1,19	1,21	0,627	1,98	0,275	23,0
Badanie I - Zn	0,708	0,662	0,343	1,50	0,238	33,7
Badanie II - P	52,8	50,4	22,5	101	15,7	29,7
Badanie II - S	442	442	60,1	626	98,3	22,2
Badanie II - Cl	3228	3221	2441	3819	245	7,58
Badanie II - K	137	138	90,1	186	21,1	15,3
Badanie II - Ca	74,0	74,5	42,9	89,2	8,37	11,3
Badanie II - Fe	1,93	0,767	0,239	26,1	4,19	218
Badanie II - Cu	1,34	1,36	0,804	1,94	0,274	20,5
Badanie II - Zn	0,757	0,738	0,301	1,54	0,221	29,2

Obliczone statystyki opisowe to: średnia, mediana, wartość minimalna i maksymalna, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności (Krysicki 2011). Dyskutując otrzymane wyniki w badanej grupie, można stwierdzić, że:

- wartości średnie stężeń wszystkich pierwiastków w badaniu II są większe od wartości średnich w badaniu I;
- wartości mediany w grupie badanej II są większe niż w grupie badanej I;
- w ogólności odchylenia standardowe dla badania II są mniejsze niż dla badania I;
- ogólnie współczynnik zmienności jest mniejszy dla badania II.

Analiza korelacji między pierwiastkami

Analiza korelacji polegała na zbadaniu czy dwie zmienne są ze sobą istotnie statystycznie powiązane. W pracy wyznaczono korelacje między pierwiastkami oznaczonymi w próbkach surowicy osób żywionych pozajelitowo. W obliczeniach wykorzystano współczynnik korelacji porządku rang Spearmana, który jest nieparametryczną miarą monotonicznej zależności statystycznej między zmiennymi losowymi (Krysicki 2011). Współczynnik ten przyjmuje wartości od -1 do +1 włącznie. Wartość dodatnia oznacza, że wzrostowi wartości jednej zmiennej towarzyszy wzrost wartości drugiej zmiennej. Wartość ujemna oznacza, że wzrostowi wartości jednej zmiennej towarzyszy spadek wartości drugiej zmiennej. Wartość 0 oznacza brak zależności między zmiennymi (Krysic-

ki 2011). Tabela 2 i Tabela 3 przedstawiają wyznaczone w niniejszej pracy korelacje między pierwiastkami dla badania I i badania II.

Tabela 2. Korelacje między zawartością pierwiastków w badaniu I

Zmienna	Korelacja porządku rang Spearmana. Oznaczone wsp. korelacji są istotne z $p < 0,05000$.							
	Badanie I P	Badanie I S	Badanie I Cl	Badanie I K	Badanie I Ca	Badanie I Fe	Badanie I Cu	Badanie I Zn
Badanie I P	-	0,2106	0,1816	0,2685	0,3708	0,0964	0,2859	0,2750
Badanie I S	0,2106	-	0,0761	0,2753	0,6599	-0,0026	0,4969	0,5412
Badanie I Cl	0,1816	0,0761	-	0,1103	0,1972	0,1713	-0,0775	0,1118
Badanie I K	0,2685	0,2753	0,1103	-	0,3058	-0,0128	0,0843	0,2355
Badanie I Ca	0,3708	0,6599	0,1972	0,3058	-	0,0510	0,5398	0,4109
Badanie I Fe	0,0964	-0,0026	0,1713	-0,0128	0,0510	-	-0,1854	0,1791
Badanie I Cu	0,2859	0,4969	-0,0775	0,0843	0,5398	-0,1854	-	0,3649
Badanie I Zn	0,2750	0,5412	0,1118	0,2355	0,4109	0,1791	0,3649	-

Tabela 3. Korelacje między zawartością pierwiastków w badaniu II

Zmienna	Korelacja porządku rang Spearmana. Oznaczone wsp. korelacji są istotne z $p < 0,05000$							
	Badanie II P	Badanie II S	Badanie II Cl	Badanie II K	Badanie II Ca	Badanie II Fe	Badanie II Cu	Badanie II Zn
Badanie II P	1,0000	0,0348	-0,0334	-0,0304	0,1549	-0,0230	0,3489	-0,0792
Badanie II S	0,0348	1,0000	0,2412	0,4077	0,7655	-0,0078	0,3355	0,4542
Badanie II Cl	-0,0334	0,2412	1,0000	0,2754	0,4985	-0,0262	-0,0815	0,1507
Badanie II K	-0,0304	0,4077	0,2754	1,0000	0,5490	0,1189	-0,0067	0,0957
Badanie II Ca	0,1549	0,7655	0,4985	0,5490	1,0000	0,0114	0,3620	0,2459
Badanie II Fe	-0,0230	-0,0078	-0,0262	0,1189	0,0114	1,0000	0,0603	0,0211
Badanie II Cu	0,3489	0,3355	-0,0815	-0,0067	0,3620	0,0603	1,0000	0,3209
Badanie II Zn	-0,0792	0,4542	0,1507	0,0957	0,2459	0,0211	0,3209	1,0000

W badaniu I korelacje statystycznie istotne otrzymano dla pierwiastków Ca i S, dla których współczynnik korelacji jest największy, ale również dla pierwiastków: S-Zn, Ca-P, CaCu, S-Cu, K-Ca, Ca-Zn, Cu-P, Cu-Zn. W badaniu II, tak samo jak w badaniu I, największy współczynnik korelacji otrzymano dla Ca i S, ale istotne statystycznie są również korelacje pierwiastków: Ca-K, Ca-Cl, P-Cu, S-K, S-Cu, S-Zn, Ca-Cu, Cu-Zn. W Tabeli 2 i 3 korelacje te zostały zaznaczone pogrubioną czcionką.

Wnioski

W pracy omówiono zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej w analizie składu pierwiastkowego surowicy ludzkiej. Technika ta znajduje szerokie zastosowanie w ocenie składu pierwiastkowego próbek ludzkiego materiału biologicznego. W artykule przedstawiono przykładowe wykorzystanie tej techniki analitycznej w określaniu zawartości pierwiastków w próbkach surowicy osób żywionych pozajelitowo. Oznaczono zawartość P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu oraz Zn w szerokim zakresie zawartości. Następnie obliczono współczynniki korelacji między pierwiastkami. Oznaczenie składu pierwiastkowego w surowicy osób żywionych pozajelitowo pozwala na ocenę stanu pacjenta.

Podziękowania

Dofinansowano ze środków Ministra Nauki w ramach Programu „Regionalna inicjatywa doskonałości”, nr projektu: RID/SP/0015/2024/01.

Bibliografia

- Hryniewicz A. Z., Rokita E. 1999, *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Warszawa.
- Janicki S., Fiebig A., Sznitowska A. 2012, *Farmacja stosowana Podręcznik dla studentów farmacji*, Warszawa.
- Klockenkämper R., von Bohlen A. 2015, *Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods*.
- Krysicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., Wasilewski M. 2011, *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach, część II*, Warszawa.
- Kubala-Kukuś A., Arabski M., Stabrawa I., Banaś D., Różański W., Lipiński M., Majewska U., Wudarczyk-Moćko J., Braziewicz J., Pajek M., Góźdz S., 2017, *Application of TXRF and XRPD techniques for analysis of elemental and chemical composition of human kidney stones*, X-Ray Spectrometry, 46, 412-420.
- Kubala-Kukuś A., Banaś D., Braziewicz J., Stabrawa I., Góźdz S., 2021, *Studies of element concentration in the lymphocytes, erythrocytes and plasma of healthy human donors using total reflection X-ray fluorescence technique*, Applied Spectroscopy, 75(7), s. 802-817.
- Kubala-Kukuś A., Banaś D., Pajek M., Braziewicz J., Góźdz S., Chwiej J., Głuszek S., Jagodziński P., Pierzak-Stepień M., Pniak A., Sowińska A., Stabrawa I., Stachura R.,

- Szary K., Wesołowski G., Wojsa A., Wudarczyk-Moćko J., 2024, *Statistical analysis of analytical results near detection limits with illustrations using elemental determinations in medical and biological samples by Total Reflection X-ray Fluorescence*, Spectrochimica Acta B, 213.
- Majewska U., Łyżwa P., Kubala-Kukuś A., Banaś D., Wudarczyk-Moćko J., Stabrawa I., Gózdź S., 2018, *Total Reflection X-ray Fluorescence medical applications: elemental analysis of human urine*, Spectrochimica Acta B, 147, s. 121-131.
- Pierzak M., Kubala-Kukuś A., Banaś D., Stabrawa I., Wudarczyk-Moćko J., Głuszek S., 2020, *Study of chromium, selenium and bromine concentrations in blood serum of patients with parenteral nutrition treatment using total reflection X-ray fluorescence analysis*, PLOS ONE December 15.
- Pruszyński B. 2000, *Diagnostyka obrazowa. Podstawy teoretyczna i metodyka badań*, Warszawa.
- Roszkowski S., 1971, *Metabolizm miedzi w ustroju ludzkim w warunkach fizjologicznych i patologicznych*, „Diagnostyka laboratoryjna”, t. VII, z. 3, s. 237-244.



JAGODA ZAGRODZKA

Studentka I roku zootechniki, studia II stopnia
Koło Naukowe Zwierząt Doświadczalnych i Laboratoryjnych
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
First-year animal science student, second-cycle studies
Scientific Circle of Experimental and Laboratory Animals
Warsaw University of Life Sciences
<https://orcid.org/0009-0002-1949-7574>.

Wpływ pestycydów na gospodarkę hormonalną człowieka The Impact of Pesticides on the Human Hormonal System

Abstract: The article presents an analysis of the impact of pesticides on the human hormonal system. Literature data indicate that pesticides, chemical substances used in agriculture to protect plants, can have harmful effects on the human endocrine system. These pesticides can disrupt the functioning of endocrine glands, leading to disturbances in hormone production and regulation. Various types of pesticides and their mechanisms of action through which they affect the human hormonal system are discussed. The results of studies on the effects of long-term exposure to pesticides and possible health consequences are also presented. The presented data indicate the importance of the problem of pesticide exposure and the need for further research on this issue to better understand the effects and develop strategies to protect health from the negative impact of these substances.

Keywords: pesticides, hormones, endocrine system

Wprowadzenie

Pestycydy to szerokie pojęcie określające substancje służące do zwalczania szkodliwych organizmów oddziałujących negatywnie na rośliny uprawne. Są to związki chemiczne pochodzenia naturalnego oraz syntetycznego. Pestycydy (od łacińskiego *pestis* – szkodnik, *cedere* – zabijać) niszczą jaja niepożądanych organizmów oraz larwy, owady, grzyby i chwasty. Jest to bardzo liczna grupa związków, które stosowane są w rolnictwie, ogrodnictwie oraz znajdują się w niektórych preparatach dla ludzi, czy zwierząt chroniących przed owadami (Nieradko-Iwanicka 2014: 804). Według FAO (2022) pestycydy mogą mieć negatywny wpływ na środowisko poprzez zanieczyszczenie gleby, wody i roślin niebędących przedmiotem zwalczania, co w niektórych przypadkach może spowo-

dować zmniejszenie plonów. Również może to wpływać negatywnie na zwierzęta oraz dojść przez to do zmniejszenia różnorodności biologicznej (Makles i Domański 2008: 9).

FAO (2021) podaje również dokładną definicję pestycydów oraz ich zastosowanie. Pestycydy oznaczają insektycydy, oleje mineralne, herbicydy, grzybobójcze i bakterio-bójcze regulatory wzrostu roślin, rodentycydy i wszelkie inne substancje lub mieszaniny substancji przeznaczone do zapobiegania, niszczenia lub zwalczania wszelkich szkodników, w tym wektorów chorób ludzi i zwierząt, niepożądanych gatunków roślin lub zwierząt wyrządzających szkody podczas produkcji, przetwarzania, składowania, transportu lub wprowadzania do obrotu żywności, towarów rolnych, drewna i produktów z drewna lub pasz zwierzęcych lub substancji, które mogą być podawane zwierzętom w celu zwalczania owadów, pajęczaków lub innych szkodników w ich ciałach lub na ich ciałach. Termin ten obejmuje substancje przeznaczone do stosowania jako regulatory wzrostu roślin, defolianty, osuszacze lub środki przersedzające owoce lub zapobiegające ich przedwczesnemu opadaniu, a także substancje stosowane do upraw przed lub po zbiorach w celu ochrony towaru przed zepsuciem podczas przechowywania i transportu.

Pozostałości preparatów ochrony rośliny odkładają się w produktach roślinnych, które następnie są spożywane, a pestycydy dostające się do organizmu nie pozostają mu objęte.

Jak podaje Trajdos i wsp. (2017), w badaniach monitoringowych Głównego Inspektoratu Ochrony Roślin i Nasiennictwa (GIORiN) pozostałości herbicydów stwierdzano głównie w próbkach warzyw, przede wszystkim w marchwi, selerze i pietruszce. Najczęściej wykrywanymi substancjami były: linuron, trifluralina oraz pendimetalina. Podczas monitoringu krajowego zrealizowanego w latach 2001–2013 odnotowano przekroczenia NDP dla herbicydów w sezonach 2003, 2007 i 2012. Dotyczyły one trzech substancji aktywnych wykrytych łącznie w pięciu próbkach: linuronu – w jednej próbce marchwi (1,4% wszystkich próbek marchwi badanych w danym sezonie) oraz w dwóch próbkach pietruszki (2,3 i 2,7%), lenacylu – w jednej próbce buraka ćwikłowego (3%), a także symazyny – w jednej próbce agrestu (7,1%). Literatura naukowa podaje, iż stężenia pestycydów w roślinach sprzedawanych w marketach nie przekraczają dopuszczalnej normy, ale spożywanie tych produktów regularnie lub w większych ilościach ma negatywny wpływ na nasz organizm.

Zawartość pestycydów w produktach pochodzenia roślinnego przeprowadzili również Dobosz i Jaskólecki (2007), których przedmiotem badań były niektóre produkty żywnościowe pochodzące z wielkich spożywczych przedsiębiorstw takie jak papryka pomarańczowa, truskawka oraz sok z czarnej porzeczki. W papryce oraz soku z porzeczki wyizolowano 20 pestycydów, natomiast w truskawce znajdowało się ich 21. Między innymi w 35% były to pestycydy należące do grupy pyretroidów syntetycznych, które bardzo niekorzystnie wpływają na gospodarkę hormonalną.

Pozostałości pestycydów nie tylko są obecne w roślinach uprawnych, dla których te środki ochrony są przeznaczone. Znajdują się również w paszach zwierząt rzeźnych, których zanieczyszczenie pestycydami będzie skutkowało kumulacją tych substancji w tkankach zwierzęcych. Dodatkowo zanieczyszczenie zbiorników wodnych pestycydami stosowanymi w rolnictwie stanowi poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych i zasobów wody pitnej (Kowalska i Kowalski 2019: 12). W badaniach Lari i wsp. (2014) stwierdzono, że wody powierzchniowe są bardziej zanieczyszczone niż gruntowe,

z większą liczbą i bardziej skoncentrowanymi pozostałościami pestycydów. Powoduje to przedostanie się szkodliwych substancji do organizmu ryb. Wykazano bowiem pozostałości dieldryny, aldryny, endryny, izodryny, endosulfanu w śledziach, dorszach, storniach, okoniach, sandaczach, minogach, babkach obłych, dobijakach i tobiaszach złowionych w Zatoce Gdańskiej (Falandysz i wsp. 1999:136).

Hormony są substancjami chemicznymi pełniącymi wszechstronną rolę w organizmie, m.in. utrzymują homeostazę, regulują procesy rozrodcze, są niezbędne w procesach związanych z rozwojem i wzrostem, a także regulują procesy syntezy, zużycie oraz magazynowanie energii w organizmie. Układ endokrynnny bazuje na interakcjach pomiędzy poszczególnymi hormonami, co powoduje nie tylko szybkie reagowanie na wszelkie zaburzenia homeostazy organizmu, ale przede wszystkim gwarantuje wewnętrzną kontrolę wszystkich mechanizmów zachodzących podczas odpowiedzi organizmu na zmiany. Hormony wydzielane są przez specjalne gruczoły lub komórki endokrynne drogą egzocytozy najpierw do płynu tkankowego, a następnie dyfundują do krwi lub bezpośrednio do tkanek. U ssaków gruczoły wydzielania wewnętrznego to przysadka, szyszynka, tarczyca, przytarczyce, nadnercza, jajniki, jądra i łożysko (Krzymowski i Przała 2015: 115).

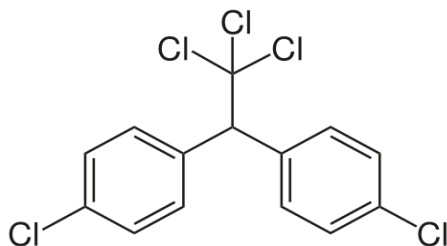
Dostępna literatura tematu umożliwia ocenę, jak substancje chemiczne używane w rolnictwie i przemyśle mogą zakłócać funkcjonowanie hormonalne organizmu człowieka, co może prowadzić do różnych schorzeń, takich jak zaburzenia hormonalne, niepłodność, nowotwory oraz inne choroby przewlekłe. Poprzez analizę dostępnych danych literaturowych można przedstawić konkretne pestycydy, które mają największy wpływ na gospodarkę hormonalną, oraz zrozumieć mechanizmy działania tych substancji na organizm człowieka.

Cel pracy

Celem niniejszej pracy była analiza stanu wiedzy na temat wpływu pestycydów na gospodarkę hormonalną człowieka. Podkreślono także znaczenie ochrony przed narażeniem na pestycydy oraz propagowanie świadomego korzystania z produktów rolniczych i przemysłowych w celu zachowania zdrowia ze szczególnym uwzględnieniem układu hormonalnego.

Charakterystyka wybranych pestycydów

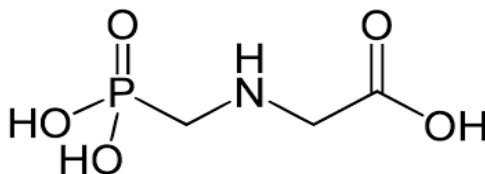
Jednym z najlepiej zbadanych pestycydów jest dihydrodifenylotrichloroetan (DDT) należący do organochloryn. DDT jest metabolizowany do DDE (2,2-Bis(4-chlorofenyl)-1,1-dichloroetylen) (Rys. 1), który ma charakter lipofilowy i w związku z tym gromadzi się w tkance tłuszczowej, wykazując bardzo długi okres biologicznego półtrwania (u człowieka aż 6–10 lat) i to niezależnie od czasu trwania narażenia. DDE zaburza działanie układu endokrynnego poprzez indukcję ekspresji aromatazy oraz stymulację jej aktywności. Natomiast DDT wykazuje działanie podobne do naturalnych estro-



Rys. 1. Struktura chemiczna dichlorodifenylotrichloroetanu

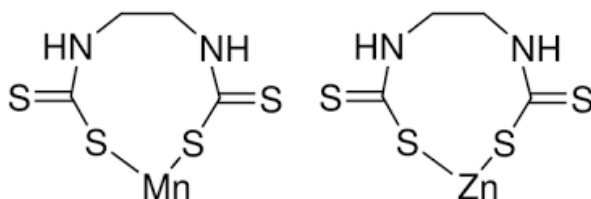
genów i kompetycyjnie wiąże się z receptorami estrogenowymi. Związek ten jest także antagonistą receptora androgenowego (Forma i wsp. 2013: 87). Dzięki swoim estrogenowym właściwościom DDT i jego metabolity mogą powodować powstawanie oraz nasilać rozwój już istniejących nowotworów, w szczególności raka piersi, wątroby, trzustki oraz białaczki. Obserwuje się również jego negatywny wpływ na układ rozrodczy, ponieważ wywołuje zmniejszenie wydzielania testosteronu oraz zwiększenie wydzielania estrogenów. W konsekwencji obserwuje się pogorszenie jakości nasienia spowodowane zmianami w jądrach (Wójtowicz i wsp. 2014: 286).

Wyżej wspomniane pyretroidy syntetyczne, choć występują w składzie leków na świerzb i wszawicę, w większych stężeniach upośledzają gospodarkę hormonalną, a także zakłócają przesyłanie sygnałów między komórkami, blokując kanały jonowe. Powoduje to zachwianie homeostazy organizmu przyczyniając się do powstawania zaburzeń, które mogą spowodować rozwój chorób (Nieradko-Iwanicka 2014: 804; Grotowska i wsp. 2018: 43).



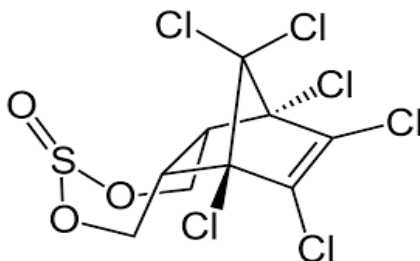
Rys. 2. Struktura chemiczna glifostatu

Glifosat należy do herbicydów najpowszechniej stosowanych na świecie. Jest to organiczny związek chemiczny z grupy fosfonianów (α -aminofosfonianów), w którym jeden z atomów wodoru grupy metylowej połączonej bezpośrednio z fosforem zastępuje glicyną (Rys. 2) (Leśniak i wsp. 2020: 58). Ten związek chemiczny wpływa na zdolność rozrodczą organizmów. Zaburzona zostaje także równowaga hormonalna, wzrasta ryzyko uszkodzenia płodu i wad wrodzonych (Polak-Słowińska 2021: 186). W badaniach Grosickiej-Maciąg (2011) udowodniono, iż glifostat wpływa na podwyższenie stężenia parametrów stresu oksydacyjnego w jądrach oraz na działanie hormonów odpowiedzialnych za zdolność do prokreacji.



Rys. 3. Struktura chemiczna mancozebu

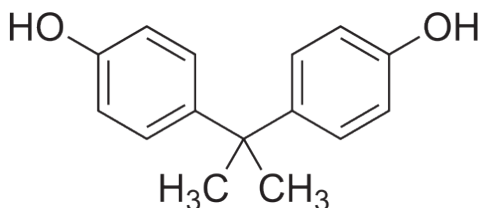
Mancozeb (Rys. 3) jest niesystemowym fungicydem rolniczym ditiokarbaminianowym o wielostanowiskowym, ochronnym działaniu na kontakt. Badania na zwierzętach potwierdzają toksyczność reprodukcyjną i rozwojową u ssaków i sugerują, że samce przewlekłe narażone na mancozeb doświadczają znaczących zmian w procesach fizjologicznych, biochemicznych i patologicznych, które mogą prowadzić do niepłodności. W literaturze naukowej można znaleźć również informacje, iż ta substancja powoduje stres oksydacyjny w erytrocytach ludzkich (Balaji i wsp. 2018: 563). Jednakże zagrożenia dla ludzi ze strony tego związku chemicznego nie zostały jeszcze potwierdzone badaniami.



Rys. 4. Struktura chemiczna endosulfanu

Endosulfan (heksachloro-heksahydro-metano-benzodioksathiepinotlenek) (Rys. 4) jest insektycydem chloroorganicznym (OC) należącym do klasy cyklodien. Pomimo zagrożających życiu właściwości toksycznych endosulfan nadal jest jednym z najczęściej stosowanych pestycydów rolniczych, głównie w krajach rozwijających się, ze względu na wysoką skuteczność oraz niski koszt. U mężczyzn, którzy byli narażeni na działanie tego środka chemicznego, odnotowano spadek liczby plemników oraz w późniejszym okresie nowotwór jąder. Natomiast dla kobiet szczególnie jest niebezpieczny w okresie ciąży, ponieważ kontakt z tą substancją może skutkować poronieniem. Zaburzenia przysadki mogą być obserwowane w zatruciu endosulfanem. Na podstawie wyjściowego poziomu hormonów i wyników dynamicznego testu endokrynologicznego stwierdzono u jednego z badanych pacjentów upośledzenie osi podwzgórze-przysadka-nadnercza i zdiagnozowano u niego niedobór hormonu adrenokortykotropowego (ACTH), a u drugiego pacjenta upośledzenie osi GH-IGF-I, jak również niedobór hormonu wzrostu (GH) (Menezes i wsp. 2017: 29).

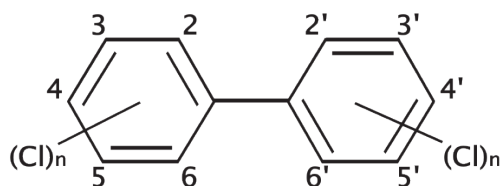
Dysruptory endokrynne są grupą niejednorodnych substancji zarówno naturalnych, jak i syntetycznych. Większość z nich ma grupy fenolowe, dzięki czemu mogą wpływać na syntezę hormonów steroidowych oraz wykazywać powinowactwo do receptorów hormonów. Możliwość współdziałania z receptorami hormonów steroidowych (estrogenów, androgenów i progesteronu) zapewnia podobieństwo między tymi dwoma związkami. Może to spowodować rozwój wielu zaburzeń metabolicznych oraz chorób nowotworowych. Ponadto dysruptory mogą ulegać akumulacji w tkance tłuszczowej. Lipofilne dysruptory endokrynne wydzielają się z adipocytów, następnie wiążą się z receptorami tkankowymi lub komórkowymi, przez co blokują lub imitują odpowiedź hormonalną. Dodatkowo ich aktywność wykryto w płynach biologicznych. Są to substancje wytwarzane przy produkcji pestycydów (Kulik-Kupka i wsp. 2017: 1232).



Rys. 5. Struktura chemiczna bisfenolu A

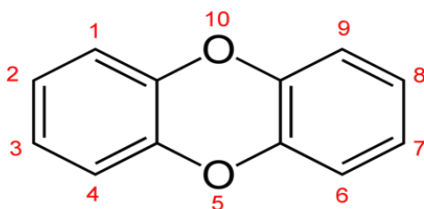
Bisfenol A (4,4'-(propane-2,2-diyl) diphenol; BPA) (Rys. 5) jest to relatywnie słaby ksenoestrogen, gdyż jego powinowactwo do ER α i ER β jest około 1000 – 10 000 razy niższe niż 17 β -estradiolu. Aczkolwiek BPA również w niskich stężeniach indukuje odpowiedź komórek, analogicznie jak to ma miejsce w przypadku stymulacji komórek estrogenami. Ponadto wiadomo, iż metabolity bisfenolu A mogą wykazywać większe powinowactwo do receptorów estrogenowych w porównaniu ze związkiem wyjściowym. Jego negatywne działanie powoduje nieprawidłowy rozwój wielu narządów i układów, w tym prostaty oraz gruczołów mlekowych, układu rozrodczego i jajników. Dodatkowo ekspozycja na ten związek będzie objawiać się zaburzeniami funkcji tarczycy, ponieważ BPA oddziałuje z receptorem androgenowym jako jego antagonistą oraz z receptorami dla hormonów tarczycy. Najnowsze wyniki badań prowadzonych na zwierzętach sugerują, że bisfenol A może wpływać na rozwój embrionalny poprzez zaburzenie mechanizmów epigenetycznych (Forma i wsp. 2013: 88).

Polichlorowane bifenyle (PCB) (Rys. 6) to grupa związków organicznych, które powstają w wyniku zastąpienia części atomów wodoru w pierścieniach bifenylu atomami chloru. PCB negatywnie wpływają na organizm człowieka, ponieważ oddziałują na tarczycę, doprowadzając do hiperplazji lub hipertrofii. Ponadto mogą wpływać na obniżenie stężenia hormonów tarczycy. Podobna budowa przestrzenna fragmentu tych hormonów oraz PCB może zaburzać homeostazę hormonów gruczołu tarczowego w wyniku oddziaływania przez polichlorowane bifenyle na ich receptory. Wykazują również 4-8 krotnie większe powinowactwo do białka przenoszącego hormony tarczycy. PCB mogą także wywoływać niedoczynność tarczycy, zaburzając wydzielanie hormonów przysadki mózgowej oraz neurohormonów podwzgórza. Dodatkowo u kobiet w ciąży, które są narażo-



Rys. 6. Struktura chemiczna polichlorowanych bifenyli

ne na oddziaływanie tych związków jest duże prawdopodobieństwo wystąpienia zaburzeń czynności tarczycy, które będzie powodować zaburzenia rozwoju psychomotorycznego dzieci (Kulik-Kupka i wsp. 2017: 1234).



Rys. 7. Wzór strukturalny dibenzo-1,4-dioksyny

Dioksyny należą do trójpierścieniowych związków aromatycznych powstających między innymi jako produkt uboczny przy produkcji niektórych herbicydów, których przykładem jest dibenzodoksyna (Rys. 7). Negatywne działanie dioksyn na układ hormonalny prowadzi do zmian poziomu hormonów tarczycy z następowym upośledzeniem rozwoju sprawności psychomotorycznej z podwyższonym poziomem hormonu TSH (Brzeski 2011: 161). Wykazano również, że dioksyny poprzez zaburzenie procesów endokrynnych wpływają na poziom hormonów, które regulują rozwój gonad, czas dojrzalności płciowej oraz prawidłowy rozwój drugorzędnych cech płciowych (Biernacki i wsp. 2015: 722).

Wnioski

Wpływ pestycydów na gospodarkę hormonalną człowieka jest niezwykle istotny i może prowadzić do licznych negatywnych skutków zdrowotnych. Analiza badań wykazała, że substancje chemiczne stosowane w pestycydach mogą zakłócać działanie hormonów w organizmie człowieka.

Pestycydy mogą wpływać na gospodarkę hormonalną poprzez działanie na receptory hormonalne, zmiany w produkcji hormonów, a także poprzez stres oksydacyjny. W rezultacie mogą występować zaburzenia w funkcjonowaniu układu hormonalnego, co może

prowadzić do różnego rodzaju schorzeń, w tym np. niepłodności, zaburzeń cyklu miesięczkowego, problemów z tarczycą, czy wpływać negatywnie na rozwój płodu.

Pestycydy, takie jak DDT lub grupa pyretroidów syntetycznych, występują w produktach spożywczych w ilościach nieprzekraczających norm, jednakże nadmierne ich spożywanie przez długi czas może prowadzić do negatywnego oddziaływania na ludzki organizm.

Niektóre substancje obecne w pestycydach, takie jak dioksyny, PCB, czy bisfenol A, są uznane za endokrynnie czynne substancje chemiczne, które mogą zaburzać działanie hormonów i prowadzić do różnych schorzeń. Dlatego ważne jest ograniczenie narażenia na pestycydy oraz kontrola poziomu tych substancji w środowisku i żywności.

Konieczne jest więc monitorowanie poziomu narażenia człowieka na pestycydy oraz podejmowanie działań mających na celu ochronę zdrowia i zapobieganie potencjalnym, negatywnym skutkom działania tych substancji na gospodarkę hormonalną. Warto także promować stosowanie alternatywnych metod rolnictwa, które ograniczają użycie szkodliwych substancji chemicznych, jakimi są pestycydy.

Bibliografia

- Balaji B., Rajendar B., Ramanathan M., 2014, *Quercetin protected isolated human erythrocytes against mancozeb-induced oxidative stress*, „Toxicology and industrial health”, z. 30(6) s. 561-569.
- Biernacki B., Bulenger K., Woźniak A., Gawlik B., Krasucka D., 2015, *Czynniki antropogeniczne a układ endokrynnny*, „Życie Weterynaryjne”, z. 90, s. 720-724.
- Brzeski Z., 2011, *Dioksyny i furany w środowisku i ich wpływ na organizm*, „Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu”, z. 17, s. 161-164.
- Dobosz B., Jaskólecki H., 2007, *Pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego*, „Problemy Ekologii”, z. 11, s. 20-13.
- Falandysz J., Strandberg B., Strandberg L., Bergqvist P. A., Rappe, C., 1999, *Dieldryna, aldryna, endryna, izodryna, endosulfan 1 i 2 w rybach w Zatoce Gdańskiej*, „Roczniki Państwowego Zakładu Higieny”, z. 2(50), s. 131-138.
- FAO 2021: Definitions and classifications of pesticides 2021 (https://www.fao.org/file-admin/user_upload/faoweb/statistics/questionnaires/FAO_Definitions_and_classifications_of_pesticides__2021_.xlsx)
- FAO FAOSTAT 2022: *Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators. Global, regional and country trends, 1990–2020*. FAOSTAT Analytical Brief 46, 1-13.
- Forma E., Szymczyk A., Krześlak A., 2013, *Wybrane ksenoestrogeny i ich wpływ na zdrowie człowieka*, „Folia Medica Lodziensia”, z. 40, s. 79-97.
- Grosicka-Maciąg E., 2011, *Biologiczne skutki stresu oksydacyjnego wywołanego działaniem pestycydów*, „Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej”, z. 65 s. 357-366.
- Grotowska M., Janda K., Jakubczyk K., 2018, *Wpływ pestycydów na zdrowie człowieka*, „Pomeranian Journal of Life Sciences”, z. 64, s. 42-50.
- Kowalska G., Kowalski R., 2019, *Pestycydy – zakres i ryzyko stosowania, korzyści i zagrożenia*, „Annales Horticulture”, z. 29, s. 5-25.
- Krzymowski T., Przła J. (red.), 2015, *Wydzielanie wewnętrzne* [w:] Fizjologia zwierząt, Warszawa.

- Kulik-Kupka K., Nowak J., Korzonek-Szlacheta I., Zubelewicz-Szkodzińska B., 2017, *Wpływ dysruptorów endokrynnych na funkcje organizmu*, „Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej”, z. 71, s. 1231-1238.
- Lari S. Z., Khan N. A., Gandhi K. N., Meshram T. S., Thacker, N. P., 2014, *Comparison of pesticide residues in surface water and ground water of agriculture intensive areas*, „Journal of Environmental Health Science and Engineering”, z. 12, s. 1-7.
- Leśniak P., Manastyrska M., Piedra J. L. V., Księżarczyk M., 2020, *Glifosat – zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt*. „Problemy i wyzwania współczesnego rolnictwa oraz ochrony środowiska”, z. 1, s. 58-62.
- Makles Z., Domański W., 2008, *Ślady pestycydów – niebezpieczne dla człowieka i środowiska*, „Bezpieczeństwo pracy” z. 1, s. 5-9.
- Menezes R. G., Qadir T. F., Moin A., Fatima H., Hussain S. A., Madadin M.,... & Senthilkumaran S., 2017, *Endosulfan poisoning: An overview*, „Journal of forensic and legal medicine”, z. 51, s. 27-33.
- Nieradko-Iwanicka B., 2014, *Zastosowania pyretroidów jako leków, biocydów i pestycydów*, „Problemy Higieny i Epidemiologii”, z. 95, s. 803–805.
- Polak-Śliwińska M., 2021, *The role of glyphosate and its effects on human health and life*. „Technological progress in food processing”, z. 2, s. 184-193.
- Trajdos J., Snopczyński T., Sadowski J., 2017, *Pozostałości herbicydów w roślinach uprawnych*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych”, z. 588, s. 113–127.
- Wójtowicz A.K., Szychowski K.A., 2014, *DDT – przekleństwo czy błogosławieństwo XX wieku?* „Wszechświat”, z. 115 (10 - 12), s. 283-287.