NAUKA, BADANIA I DONIESIENIA NAUKOWE 2020

NAUKI TECHNICZNE I ŚCISŁE

Część II

ISBN 978-83-958175-2-6

Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe

2020

Nauki techniczne i ścisłe

Część II

Idea Knowledge Future

Świebodzice, 2020

Redakcja
dr inż. Tobiasz Wysoczański

Opracowanie materiałów
dr inż. Katarzyna Dereń

Publikacja zawiera wyłącznie prace, które uzyskały pozytywną recenzję wydawniczą.

ISBN 978-83-958175-2-6
ISBN (całość kolekcji) 978-83-953882-9-3

Wydawca: Idea Knowledge Future

Spis treści

„Whose the lipstick on the glass" – czyli wykorzystanie cheiloskopii w praktyce śledczej
Adamczyk Sylwia (1) 6
Ocena możliwości zastosowania Design Thinking w kreowaniu innowacyjnych rozwiązań w przemyśle obuwniczym
Alvarez Joanna (1) 16
Ocena stanu audiosfery a badanie komfortu akustycznego
Czupryńska Gabriela (1), Jamrocha Kaja (1), Kin Maurycy (1) 25
Mechanizm inaktywacji komórek *Staphylococcus epidermidis* w zawiesinie wodnej w obecności fotokatalizatorów TiO_2 i Ag/TiO_2
Dubicki Mateusz (1), Kusiak-Nejman Ewelina (1) 35
Filtry fotokatalityczne do oczyszczania powietrza - problemy z rozwojem bakterii i grzybów na powierzchni filtrów wewnętrznych
Dubicki Mateusz (1), Kusiak-Nejman Ewelina (1) 44
Wpływ wielkości nanocząstek srebra na efektywność procesu inaktywacji mikroorganizmów w obecności fotokatalizatora $AgNPs/TiO_2$
Dubicki Mateusz (1), Kusiak-Nejman Ewelina (1) 53
Wykorzystanie naturalnych warunków akustycznych pomieszczeń w procesie realizacji słuchowiska radiowego
Góral Monika (1), Kin Maurycy (1), Szymański Witold (3) 62
Nanofibers for optical metal sensing: a review
Halicka Kinga (1), Cabaj Joanna (1) 71
Wpływ starzenia naturalnego na zmiany właściwości tworzyw polimerowych
Kalwik Aleksandra (1) 79
Zmiana barwy dźwięku, a stan emocjonalny odbiorcy
Kin Maurycy (1), Pajer Michał (1), Szymański Witold (2) 92
Właściwości mechaniczne różnoimiennych złączy spawanych stali stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym
Klaudia Klimaszewska (1) 101
Nowoczesna żarowytrzymała 11% Cr stal dla energetyki Thor 115
Merda Agata (1) 116
Porównanie nawierzchni tramwajowych stosowanych w Polsce
Rochel Maciej (1) 126

Usage of Y-shaped steel sleepers in continuous welded rail construction
Paulina Szabłowska [1] 140
Drzewa i krzewy jako cenne źródła związków biologicznie aktywnych
Tołpa Jadwiga [1], Wróblewska Agnieszka [1] 154
Terpeny, jako związki ułatwiające penetrację substancji aktywnych przez skórę
Tołpa Jadwiga [1], Wróblewska Agnieszka [1] 166
Przeciwdrobnoustrojowe właściwości olejków eterycznych i ich składników
Tołpa Jadwiga [1], Wróblewska Agnieszka [1] 175
Kurdwanów. Lata 80. dekadą zmian. Świat dawnej wsi i wznoszonego osiedla budynków wielorodzinnych
Woźniczka Magdalena [1] 184
Lithography technologies used in 3D electronic and photonic structures fabrication
Zawadzka Agnieszka [1] 196

„Whose the lipstick on the glass" – czyli wykorzystanie cheiloskopii w praktyce śledczej

Adamczyk Sylwia [(1)]

[1] Studenckie Koło Nauk Kryminalistycznych Wyższej Szkoły Policji w Szczytnie
Sylwia Adamczyk: adamczyksylwia@tutanota.com

Streszczenie
Dokonując analizy miejsca zdarzenia, wykorzystywane są różne metody kryminalistyczne, pozwalające na identyfikację osób w nim uczestniczących. Jedną z nich jest cheiloskopia - polega ona na analizie czerwieni wargowej, czyli kolokwialnie mówiąc – śladów ust. Ze względu na fakt coraz szerszej popularyzacji wiedzy na temat technik kryminalistycznych, jedynie wdrażanie unowocześnień może pozwolić na oczekiwaną efektywność. Istotną kwestią, która zostanie poruszona w artykule będzie zaktualizowanie zagadnień związanych z opisywaną ekspertyzą. Poddana analizie zostanie również przydatność dowodowa cheiloskopii w porównaniu z innymi, bardziej tradycyjnymi technikami śledczymi oraz przedstawione zostaną odpowiedzi na pytania typu: gdzie szukać i w jaki sposób ujawniać ślady cheiloskopijne nowoczesnymi metodami?

Słowa kluczowe: kryminalistyka, cheiloskopia, czerwień wargowa, identyfikacj

„Whose the lipstick on the glass" - use of cheiloscopy in investigative practice

Summary
When analyzing the place of incident, various forensic methods are used to identify the people involved. One of them is cheiloscopy - it involves the analysis of lip red, or colloquially speaking - lip marks. Due to the fact that knowledge on forensic techniques is becoming more and more popular, only the implementation of modernizations can allow for the expected effectiveness. An important issue that will be addressed in the article will be to update the issues related to the expertise described. The evidence-usefulness of cheiloscopy in comparison with other, more traditional investigative techniques will also be analyzed, and the answers to questions such as: where to look and how to reveal cheiloscopic traces by modern methods will be presented.

Key words: forensics, cheiloscopy, lip red, identification

1. Wstęp

Kryminalistyka to szeroka dziedzina zajmująca się dochodzeniem śledczym, w tym identyfikacją ciała, która ogrywa znaczącą rolę w późniejszym procesie. Jedną z niestandardowych metod rozpoznawania śladów jest cheiloskopia. Nazwa ma swoje pochodzenie od dwóch greckich słów: cheilos – warga i skopein – patrzeć. Cheiloskopia jest, zatem techniką śledczą, zajmującą się badaniem czerwieni wargowej, która stanowi przejście między zewnętrzną a wewnętrzną warstwą wargi człowieka i nazywa się również częścią pośrednią wargi. Brodawki skórne czerwieni wargowej tworzą rozbudowany układ bruzd, budując charakterystyczny dla każdego człowieka rysunek, który pozostaje unikatowy i niezmienny przez 10 lat (Urbanowicz, 2004).

Zainteresowanie cheiloskopią sięga początkami XX wieku, kiedy to zaczęto interesować się indywidualnością układu bruzd czerwieni wargowej. W 1902 r. zjawisko to opisał angielski biolog i genetyk – R. Fisher. Przydatność tego odkrycia dla praktyki kryminalistycznej została dowiedziona dopiero przez uczonych japońskich – Y. Tsachihashiego i K. Suzukiego, którzy w latach 1968–1971 przeprowadzili badania 1364 osób w Department of Forensic Odontology na Uniwersytecie w Tokio. W rezultacie badania te potwierdziły, iż układy linii na czerwieni wargowej są unikatowe dla każdego człowieka. Okazały się one kamieniem milowym dla nowej metody identyfikacji sprawcy przestępstwa. Dopiero w 1966 r. zaczęto interesować się cheiloskopią w Polsce, co było skutkiem odkrycia śladów czerwieni wargowej na szybie okiennej w trakcie dokonywania oględzin miejsca włamania. Tą problematyką zajął się Jerzy Kasprzak, publikując od 1984 r. wyniki swoich badań związanych z daną dziedziną. W wyniku analizy mikroskopowej śladów czerwieni wargowej pobranych od 1500 osób Jerzy Kasprzak wyodrębnił 23 rodzaje cech indywidualnych. Cechy te występują we wzajemnych układach. Element jednej cechy może stać się elementem innej stąd też na 400 śladów, zliczono 458 215 cech indywidualnych (Kasprzak, 1986).

Cechy biologiczne czerwieni wargowej odgrywają znaczącą rolę w procesie identyfikacji sprawcy przestępstwa. Są one unikatowe dla każdego człowieka, dlatego można zauważyć różnice w budowie, przede wszystkim w występowaniu bruzd czerwieni wargowej, tworzących indywidualny układ linii, przydatny w celach klasyfikacyjnych poszczególnych wzorów linii czerwieni wargowej. „Najbardziej charakterystycznym wycinkiem będzie środkowy fragment czerwieni wargi dolnej, ponieważ jest dobrze widoczny w każdym przypadku ujawniania śladu, a jego długość wynosząca 10 mm jest wystarczająca dla prowadzenia badań klasyfikacyjnych" (Kasprzak i Łęczyńska, 2011).

2. Ujawnianie śladów cheoiloskopijnych

Miejsce zdarzenia jest największym źródłem informacji na temat przestępstwa i osobach w nim uczestniczących. Ślady pozostawione na miejscu przez sprawcę muszą być precyzyjnie ujawnione, ale przede wszystkim dobrze zabezpieczone w taki sposób, aby mogły stanowić niezaprzeczalny dowód w procesie karnym. Stanowią one jedyny i niepowtarzalny materiał umożliwiający późniejszą identyfikację sprawcy przestępstwa. W związku z tym, oględziny miejsca zdarzenia należy przeprowadzić możliwie jak najszybciej, aby zapobiec zniszczeniu, zniekształceniu bądź przemieszczeniu się śladów tam znajdujących.

Istotne dla dalszego przebiegu badań pozostawionych śladów jest odpowiednie obchodzenie się z nimi, głównie poprzez unikanie działań, które mogłyby wywołać

niepotrzebne reperkusje (Jerzewska, 2002). W większości przypadków, ślady pozostawione na powierzchniach takich jak naczynia czy szyby są niedostrzegalne na pierwszy rzut oka, w przeciwieństwie do warg pokrytych kolorową substancją, np. szminką, pomadką. Należy wtedy dokonać odpowiednich działań, służących ujawnieniu śladu tak, aby był on przejrzystym materiałem dowodowym w procesie karnym.

Istnieje kilka metod ujawniania śladów cheiloskopijnych: mechaniczna, chemiczna, fizykochemiczna i optyczna. Ostatnia z nich jest wykorzystywana, gdy ślady są niewidoczne na pierwszy rzut oka. Polega ona na zastosowaniu różnych świateł, np. białego, żarowego, oświetlenia laserowego i pasm promieniowania oświetlaczy kryminalistycznych. Na podłożach porcelanowych i fajansowych ślady warg suchych i zwilżonych substancją ślinową po kilku dobach są już słabo widoczne, dlatego istotne będzie również tzw. oświetlenie skośne. W przypadku ujawniania śladów istnieje pewna hierarchia. Najpierw stosuje się metodę optyczną, a ewentualnie później, gdy nie wykaże występowania śladu czerwieni wargowej, używa się metody fizycznej, w trakcie, której nie zmieniają się właściwości badanego śladu (np. mierzenie, ważenie, określanie przewodnictwa elektrycznego, temperatury topnienia lub wrzenia), tak, więc tę samą próbkę można wielokrotnie przebadać kilkoma metodami. Oprócz metody mechanicznej stosowane są również metody chemiczne i fizykochemiczne. W metodzie chemicznej używa się w miejscu występowania śladów czerwieni wargowej odpowiednie odczynniki chemiczne takie jak: ninhydryna, azotan srebra oraz para jodu. Spośród metod fizykochemicznych najlepsze efekty daje cyjanoakrylan, bowiem można go stosować na powierzchniach gładkich i niechłonnych. Ujawnianie prowadzi się za pomocą klejów cyjanoakrylowych, specjalnych folii z tą substancją, a także pistoletów cyjanoakrylowych. Proces ten odbywa się w miejscach, które mogą zapewnić hermetyczność – specjalne komory bądź zwykłe akwaria. Metody chemiczne zmieniają (często nieodwracalnie) właściwości badanego śladu (np. reakcje chemiczne wytrącania osadu, reakcje barwne, spalanie). Należy, zatem przed rozpoczęciem badań dokładnie zaplanować ich przebieg i próbkę podzielić na tyle części, ilu badaniom zostanie ona poddana (Bogusz i in., 2013)

3. Zabezpieczanie śladów cheiloskopijnych

Ujawniony ślad czerwieni wargowej jest najczęściej mało trwały, dlatego też powinno się go zabezpieczyć w krótkim odstępie czasu od momentu jego wykrycia. Można wyróżnić trzy formy zabezpieczania śladów: zabezpieczenie procesowe, utrwalenie techniczne śladu oraz zabezpieczenie techniczne. Czynnością procesowo-kryminalistyczną, której rezultatem może być ujawnienie i zabezpieczenie śladów czerwieni wargowej, mogą być oględziny

miejsca zdarzenia. Podstawą prawną dla przeprowadzenia tego rodzaju czynności jest przede wszystkim art. 207 § 1 Kodeksu postępowania karnego. W trakcie procesu zabezpieczania śladów należy zacząć od sfotografowania śladu w taki sposób, aby dokładnie były widoczne istotne cechy śladu. Ten sposób zabezpieczenia technicznego śladu ma wiele zalet; nie niszczy śladu (można wykonać dowolną liczbę fotografii bez utraty wyrazistości śladu), proces zabezpieczania trwa bardzo krótko, nie wymaga on wykonania skomplikowanych czynności. Należy jednak pamiętać o tym, że aparat fotograficzny do tego rodzaju zdjęć musi charakteryzować się odpowiednimi parametrami, np. matrycą, która powinna mieć odpowiednio dużą rozdzielczość, a także optyką pozwalającą na wykonanie zdjęć w skali makro. Zabezpieczenia śladu wraz z podłożem, wykonanego niezależnie od zabezpieczenia fotograficznego jest sposobem zabezpieczenia najmniej ingerującym w ślad. Jeśli jest to tylko możliwe, należy korzystać właśnie z tego sposobu zabezpieczania śladów. W laboratorium biegły ma zdecydowanie lepsze warunki pracy niż policjanci na miejscu oględzin, dlatego ślad z podłoża może zostać lepiej zabezpieczony. Procedura ta jest oczywiście możliwa tylko wtedy, gdy podłoże śladu jest na tyle małe, by dało się je zapakować w celu uchronienia śladu przed zmianami oraz przesłać do laboratorium. Istnieje możliwość zabezpieczenia w ten sposób śladu w postaci odwzorowania na powierzchni szklanki bądź ostrego narzędzia.

Kolejno następuje przeniesienie śladu na folię daktyloskopijną. Folia jednostronnie jest pokryta lepką substancją (żelatyną albo klejem), do której po przyłożeniu do podłoża przykleja się ujawniony uprzednio przy pomocy proszku ślad. W praktyce spotyka się w jednostkach Policji folie koloru czarnego, białego oraz folie przezroczyste. Podobnie jak przy wyborze proszku daktyloskopijnego, obowiązuje zasada kontrastu: jeśli użyto proszku jasnego (argentorat), ślad należy przenieść na folię czarną, jeśli natomiast ciemnego (ferromagnetyk), to na folię przezroczystą (białą). Przy zabezpieczaniu śladu na folię należy pamiętać o tym, aby w obrębie zabezpieczonego śladu nie było baniek powietrza.

Folia daktyloskopijna doskonale nadaje się do zabezpieczania śladów ujawnionych na podłożach płaskich. Jednak z uwagi na swoją sztywność nie można jej stosować do podłoży nieregularnych, ponieważ nie będzie ona przylegać do podłoża całą swoją powierzchnią. W takich przypadkach używa się pasty silikonowej. Zestaw składa się z silikonu właściwego i utwardzacza, które miesza się bezpośrednio przed nałożeniem na podłoże z ujawnionym śladem.

Istotnym elementem jest również opisanie w metryczce i protokole oględzin znaleziony ślad, który ma wartość dowodową w całym procesie. Należy tak zabezpieczyć ślad, aby uniknąć kontaminacji, czyli zmieszania właściwości składnikowych, zachować w miarę

możliwości fizyczną integralność śladu oraz zabezpieczyć go przed degradacją. Do tego celu najczęściej wykorzystuje się walizki śledcze, czyli zestawy narzędzi niezbędnych do zabezpieczenia śladu.

W protokole oględzin zamieszcza się między innymi:

- dokładny opis miejsca ujawnienia śladu, a także odległości, w jakich znajdował się w stosunku do nieruchomych punktów odniesienia;
- opis przedmiotu bądź podłoża, na którym ślad ujawniono, z dokładnym opisem jego właściwości; charakterystykę śladu obejmującą formę odwzorowania, rodzaj odwzorowania i wielkość, a także, w przypadku przedmiotów, ich rodzaj, wymiary, materiał, kolor i cechy szczególne;
- metodę jaką ślad został ujawniony;
- oznaczenie śladu, które będzie zgodne z oznaczeniami na fotografii dokumentacyjnej; sposób, w jaki ślad został zabezpieczony.

Po spisaniu protokołu należy go odczytać i podpisać na miejscu jego sporządzenia. Podpisy składają: kierownik czynności oraz wszyscy uczestnicy oględzin. Jeżeli do udziału w oględzinach wezwani są specjaliści, to ten fakt również odnotowuje się w protokole oględzin. Protokół jest tylko miejscem procesowego zabezpieczenia ujawnionego na miejscu zdarzenia śladu, jako forma utrwalenia czynności dowodowej; np. oględzin, których jednym z rezultatów może być ujawnienie śladów czerwieni wargowej. Oprócz tego dokonuje się faktycznego zabezpieczenia śladu i przygotowania go do przetransportowania z miejsca oględzin, przy zachowania ogólnych zasad bezpieczeństwa oraz opakowania śladu, aby zapobiec próbom nielegalnego wprowadzenia zmian do materii śladu. Czyni się to poprzez plombowanie zamknięć, stemplowanie znakami urzędowymi, a na opakowaniu umieszcza się opis śladu. Jeżeli nie można na nim umieścić opisu śladu, sporządza się go na tzw. metryczce śladu, na trwałe dołączonej do opakowania. Powinna ona zwierać następujące informacje: nazwę jednostki, z której funkcjonariusze dokonywali czynności; miejsce i czas zabezpieczenia; dokładne oznaczenie czynności procesowej; postać śladu; formę ujawnienia i opakowanie śladu; numer ewidencyjny śladu; podpisy wykonujących czynności; sygnaturę sprawy, jeśli jest już nadana. Oprócz tego do informacji zawartych w protokole może być dołączona dokumentacja techniczna w formie szkiców, zdjęć bądź nagrań video (Widacki, 2012).

4. Badania ujawniające wiek śladu cheiloskopijnego

Wyróżnia się dwie istotne metody przeprowadzania badań mających oceniać wiek śladu cheiloskopijnego: metodę badań porównawczych, a także metodę eksperymentu (Kasprzak i Łęczyńska, 2011). Metoda badań porównawczych polega na zestawianiu śladu dowodowego ze wzorcem. Wzorzec dla takich badań stanowią tabele przedstawiające uśredniony rozkład współczynnika czytelności śladu w zależności od takich okoliczności, jak rodzaj śladu, rodzaj podłoża, warunki fizyczne na miejscu zdarzenia, upływ czasu w okresie do 10 tygodni od ujawnienia. Tabele te przedstawiają ślady trzech kategorii: warg suchych, warg zwilżonych śliną, warg pokrytych substancją tłuszczową, na takich rodzajach podłoża jak szkło, porcelana, tworzywa sztuczne, papier. Tabele uwzględniają również takie czynniki jak wystawienie śladu cheiloskopijnego na działanie czynników fizycznych, tj. zabrudzenia.

Metodę eksperymentu natomiast powinno się stosować równolegle z metodą poprzednią. Polega ona na pobraniu od podejrzanego śladu czerwieni wargowej i przechowywaniu go w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków miejscu zdarzenia. Tak otrzymane ślady porównawcze dzieli się następnie na dwie grupy. Pierwszą grupę śladów ujawnia się z czasem ustalonym przez organ ścigania, a drugą zgodnie z czasem podanym przez podejrzanego. Następnie ślady te zostają poddane porównaniu (Kasprzak i Łęczyńska, 2011).

5. Badania porównawcze

Pobieranie materiału porównawczego dokonuje się: metodą z wykorzystaniem wałka cheiloskopijnego – na wałek zakładamy kawałek papieru o wymiarach 125 mm x 45 mm, osoba powinna posmarować wargi cienką warstwą kremu kosmetycznego; używa się specjalnych kart cheiloskopijny w celu pobrania materiału, a także metodą uzupełniającą – musi być podobny do podłoża i sposobu pozostawienia w stosunku do śladu dowodowego.

Badań identyfikacyjnych można dokonać trzema metodami technicznymi:

1) metodą wyznaczania cech wspólnych – między materiałem dowodowym a porównawczym, należy wyznaczyć cechy wspólne, do których zaliczają się cechy indywidualne z opracowanego katalogu 23 rodzajów cech – 7 wspólnych cech stanowi minimum identyfikacyjne (Polska), a zdaniem J. Kasprzaka powinno się wyszczególnić ok. 20 cech bardzo wyraźnych, omijając całą gamę kropek, zespołów kropek czy oczek;

2) metodą montażu fotograficznego – można wykonać wzajemny montaż części obydwu fotografii – fotografia śladu dowodowego, jak i śladu porównawczego; polega na sprawdzeniu dopasowania cech o konstrukcji liniowej;

3) metodą konturową – polega na obrysie na przezroczystej folii wybranego, charakterystycznego zespołu cech ze śladu dowodowego i porównanie tego zespołu cech na śladzie porównawczym (Kasprzak, 1991).

6. Innowacyjne technologie wykorzystywane w cheiloskopii

W zależności od rodzaju powierzchni, na której pozostawiono odcisk wargi, stosuje się różne metody lokalizowania i wywoływania niewidocznych śladów. Do oceny wydruków wymagany jest wysoki stopień wizualnego kontrastu między wzorami warg a powierzchnią, na której osadzono odcisk wargi. Konwencjonalne proszki do śladów daktyloskopijnych (czerwony, czarny i srebrny metalik), cyjanoakrylan i odczynniki, takie jak ninhydin i lizochrom (Sudan III, czerwony olej O i czarny Sudan) są pomocne w identyfikacji ukrytych odcisków warg. Lizochromy są szczególnie bardziej skuteczne w opracowywaniu zarówno nowych, jak i starszych odcisków, ponieważ mają zdolność do barwienia kwasów tłuszczowych i są bardziej wrażliwe na oleje wydzielane z ust. Jeśli kolor wywoływacza i kolor powierzchni, na której leży odcisk warg, jest taki sam, wówczas do wykrywania odcisków warg można zastosować barwniki fluorescencyjne (Castello i in., 2005). A. Castello zbadał świecące odciski warg, w których czerwony nil był używany, jako wywoływacz ukrytych odcisków warg, które wytwarzały fluorescencję.

Cyjanoakrylowe komory **laboratyjne** - urządzenia te to nowoczesny, zaawansowany technologicznie sprzęt, którego zadaniem jest ujawnienie odbitek śladów daktyloskopijnych. Chodzi tu o ślady linii papilarnych, czerwieni wargowej, małżowiny usznej czy śladów rękawiczek, pozostawionych na miejscu popełnienia przestępstwa, a następnie zabezpieczonych do celów procesowych. Działanie tego sprzętu polega na realizacji w komorach procesu polimeracji umieszczonych tam cyjanoakrylów. Dzieje się to w wyniku poddania tej substancji wysokiej temperaturze min. 120° C. W tak wysokiej temperaturze i przy dużej wilgotności estry kwasu cyjanoakrylowego w zetknięciu z umieszczonym w komorze zabezpieczonym materiałem polimeryzują, uwidaczniając trwały, biało-szary osad, czyli ślady linii papilarnych. Ta metoda pozwala na odzyskanie odcisków z rożnych powierzchni, a co istotne umożliwia wykrywanie śladów daktyloskopijnych po kilku miesiącach, a nawet latach. Taki wykryty ślad zostaje następnie zabezpieczony i poddany porównaniu z odciskami linii papilarnych podejrzanego.

WETWOP jest nowoczesną mieszanką służącą do ujawniania śladów na klejących powierzchniach. Ujawnione ślady są znacznie wyższej, jakości od tych, które ujawnia się za pomocą roztworu gencjany lub Sticky-Side. WETWOP dostępny jest w wersji z białym lub czarnym pigmentem oraz w wersji aktywnej w świetle UV. WETWOP permanentnie ujawnia

ślady, wiernie oddając detale linii papilarnych. W przeciwieństwie do innych metod ma lepszy kontrast i nie pozostawia zabarwienia na podłożu. Można go stosować na takich lepkich powierzchniach, jak: taśma biurowa nylonowa, taśma maskująca, taśma malarska ochronna, samoprzylepna taśma papierowa wzmocniona i inne rodzaje taśm, a także do celofanu. WETWOP-u używa się, nanosząc go na badaną powierzchnię za pomocą pędzla z włosia wiewiórki lub wielbłąda, następnie pozostawiając na kilkanaście sekund i zmywając w zimnej wodzie.

Przeprowadzono również badanie dotyczące czasu trwania i wiarygodności odcisków warg, jako fizycznych dowodów na miejscu przestępstwa. Wniosek był następujący - odciski warg na białym papierze są niezawodne do 12 tygodni, a na szkle - do 6 tygodni, jeśli są wystawione na warunki otoczenia. Jednak na szkle odciski warg są stabilne do 9 tygodni, jeśli są przechowywane w zamkniętym pojemniku z temperaturą dostosowaną do około 25˚C. Po zebraniu odcisków warg odbitki można analizować ręcznie porównać i dopasować. Jednak, podobnie jak analiza wydruku śladów daktyloskopijnych, metody cyfrowe niezwłocznie manipulują obrazami w celu szybkiej i niezawodnej analizy wydruku warg (Osama, 2014).

7. Podsumowanie

Ślady kryminalistyczne to wszelkie zmiany w obiektywnej rzeczywistości, które jako spostrzegalne znamiona po zdarzeniach będących przedmiotem postępowania stanowią podstawę do odtworzenia przebiegu tych zdarzeń zgodnie z rzeczywistością. Jedną z bardzo ważnych, aczkolwiek często pomijanych technik kryminalistycznych jest cheiloskopia. Wiedza na ten temat okazuje się niezwykle przydatna, a nawet w niektórych przypadkach niezbędna dla prawidłowego odtworzenia wydarzeń z miejsca przestępstwa. Opracowano szereg metod zabezpieczania, utrwalania i porównywania śladów czerwieni wargowych, dostosowanych do podłoża, na jakim znajdował się ślad oraz jego, jakości i czytelności. Zwiększanie dokładności badań przeprowadzanych na fotografiach odbicia czerwieni wargowej poprzez stosowanie specjalistycznych programów komputerowych, również służy skuteczności przeprowadzanych śledztw i dochodzeń. Odciski warg można uznać za ważne dowody pozwalające zidentyfikować podejrzanych i ofiary, a zatem odciski te mogą stanowić potencjalne źródło informacji dla współczesnej kryminalistyki.

8. Literatura

Bogusz I., Bogusz M., Technika kryminalistyczna. Ślady biologiczne, Wyd. CSP, Legionowo 2013, s. 250-272.

Castello A., Alvarez M., Verdu F., Luminous lip-prints as criminal evidence, Forensic Sci Int 155: 185-7, 2005.

Gruza E., Goc M., Moszczyński J., Kryminalistyka – czyli rzecz o metodach śledczych, Wydawnictwo Akademickie i Profesjonalne, Warszawa 2008, s.67-92.

Herrera L., Fernandes C., Serra M., Human identification by means of conventional and digital Cheiloscopy: a study of the literature, Rev Gaúcha Odontol, 2013, p.83-81.

Hołyst B., Kryminalistyka, R-Lexis Nexis, 2007, s. 180-224.

Hołyst B., Psychologia kryminalistyczna, Warszawa: LexisNexis, 2009, s. 142-158.

Jatti D., Rastogi P., Digital Analysis of Lip Prints for Personal Identification: A Cross Sectional Study in South Indian Population, Indian Acad Forensic Med, 2015, p.24.

Jerzewska J., Od oględzin do opinii biegłego, Dom Wydawniczy ABC, Warszawa 2002, s. 130-145.

Moszczyński J., Daktyloskopia, Warszawa 1997, s. 167-184.

Kasprzak J., Łęczyńska B., Cheiloskopia. Identyfikacja człowieka na podstawie czerwieni wargowej, Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP, Warszawa 2001, s. 55.

Kasprzak J., Łęczyńska B., Nietypowy przypadek identyfikacji cheiloskopijnej, Problemy Kryminalistyki, 1998, s.25-48.

Kasprzak J., Otoskopia kryminalistyczna: system identyfikacji, zagadnienia dowodowe, Wyd. UWM, Olsztyn 2003, s. 40-46.

Kędzierska G., Kędzierski W., Kryminalistyka. Wybrane zagadnienia techniki, Szczytno 2011, s.113.

Kowalik J., Daktyloskopia i pokrewne metody identyfikacji człowieka, Szczytno 2001, s. 34-38.

Osama R., Abdullatif AM., Ismail AK., Duration of reliability of lip print as physical evidence at scene of a crime, Intl Res J Appl Basic Sci 8: 2014, 26-33.

Urbanowicz Z., Podręczny słownik mianownictwa anatomicznego, Lublin 2004, s. 170.

Sharma P, Saxena S, Rathod V. Comparative reliability of cheiloscopy and palatoscopy in human identification. Indian Journal of Dental Research. 2009, 18-24.

Suzuki K., Tsuchiahashi Y., A new attempt of personal identification by means of lip print. Canadian Society of Forensic Science Journal. 1971, 24.

Szmigielska J., Ślady linii papilarnych małżowiny usznej i czerwieni wargowej jako źródła identyfikacji człowieka w polskiej praktyce kryminalistycznej, Wrocław 2007, s. 22.

Widacki J., Białek I., Kryminalistyka, wyd. C.H. BECK, 1999, 87-95.

Ustawa z dnia 6 czerwca 1997 r. – Kodeks postępowania karnego (Dz. U. z 2020, poz. 30 z poźn. zm.)
http://isp.policja.pl/isp/aktualnosci/7767,Nowy-sprzet-do-ujawniania-sladow-daktyloskopijnych.html [data korzystania:28.04.2020].

Ocena możliwości zastosowania Design Thinking w kreowaniu innowacyjnych rozwiązań w przemyśle obuwniczym

Alvarez Joanna [(1)]

[1] Zakład Przemysłu Obuwniczego, Sieć Badawcza Łukasiewicz – IPS w Krakowie
Joanna Alvarez: jalvarez@ips.krakow.pl

Streszczenie
Celem opracowania była ocena koncepcji myślenia projektowego (ang. Design Thinking) jako współczesnego narzędzia do kreowania nowych rozwiązań produktowych w branży przemysłu obuwniczego. Przeanalizowano problematykę projektowania obuwia w oparciu o studium przypadku projektowania dedykowanego obuwia specjalnego, tj. obuwia profilaktyczno-terapeutycznego dla osób dorosłych, jak również o przepisy prawne regulujące bezpieczeństwo produktu oraz analizę literatury przedmiotu. W wyniku teoretycznego rozważania istoty metodologii Design Thinking, zakładającej dogłębne poznanie potrzeby użytkownika, wnioskowano o korzyściach z jej zaimplementowania w procesie projektowania innowacji produktowych, zwłaszcza dla wymagającego odbiorcy, jakim jest użytkownik obuwia specjalnego; w konsekwencji – poszerzenia oferty rynkowej i poprawy konkurencyjności firm produkujących tego rodzaju produkty.

Słowa kluczowe: myślenie projektowe, projektowanie innowacji, obuwie specjalne, przemysł obuwniczy

Assessment of the possibilities to use Design Thinking for creating innovative solutions in the footwear industry

Summary
The aim of the study was to assess the Design Thinking concept as a modern tool for creating new product solutions in the footwear industry. The issues of footwear design were analyzed based on a dedicated special footwear design case study, i.e. prophylactic and therapeutic footwear for adults, as well as legal regulations for product safety and literature on the subject analysis. As a result of the theoretical consideration of the essence of Design Thinking methodology, assuming an in-depth knowledge of the user's needs, it was concluded that the benefits of its implementation in product innovation design process, especially for the demanding customer who is the special footwear user; as consequence – expanding the market offer and improving the competitiveness of companies producing this type of products.

Keywords: design thinking, innovation design, special footwear, footwear industry

1. Wstęp

W przemyśle obuwniczym innowacyjność produktowa wiąże się zwykle ze znaczącym ulepszeniem parametrów technicznych, komponentów i materiałów oraz funkcjonalności obuwia lub rozszerzeniu struktury asortymentowej o nowy produkt. Takim działaniom powinny towarzyszyć prace badawczo-rozwojowe (B+R) prowadzone samodzielnie przez producentów bądź realizowane przez inne podmioty. Jednak współcześnie, zdaniem Kozłowskiej (Kozłowska, 2016), konieczność ta jest słabo uświadomiona, czego powodem jest trudna sytuacja finansowa firm lub niechęć do ryzykownych przedsięwzięć. Nowy produkt (w omawianym przypadku – obuwie) styka się z jego odbiorcą (użytkownikiem) najczęściej dopiero na rynku – miejscu potwierdzenia lub braku akceptacji zgodności

produktu z potrzebami użytkowników (Sosnowska, 2000). Dla producenta nowym produktem jest zwykle ten, który posiada nowe rozwiązania techniczno-technologiczne, podczas gdy konsumenta będzie interesować to, czy ten produkt zaspokoi jego nowe potrzeby lub zaspokoi potrzeby istniejące w nowy sposób. Nowy produkt powinien, więc być rozpatrywany zarówno z punktu widzenia producenta, jak i konsumenta. Pojęcie zaspokojenia potrzeb użytkownika kojarzone jest w ostatnich latach z koncepcją myślenia projektowego (ang. Design Thinking) – skupionego przede wszystkim na człowieku jako użytkowniku, które przez interdyscyplinarność daje możliwość planowania, testowania i wdrażania innowacji m.in. w produktach, w warunkach ich ciągłego rozwoju (Derlukiewicz i in., 2018). W projektowaniu innowacji obuwniczych nie stosuje się metodologii Design Thinking, co wynika być może z trywializowania problematyki tej branży lub też z braku zainteresowania producentów innowacyjnymi (poza stosowaniem nowych technologii) metodami projektowania nowego produktu.

Celem niniejszego opracowania jest analiza problematyki projektowania i modelowania wyrobów przemysłu obuwniczego, w szczególności obuwia specjalnego oraz wymagań, które muszą zostać spełnione, by nowy produkt trafił na rynek. Założono, że głębokie zrozumienie problemów i potrzeb użytkownika, będących podstawą metodologii Design Thinking, pozwoli usprawnić proces kreowania dedykowanych rozwiązań, a zaangażowanie go we współtworzenie nowego produktu zniweluje nieporozumienia na płaszczyźnie projektant – użytkownik i docelowo wpłynie na poszerzenie oferty rynkowej tego rodzaju asortymentu. Analizę przeprowadzono w oparciu o badania jakościowe z wykorzystaniem metody studium przypadku projektowania obuwia specjalnego, pogłębionej analizą literatury przedmiotu oraz własnymi doświadczeniami z zakresu wykorzystywania myślenia projektowego przy tworzeniu innowacyjnych produktów, jako najwłaściwszych na aktualnym etapie rozwiązania ww. problemu o charakterze poznawczym. Analiza ta stanowić będzie punkt wyjścia dla dalszych badań ilościowych.

2. Opis przypadku

Projektowanie i wprowadzanie na rynek nowego modelu obuwia powszechnego użytku jest, zdaniem współczesnych jego projektantów, długim i żmudnym procesem, polegającym na planowaniu i zbieraniu wytycznych projektowych zawierających opis produktu, wymagań funkcjonalnych, odbiorcy, rynkowej ceny i modeli konkurencyjnych. Na ich podstawie projektanci wykonują wiele szkiców w poszukiwaniu odpowiedniego pomysłu na dany model. Po kilku tygodniach zostaje wybrany ostateczny projekt, a po zatwierdzeniu kolekcji na dany sezon tworzona jest dokumentacja techniczna dla fabryki. Następnie przesyłane są

pierwsze prototypy, które poddaje są dokładnym testom użytkowym i ocenie pod względem potencjału rynkowego. Uzyskane dane pozwalają na wprowadzenie poprawek, uwzględnianych przez fabrykę, w wyniku, czego doskonalony jest prototyp. W fabryce dokonywane są ostatnie korekty, planowana jest linia produkcyjna i testowane są materiały. Po około sześciu miesiącach pracy obuwie gotowe jest do produkcji, natomiast trafia ono do sklepu po około ośmiu miesiącach. Przytoczone dane nie zdradzają zawiłości związanych z powstawaniem nowego typu obuwia. W opisie tego procesu pominięta została choćby stopa ludzka stanowiąca punkt wyjścia dla konstrukcji kopyta i obuwia. Proces projektowania i modelowania obuwia wymaga znajomości anatomii stopy i jej wpływu na konstrukcję obuwia, pomiarów antropometrycznych stóp, ich przenoszenia na wymiary kopyt i umiejętności doboru/modelowania kopyt, znajomości zasad projektowania wierzchów i cholewek oraz modelowania obcasów i spodów obuwia, jak też znajomości aktualnych trendów mody w obuwiu i dodatkach (Ziajka, 1994). Modelarstwo obuwnicze łączy świat sztuki (projektowanie, stylizacja) ze światem techniki (konstruowanie, modelowanie). O estetycznym kształcie obuwia i jego przydatności funkcjonalnej decyduje kształt i konstrukcja kopyt, w których uwzględnione zostały anatomiczne szczegóły budowy stóp, zmiany, którym one ulegały w czasie oraz wpływ mody, która nie zaburzy komfortu użytkowania obuwia. Całemu procesowi wytwarzania nowego obuwia towarzyszy ponadto konieczność zapewnienia bezpieczeństwa produktu, co wiąże się z przestrzeganiem przepisów prawnych. Jako że w Polsce obowiązuje ustawa o ogólnym bezpieczeństwie produktów (Dz.U. 2003 nr 229 poz. 2275), producenci zobowiązani są wprowadzać na rynek wyłącznie produkty bezpieczne, które w zwykłych lub innych, dających się rozsądnie przewidzieć warunkach używania (włączając czas korzystania z produktu) nie stwarzają żadnego zagrożenia dla konsumentów lub stwarzają znikome zagrożenie, dające się pogodzić z ich zwykłym używaniem i uwzględniające wysoki poziom wymagań dotyczących ochrony życia i zdrowia ludzkiego. Producentów obowiązują również wytyczne regulujące kwestie zawartości w materiałach substancji szkodliwych dla zdrowia, które zdefiniowane są w rozporządzeniu REACH (ang. Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) – załącznik XVII (Parlament Europejski i Rada, 2006). Zapewnienie bezpieczeństwa obuwia wiąże się, więc z koniecznością prowadzenia badań laboratoryjnych materiałów, komponentów, ale także gotowego obuwia. W obecności dużej konkurencji producentowi, wprowadzającemu na rynek nowe obuwie, może brakować czasu na kompleksowe zbadanie nowego produkt. Zdarza się, że bywa on nieświadomy przepisów regulujących

bezpieczeństwo produktu lub istnienia REACH, jak też zagrożeń dla zdrowia i życia powodowanych przez obuwniczy produkt.

Proces projektowania i wytwarzania obuwia specjalnego (obuwie na stopy wrażliwe lub obuwie dla diabetyków) jest bardziej skomplikowany. Obuwie to definiowane jest, jako (Wierzbicka i Alvarez, 2010):

- dostosowane do zmian stosunkowo niewielkich, odpowiednie dla stóp wrażliwych, dla stóp reumatoidalnych z niewielkim zaawansowaniem choroby oraz obuwie profilaktyczne dla osób chorych na cukrzycę (certyfikowane znakiem „Obuwie na stopy wrażliwe" – Rys. 1);
- dostosowane do stóp cukrzycowych i stóp reumatoidalnych w zaawansowanym stadium choroby oraz do wymagań pacjentów po zabiegach chirurgicznych (certyfikowane znakiem „Obuwie dla diabetyków" – Rys. 2), tj.:
  - specjalne dla diabetyków i reumatyków (D+R),
  - lecznicze, opatrunkowe, pooperacyjne, odciążające – zalecane po wyleczeniu owrzodzeń, po amputacji części stopy.

Zaklasyfikowanie obuwia do powyższych grup produktowych opiera się na uwzględnieniu odpowiednich wymiarów i kształtu kopyt, konstrukcji i technologii, materiałów oraz jakości wykonania.

Rys. 1. Znak towarowy słowno-graficzny „Obuwie na stopy wrażliwe", źródło: Sieć Badawcza Łukasiewicz – IPS (oryginał – w kolorze)

Rys. 2. Znak towarowy słowno-graficzny „Obuwie dla diabetyków", źródło: Sieć Badawcza Łukasiewicz – IPS (oryginał – w kolorze)

Projektowanie i modelowanie tego typu obuwia specjalnego wymaga znajomości anatomii i biomechaniki, fizjologii kończyny dolnej, deformacji i dolegliwości stóp, metod badania i oceny deformacji lub innych dolegliwości stóp oraz znajomości wymagań projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych i materiałowych, wpływających na profilaktykę lub terapeutykę stóp. W projektowaniu obuwia specjalnego powinno się uwzględniać również aktualne trendy mody i wzornictwa (Sieć Badawcza Łukasiewicz – IPS, 2020). Obuwie ortopedyczne/terapeutyczne modelowane jest zwykle „na miarę" – w odpowiedzi na potrzebę osób dotkniętych np. różnego typu schorzeniami i dolegliwościami związanymi z trybem życia oraz chorobami cywilizacyjnymi, a więc jest odpowiedzią na

potrzebę ograniczenia niepełnosprawności i umożliwienia aktywności zawodowej oraz społecznej najczęściej osób starszych (głównie kobiet) z obniżoną sprawnością narządu ruchu. Jako że projektowanie dla osób z niepełnosprawnością to dziewiczy obszar rynku wzornictwa (Caban-Piaskowska i in., 2017) i kojarzony jest głównie z projektowaniem sprzętu wspomagającego rehabilitację, realizacje nie mają większego grona odbiorców, nie są atrakcyjne dla projektantów i zajmują się nimi najczęściej inżynierowie/konstruktorzy. Dostrzega się, więc potrzebę innowacyjnego podejścia do projektowania tego typu produktów, wynikającą z umiejętności rozmowy z osobami niepełnosprawnymi i poszukiwania sposobów na rozwiązywanie ich problemów, tak, aby produkt miał charakter uniwersalny.

W zakresie projektowania przemysł obuwniczy chętnie korzysta z innowacji, jakimi są nowoczesne technologie projektowania 3D, wspomagające produkcję na szerszą skalę. Producenci korzystają z różnego typu technik wspomagania komputerowego (ang. Computer-aided design, CAD) bazujących na tzw. modelu chmury punktów, która stanowi cyfrowe odwzorowanie modelowanych obiektów oraz postaci ludzkiego ciała (Kounty, 2012; Galantucci, 2009). Przykładowo oprogramowanie ZW3D CAD/CAM daje możliwość wymodelowania lub zaimportowania kopyta, projektowania na nim obuwia oraz wygenerowania linii 2D do wykrawania poszczególnych elementów, jak też renderowania w celu zwizualizowania jak najbardziej realistycznych obrazów zaprojektowanego modelu 3D z możliwością dodawania kolorów, tekstur, odpowiedniego oświetlenia i scenerii. Inną z technik wspomagania komputerowego jest skanowanie 3D pozwalające na precyzyjną ocenę osobniczych cech antropometrycznych człowieka – odwzorowanie kształtu stóp (Ares, 2014). Skanowanie 3D jest wykorzystywane do projektowania elementów konstrukcyjnych obuwia specjalnego, wymagających ścisłego dopasowania do wymiarów antropometrycznych użytkownika, zapewniając wysoką, jakość odwzorowania danych rejestrowanych w krótkim czasie oraz dużą dokładność pomiarową (Hrynyk, 2014). Sieć Badawcza Łukasiewicz – IPS, dysponująca ww. oprogramowaniem i skanerami 3D, w ramach międzynarodowej inicjatywy CORNET (ang. Collective Research NETworking) podjęła m.in. działania mające na celu kompleksowe zaprojektowanie innowacyjnego obuwia o właściwościach higienicznych oraz zdrowotnych zbliżonych do obuwia idealnego, ze szczególnym uwzględnieniem typologii stopy cukrzycowej i znaczącej poprawy jakości produkowanego obuwia, zwłaszcza specjalnego (dla grupy odbiorców 60+). Projektowanie oparto na parametrach biomechanicznych i fizjologicznych, które odgrywają ważną rolę w innowacyjnym projektowaniu obuwia oraz w zapobieganiu zmianom chorobowym w obrębie stóp.

W podejściu realizowanym w wymienionym projekcie można doszukać się zbieżności z koncepcją Design Thinking, która mimo, że jest jedną z coraz powszechniej wykorzystywanych metodologii projektowania innowacji i sprawdza się wszędzie tam, gdzie głębokie zrozumienie potrzeb i problemów użytkownika stawiane jest na pierwszym miejscu (Liebersbach i Hałub, 2020), wciąż nie jest doceniona przez przemysł obuwniczy. Najbardziej popularny model Design Thinking składa się z pięciu etapów dążących do jak najlepszego rozwiązania problemu (Plattner, 2010) – Rys. 3.

Rys. 3. Schemat przedstawiający etapy metodologii Design Thinking, źródło: opracowanie własne na podstawie literatury przedmiotu (Plattner, 2010)

Etapy te charakteryzowane są w następujący sposób:

- empatyzacja – faza wczucia się w potrzeby odbiorcy, mająca na celu głębokie i właściwe zrozumienie końcowego użytkownika – spojrzenie na problem z jego perspektywy,
- definicja – faza zdefiniowania problemu – określenie istoty problemu biorąc pod uwagę m.in. grupę docelową (odbiorców),
- ideacja – faza generowania pomysłów – generowanie dużej liczby idei i skonfrontowanie ich z określonymi wcześniej potrzebami odbiorców,
- prototypowanie – stworzenie prototypu (zwykle modelu) oddającego ideę proponowanego produktu/rozwiązania,
- testowanie – regularne testowanie i ocenianie rozwiązań przez odbiorców, a następnie doskonalenie prototypów zgodnie z ich uwagami i sugestiami.

Prowadzony w ten sposób proces zapewnia pożądane charakterystyki produktu dzięki współpracy z przyszłymi użytkownikami. Głównym celem Design Thinking jest wypracowanie rozwiązań pożądanych przez użytkowników, ale również wykonalnych technicznie i opłacalnych biznesowo (Liebersbach i Hałub, 2020). Analizowanie możliwości zastosowania tej koncepcji w kreowaniu innowacyjnych rozwiązań obuwia specjalnego wydaje się, więc logiczne, tym bardziej, że model pracy projektowej, zgodnie z koncepcją Design Thinking, służy rozwiazywaniu problemów społecznych (Zielińska, 2013 [za:] Buchanan, 1992).

3. Dyskusja

Podczas procesu wprowadzania nowego produktu na rynek uwaga polskich producentów obuwia, zwłaszcza specjalnego, nadmiernie skoncentrowana jest na spełnieniu wymagań jakościowych dla konkretnego wyrobu oraz przestrzeganiu obowiązujących przepisów prawa. Rzadko rozważa się wprowadzanie innowacyjnych metod do procesu projektowania nowego produktu. Producenci bazują głownie na własnym doświadczeniu i badaniach konkurencji. Taka postawa zderza się niejednokrotnie z rozczarowaniem rynku, bowiem wymagający konsument odrzuca ofertę z powodu niezaspokojenia którejkolwiek z jego potrzeb. Brak trafności i dostępności proponowanej oferty obuwia specjalnego należą niewątpliwie do aktualnych problemów. Potencjalni użytkownicy tych wyrobów rzadko odnajdują na rynku odpowiednie dla siebie modele, tym bardziej, że w projektowaniu obuwia specjalnego cechy jego trwałości i walory estetyczne wciąż traktowane są po macoszemu. Bywa też, że konsumenci nie wiedzą o istnieniu wyrobów „próbujących odpowiedzieć" na ich potrzeby. Jako że niewiedza powoduje brak zainteresowania, tak też odpowiedź producentów na te potrzeby jest znikoma. Wynika to z faktu, że celem producenta jest zwykle wyprodukowanie wykonalnego technicznie i opłacalnego ekonomicznie obuwia, które spełni wymagania określone regulaminami znaków (w przypadku certyfikowania wyrobów – Rys. 1 i Rys. 2) oraz wymagania przepisów prawnych o bezpieczeństwie produktu, podczas gdy użytkownik – świadomy współczesnych możliwości technologicznych – oczekuje zdrowego, funkcjonalnego, bezpiecznego i przyjaznego mu obuwia (korzystnie o wydłużonym cyklu życia oraz atrakcyjnym wzorniczo), zapewniającego poczucie „health and wellness" (Health & Wellness Progress Report, 2018). Zastosowanie koncepcji Design Thinking, jako współczesnego narzędzia do kreowania nowych rozwiązań produktowych (w tym przypadku nowych produktów obuwia specjalnego dla wymagających odbiorców o szczególnych potrzebach), pozwoli użytkownikowi stać się współtwórcą, rozwiązując w ten sposób dostrzeżony problem. Produkty prozdrowotne zyskują wciąż na popularności ze względu na rosnącą świadomość związku pomiędzy zdrowiem a odpowiednim odżywianiem, starzeniem się społeczeństwa i walką z chorobami cywilizacyjnymi, takimi jak otyłość, cukrzyca, RZS itp. Rośnie, więc zainteresowanie i zapotrzebowanie na obuwie specjalne, zwłaszcza osób borykających się z różnego typu deformacjami stóp. Powyższa analiza ujawnia zawiłości problematyki dotychczasowej metodologii projektowania obuwia specjalnego i brak pełnego porozumienia na płaszczyźnie producent – użytkownik takiego produktu. Eksponuje jednak zalety stosowania metodologii Design Thinking w kreowaniu innowacyjnych rozwiązań w przemyśle obuwniczym, obejmującej szersze spektrum spojrzenia na projektowanie obuwia

specjalnego, tj. z uwzględnieniem użytkownika w procesie jego współtworzenia, co pozwoli w pełni zaspokoić jego potrzebę.

4. Wnioski

Zastosowanie koncepcji Design Thinking w kreowaniu innowacyjnych rozwiązań w przemyśle obuwniczym pozwoli:

- dogłębnie zrozumieć problemy i potrzeby najbardziej wymagających użytkowników obuwia,
- rozwiązać problemy w kreatywny sposób zaspokajający potrzeby (spojrzeć na problemy z wielu perspektyw, poszukać nowych rozwiązań, wyjść poza utarte schematy),
- utworzyć prototypy obuwia, które będą przetestowane przed wdrożeniem, z uwzględnieniem częstego zbierania informacji zwrotnej od użytkowników,
- wdrożyć na rynek nowe produkty, które w pełni zaspokoją potrzebę użytkowników, co w konsekwencji ograniczy ich niezadowolenie, reklamacje, wydłuży cykl życia produktów i pozytywnie wpłynie na środowisko,
- systematycznie poszerzyć ofertę rynkową obuwia specjalnego, a tym samym poprawić konkurencyjność firm, które zaimplementują metodologię Design Thinking w procesie projektowania swoich wyrobów.

5. Literatura

Ares M. i in. 3D scanning system for in-vivo imaging of human body. Fringe 2013. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, 899-902.

Caban-Piaskowska K. i in. Społeczny wymiar innowacji: projektowanie produktu rehabilitacyjnego. Ekonomika i Organizacja Przedsiębiorstwa, 2017, 6: 82-96.

Derlukiewicz D. i in. Projektowanie innowacyjne. Podręcznik. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2018.

Dz.U.2003.229.2275 z późn. zmianami. Ustawa z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów. http://prawo.sejm.gov.pl.pdf (dostęp on-line: 07.05.2020).

Galantucci L. i in. Photogrammetric 3D digitization of human faces based on landmarks. [in:] Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists. Vol I, IMECS 2009, 18-20 March.

Health & Wellness Progress Report. https://www2.deloitte.com/pl. (dostęp on-line: 07.05.2020).

Hrynyk R. Zastosowanie technik skanowania 3D do projektowania dedykowanych środków ochrony [w:] Obuwie: projektowanie i technologie wytwarzania, red. Przyjemska L. i in., Wyd. IPS, Kraków 2014, 26-35.

Koutny D. i in. 3D digitalization of the human body for use in orthotics and prosthetics. Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology. World Academy of Science, Engineering and Technology WASET, 2012: 1628.

Kozłowska K. Ocena wybranych aspektów innowacyjności polskich przedsiębiorstw [w:] Ekonomia i nauki o zarządzaniu w warunkach integracji europejskiej, red. Urbanek P., Walińska E., Ekonomia i Zarządzanie w Teorii i Praktyce, Wyd. UŁ, Łódź, 2016, T.9.

Liebersbach Ł., Hałub P. Jak działa Design Thinking? https://designthinking.pl (dostęp on-line: 15.05.2020).

Parlament Europejski i Rada. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. z późniejszymi zmianami (REACH – załącznik XVII). https://eur-lex.europa.eu. (dostęp on-line: 15.05.2020).

Plattner H. Bootcamp bootleg. Institute of Design at Stanford, Stanford, 2010.

Sieć Badawcza Łukasiewicz – IPS. Regulaminy przyznawania znaków w ramach certyfikacji, Kraków 2020. http://www.ips.lodz.pl. (dostęp on-line: 07.05.2020).

Sosnowska A. Zarzadzanie nowym produktem. Wyd. Oficyna Wyd. SGH, Warszawa, 2000.

Wierzbicka I., Alvarez J. Badania i ocena wybranych układów materiałowych na obuwie specjalne dla osób chorych na cukrzycę lub reumatoidalne zapalenie stawów – Cz. I. Przegląd Włókienniczy WOS, 2010, 7/8: 45-48.

Ziajka T. Modelowanie obuwia. Poradnik projektanta i konstruktora. CLPO, 1994, Wyd. 1.

Zielińska E. i in. Design thinking. Model pracy badawczej w obliczu dzikich problemów nauk społecznych. Stan Rzeczy, 2013, 4: 168-185 [za:] Buchanan R. Wicked problems in design thinking. Design issues, 1992, 8.2: 5-21.

Ocena stanu audiosfery a badanie komfortu akustycznego

Czupryńska Gabriela [(1)], Jamrocha Kaja [(1)], Kin Maurycy [(1)]

[1] Katedra Akustyki i Multimediów Politechniki Wrocławskiej
Czupryńska Gabriela: 226557@student.pwr.edu.pl,

Streszczenie
W pracy przedstawiono sposoby oceny komfortu akustycznego w dwóch sytuacjach: na szlaku turystycznym oraz w warunkach domowych. W pierwszym przypadku badano uciążliwość dźwięków środowiskowych, w drugim zaś oceniano stopnie zrozumiałości mowy na tle reprodukowanych sygnałów typowych dla warunków mieszkalnych. Wyniki pozwoliły na uzyskanie wstępnej korelacji pomiędzy wrażeniem komfortu akustycznego, a wielkościami fizycznymi obrazującymi pole dźwiękowe.

Słowa kluczowe: komfort akustyczny, pomiar hałasu, zrozumiałość mowy

Assessment of Environmental Acoustics vs. Soundscape Evaluation

Summary
Paper presents two aspects of soundscape evaluation. The first one refers to the recreation facility, and the second - to the typical living space. The annoyance of unwanted sounds as well as speech intelligibillity were investigated. The obtained results have shown that the correlation between the sensation of acoustical comfort and the results of measurements of acoustic field conditions exists.

Keywords: acoustic comfort, noise measurement, speech intelligibility

1. Wprowadzenie

Komfortem akustycznym zwykło się określać taki stan obrazu słuchowego wywołanego dźwiękiem, który nie wprowadza zmiany nastroju i zbytnio nie absorbuje uwagi słuchacza. Komfort ten zależy od kilku kluczowych rzeczy przedstawianych opisowo. Przede wszystkim jego zmniejszenie jest spowodowane występowaniem nieprzyjemnych, niepożądanych przez odbiorcę dźwięków. Dźwięki, o których mowa, na samą myśl wywołują u odbiorcy dreszcze, czego przykładami są: dźwięk łamiącego się styropianu, dźwięk skrobania paznokciem po tablicy, czy dźwięk przesuwanych sztućców po talerzu. Im większa głośność nielubianego dźwięku, tym większy dyskomfort akustyczny człowieka. Należy zauważyć, że ludzka reakcja na dźwięki nieprzyjemne to kwestia percepcji. Organ ludzki, który jest odpowiedzialny za interpretacje bodźców to mózg. Odpowiada on zarówno za percepcje dźwięków słyszalnych, jak i za reakcje na zapachy czy smaki. Postrzeganie dźwięków niepożądanych jest zróżnicowane. Świadczy o tym fakt, że niektórzy odbiorcy oceniają konkretny dźwięk, jako skrajnie nieprzyjemny, inni natomiast, jako niekomfortowy w małym stopniu. Pytanie brzmi, czy na nieprzyjemne dźwięki można się uodpornić? Otóż nie: ciężko wyobrazić sobie sytuacje, żeby pracownikowi budowlanemu nagle przestały dokuczać wysokie dźwięki. Tego typu zjawisko może świadczyć o wystąpieniu ubytku słuchowego

wysokoczęstotliwościowego, który jest skutkiem urazu mechanicznego ucha. Spotykając się z przypadkiem, kiedy odbiorcy nie przeszkadza dźwięk piłowanego styropianu można podejrzewać, że posiada on ubytek słuchowy na poziomie około 50dB. Zaobserwowano, że dźwięki, które według odbiorcy uważane są za najbardziej nieprzyjemne znajdują w zakresie częstotliwości głosu ludzkiego. Jest to efekt zależności dźwięku od kontekstu, w jakim je postrzegamy. Hałas z koncertu gatunku muzyki, której słuchacz nie lubi może wpłynąć negatywnie na komfort słyszenia, natomiast dźwięki koncertu ulubionego wykonawcy odbierane są przeważnie, jako największa przyjemność. Na podstawie badań stwierdzono, że europejczyk najbardziej nie lubi hałasu samochodowego, dźwięku silników oraz miejskiego zgiełku. Inne badania wykazały, że Mongołowie nie lubią świstu wiatru, a ludzie pochodzący z Japonii nie tolerują burzy i grzmotów.

W niektórych kręgach panuje teza, że wrażenie komfortu słyszenia zależy na przykład od głośności. Czy w takim razie zbyt duży poziom dźwięku wpływa negatywnie na komfort słyszenia odbiorcy? Otóż nie, w temacie psychoakustyki należy znaleźć powiązywanie dźwięku w przypadku, kiedy określony dźwięk spełnia role informacyjną w naszym życiu. Dla przykładu należy wyobrazić sobie zmniejszenie poziomu dźwięku w przeróżnych urządzeniach domowego użytku. Jaką drogą, skoro nie akustyczną przychodziłaby do odbiorcy informacja, że zaparzyła się kawa w ekspresie do kawy lub kiedy skończyło się pranie? Tego typu dźwięki służą w celu poinformowania użytkownika o stanie pracy urządzenia. W tym przypadku należy skupić swoją uwagę na fakcie, że dźwięk powinien być przyjemny, a nie mało komfortowy oraz powinien być możliwy do zidentyfikowania (Guski, 1997).

Innym czynnikiem wpływającym na komfort akustyczny jest fakt, czy dane dźwięki są w danej chwili pożądane, co koreluje z definicją hałasu, jako dźwięku przeszkadzającego i niepożądanego. Jest on czynnikiem negatywnie oddziałującym na zdrowie fizyczne i psychiczne oraz na samopoczucie, chociaż towarzyszy wykonywaniu codziennych czynności w pracy, szkole czy domu.

Życie w dużym mieście, ciągły hałas uliczny lub słyszane pod blokiem wieczorne życie nie wpływają korzystnie na samopoczucie większości ludzi. Często każdy z nich chciałby odrobiny całkowitej ciszy. Czy cisza może być komfortowa? Przez chwilę na pewno tak, na dłuższy czas wzbudza ona większy dyskomfort niż ciągły hałas. Przykładem na to są choćby ludzie cierpiący na dolegliwości związane z szumem usznym. Często przy tego rodzaju problemach człowiek szuka bodźca zewnętrznego, który zakłóci niepożądane dźwięki. Innym

przykładem są badania, które wykazały, że całkowita cisza wpływa negatywnie na psychikę człowieka: jest ona rozumiana, jako kompletny brak bodźców ze środowiska zewnętrznego.

Podstawowymi obszarami związanymi z problemem dźwięków niepożądanych, skupiającymi zarówno działania legislacyjne jak i prace naukowe, jest hałas w miejscu pracy i akustyka środowiska. Są to sfery mające obejmować całość aktywności przeciętnego człowieka – dążyć do ochrony przez hałasem w pracy jak i w domu. Zagadnienie ochrony przez hałasem w środowisku pracy obejmuje badanie zarówno źródeł dźwięku, czyli maszyn i innych urządzeń wykorzystywanych w zakładach pracy, jak i wnętrz budynków. Akustyka środowiska jest natomiast obszarem obejmującym hałas pochodzący od transportu, przemysłu i działań rekreacyjnych, takich jak koncerty, wydarzenia sportowe itp. W Polsce obowiązują zgodne z wymogami europejskimi dopuszczalne poziomy hałasu w obu obszarach, ogłoszone odpowiednio przez Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (2018) i Ministra Środowiska (2013). Główną formą egzekwowania wymogów ww. rozporządzenia Min. Środowiska jest wykonywanie okresowych pomiarów hałasu w środowisku zgodnie z zalecaną metodyką. Inną metodą oceny hałasu jest badanie jego subiektywnej uciążliwości. Nie jest to jednak procedura powszechnie stosowana w Polsce. Norma ISO/TS 15666 (2003) określa sposób przeprowadzania takich badań oraz formułuje pytanie ankietowe i skalę odpowiedzi. Wyżej wymienione sfery analiz nie obejmują jednak miejsc często wybieranych przez ludzi do wypoczynku, takich jak szlaki turystyczne w obszarach ochrony przyrody. Nie podlegają również obserwacji dźwięki związane bezpośrednio z aktywnością ludzi, w obszarach chronionych wychodzące na pierwszy plan. W takiej sytuacji mogą one stać się niepożądane i być oceniane, jako uciążliwe.

Celem pracy jest przedstawienie dwóch sytuacji, związanych z komfortem akustycznym: w domu oraz na szlaku turystycznym. W celu przedstawienia różnorodności problemu posłużono się typową procedurą pomiaru hałasu oraz przedstawiono propozycję badania uciążliwości wybranych grup bodźców dźwiękowych pogarszających komfort akustyczny. Dodatkowym aspektem jest znalezienie odpowiedniej metody, która w sposób miarodajny pozwalałaby określić, które ze zbadanych dźwięków ułatwiają, które utrudniają, a które nie mają wpływu na zrozumiałość mowy u osób zdrowo słyszących oraz u osób posiadających ubytek słuchowy.

2. Hałas na szlakach turystycznych

W tej części pracy zbadano krótkotrwałą uciążliwość hałasu generowanego przez turystów i związanego z obsługą ruchu turystycznego oraz dokonano próby skorelowania rezultatów

tego badania z wynikami pomiaru poziomu dźwięku. Badania zostały wykonane na terenie Karkonoskiego Parku Narodowego, przy schronisku na Szrenicy.

2.1. Pomiar

Pomiar był wykonywany przy pomocy stacji monitoringu hałasu SV 279 PRO firmy Svantek zintegrowanej z miernikiem 1 klasy SVAN 979. Użyty mikrofon pomiarowy to model GRAS 40AE o średnicy kapsuły 0,5” i dookólnej charakterystyce kierunkowej. Mikrofon był wyposażony w osłonę wszechpogodową SA 271 (widok układu pomiarowego na rys. 1). Miernik zapisywał wyniki pomiaru do pamięci ze skokiem 1 s. Pomiar wykonano w pasmach tercjowych od 25 Hz do 20000 Hz.

Rys. 1. Widok układu pomiarowego

Kalibracji dokonano za pomocą wzorcowego źródła dźwięku 1 kl. SV36 (firmy Svantek), którego wzorcowane poziomy to 94,0 dB i 114,0 dB dla częstotliwości 1000 Hz. Kalibracja odbywała się do poziomu 94,0 dB.

Równocześnie z pomiarem poziomu dźwięku rejestrowano warunki meteorologiczne. Do tego celu został użyty miernik meteorologiczny Kestrel 5500. Dane były, co sekundę zapisywane do pamięci. Dodatkowo warunki były na bieżąco kontrolowane przy pomocy aplikacji mobilnej udostępnionej przez producenta, łączącej się z miernikiem przez Bluetooth.

2.2. Badanie ankietowe

Do niniejszego badania, wbrew zaleceniom normy ISO/TS 15666 (2003), zdecydowano się użyć tylko jednego pytania (ze skalą słowną). Powodem była chęć uproszczenia formularza,

ze względu na wyróżnienie do oceny aż dziewięciu źródeł hałasu. Pytanie było przedstawiane ankietowanym na papierze, w formie macierzowej, a jego forma wyglądała następująco:

Biorąc pod uwagę czas spędzony dziś w pobliżu schroniska (na zewnątrz), jak bardzo przeszkadza Pani/Panu lub irytuje Panią/Pana hałas pochodzący od:

Źródła hałasu	Możliwe odpowiedzi				
	Wcale	Trochę	Umiarkowanie	Mocno	Bardzo mocno
Rozmów					
Tupania/szurania butów					
Krzyków/płaczu dzieci					
Muzyki					
Przejazdów rowerów					
Przejazdów samochodów					
Przejazdów kolejki					
Psów					
Kijków trekkingowych					
Innych? Jakich?					

W celu przeprowadzenia obliczeń na uzyskanych wynikach, zmieniono skalę słowną na liczbową. Schemat zamiany pokazano w Tabeli 1.

Tabela 1. Przedstawienie zamiany skali słownej na liczbową

Odpowiedź	**Liczba**
Wcale	1
Trochę	2
Umiarkowanie	3
Mocno	4
Bardzo mocno	5

W Tabeli 2 pokazano średnie wykazane wartości uciążliwości. Uśrednianie zostało wykonane dla wszystkich źródeł i wszystkich ankiet z danej godziny.

Tabela 2. Wyniki obliczeń średniej wartości uciążliwości.

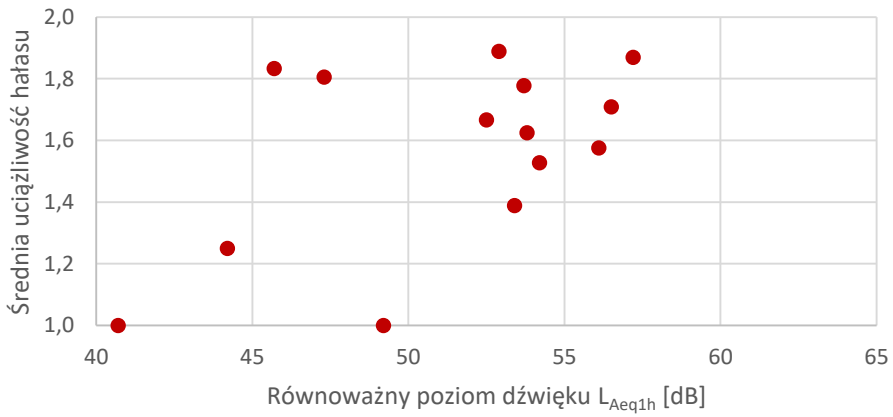
Dzień	Godzina	Liczba ankietowanych	Średnia wartość uciążliwości za godzinę
2019-08-16	11:00:00	4	1,53
2019-08-16	12:00:00	2	1,39
2019-08-16	15:00:00	2	1,78
2019-08-16	16:00:00	1	1,00
2019-08-16	17:00:00	4	1,83
2019-08-23	18:00:00	4	1,25
2019-08-23	19:00:00	4	1,81
2019-08-23	20:00:00	1	1,00

c.d. Tabela 2. Wyniki obliczeń średniej wartości uciążliwości.

Dzień	Godzina	Liczba ankietowanych	Średnia wartość uciążliwości za godzinę
2019-08-24	10:00:00	11	1,67
2019-08-24	11:00:00	22	1,71
2019-08-24	12:00:00	22	1,87
2019-08-24	13:00:00	22	1,74
2019-08-24	14:00:00	8	1,76
2019-08-24	15:00:00	6	1,89

2.3. Korelacja wyników

Poniżej przedstawione są wykresy rozrzutu średniej uciążliwości i każdej z obliczonych wartości poziomu dźwięku.



Rys. 2. Wykres rozrzutu średniej uciążliwości hałasu i równoważnego poziomu.

Dla każdej pary danych obliczono współczynnik korelacji liniowej Pearsona oraz przeprowadzono test istotności o poziomie istotności $\alpha = 0{,}05$. W Tabeli 3 przedstawiono wyniki tych obliczeń.

Tabela 3 Wyniki obliczeń korelacji i testu istotności

A	Średnia godzinowa uciążliwość hałasu		
B	L_{Aeq1h}	$L_{Aeq5min}$	L_{101h}
σ_A	0,30		
σ_B	5,02	4,93	5,69
r_p	0,49	0,56	0,50
istotność korelacji	nieistotna	istotna	nieistotna

2.4. Podsumowanie

Znaczna część zmierzonych równoważnych poziomów dźwięku była wyższa niż zalecana przez WHO wartość 45 dB w miejscach rekreacji (WHO, 2018). To może sugerować, że klimat akustyczny miejsca badania jest nieodpowiedni do odpoczynku.

Wykazano statystycznie istotną średnią korelację maksymalnego pięciominutowego poziomu równoważnego i średniej subiektywnej uciążliwości hałasu. Średnia uciążliwość waha się jednak od 1 do 2 („Wcale" do „Trochę"), czyli jest znikoma. Różnica między maksymalnym a minimalnym poziomem dźwięku, dla którego wykazano korelację, wynosi 18,3 dB ($L_{Aeq5minMIN}$ = 44,2 dB, $L_{Aeq5minMAX}$ = 62,5 dB). Są to jednak poziomy, do których przyzwyczajony jest przeciętny człowiek (60 dB to poziom głosu w odległości 1 m).

Dźwięki szurania butów czy stukania kijków trekkingowych nie były uznawane za uciążliwe. Są dźwięki naturalne dla tego miejsca, w odróżnieniu od muzyki czy szczekania psów, których uciążliwość była oceniana, jako większa. Indywidualne nastawienie turysty, co do dźwięków naturalnych i nienaturalnych mogło mieć znaczny wpływ na wyniki badania. Jednocześnie na ocenę uciążliwości rzutować mogła obecność w grupie dziecka lub podróżowanie w samotności (Rapoza, 2009).

Dodatkowymi parametrami, które mogą być wzięte pod uwagę, aby udoskonalić metodykę jest analiza czasu spędzonego przez ankietowanego w miejscu badania. W tym przypadku zakładano godzinny okres odniesienia, jednak zbieranie danych o czasie spędzonym w miejscu badania podczas ankietowania mogłoby znacznie wpłynąć na wyniki korelacji.

3. Badanie komfortu akustycznego w środowisku domowym

W tym celu przeprowadzono badania odbioru bodźców dźwiękowych w różnych warunkach akustycznych i przeanalizowano wyniki dla dwóch grup odbiorców: osób zdrowo słyszących oraz osób posiadających ubytek słuchowy. Autorzy, nie opierając swoich badań na ogólnodostępnych bazach dźwięku przygotowali własne nagrania oraz wykonali wszystkie etapy związane z ich realizacją samodzielnie.

3.1. Bodźce pomiarowe oraz grupa odsłuchowa

Do badań wybrano dwieście testowych słów, które zostały podzielone na dziesięć ciągów testowych, każdy zawierał dwadzieścia słów. Następnie zostały one przystosowane do stworzenia badań zrozumiałości mowy bez efektów oraz z efektami symulującymi różne środowisko akustyczne. Nagrano trzech mówców – dwie kobiety oraz jednego mężczyznę. Każdy z mówców wypowiedział przez mikrofonem dwieście zaplanowanych słów. Kluczem do uzyskania satysfakcjonującego efektu było to, aby były one wypowiadane w sposób naturalny oraz bez szczególnego skupienia nad ich poprawnością brzmienia.

W testach uczestniczyło czternaście osób w różnym wieku. Ta retrospekcja stała się bardzo istotna dla oceny komfortu słyszenia względem wieku. Każdy ze słuchaczy został zbadany w swoim domu. Na ten fakt wpłynęły dwa czynniki. Pierwszym z nich był brak możliwości przeprowadzania badania w kabinie dźwiękochłonnej, drugim natomiast było umotywowanie

chęcią określenia komfortu słyszenia w warunkach naturalnych dla badanego. Podczas badań towarzyszyły mu różne warunki akustyczne. W niektórych przypadkach był to niespodziewane szczeknięcie psa, a w niektórych dźwięk zatrzaskiwanych drzwi. Wpływ wszelkich czynników tego typu zostanie uwzględniony podczas analizy oraz interpretacji wyników przeprowadzonych badań.

3.2. Procedura pomiarowa

Przeprowadzenie tego etapu badań miało na celu odpowiedź na pytanie, które sytuacje akustyczne negatywnie lub pozytywnie wpływają na badanych oraz czy towarzyszący podczas rozmowy hałas, szum biały i różowy stanowią dużą barierę w komunikacji. Badanie to przeprowadzono na słuchawkach oraz w polu odsłuchowym przy użyciu głośników. Przebieg takiego badania polegał na tym, że zaczynając od poziomu wyjściowego 65 dB, który jest uważany, jako średni poziom dźwięku, należało odtworzyć kilkanaście (około dwudziestu) słów oraz poprosić badanego o powtórzenie ich w sposób, jaki są dla niego zrozumiałe. Po odtworzeniu wyznaczonej ilość słów na danym poziomie dźwięku wyliczono jego procentowy poziom zrozumiałości mowy. Jeżeli poziom zrozumiałości mowy nie mieścił się w przedziale 90-100% dla danej głośności należy ją stopniowo zwiększać i analogicznie przeprowadzić badanie dla głośniejszych sygnałów. Badanie kończyło się wtedy, kiedy procentowy poziom zrozumiałości mowy wraz ze wzrostem poziomu dźwięku przestanie rosnąć (Stojak, 2019).

3.3. Analiza wyników

Po wykonanej analizie należy zauważyć, że nowa metoda jest skuteczna w 100% względem grupy nieposiadającej ubytku słuchu oraz skuteczna tylko w 75% przypadków badanych posiadających ubytek słuchowy. Należy wziąć sporą poprawkę na to, że w przypadku głębokich oraz nietypowych ubytków słuchu metoda ta nie sprawdzi się, gdyż przy bardzo słabym rozumieniu mowy w ciszy, rozumienie mowy przy towarzyszących jej efektach nie jest możliwe. Należy przyjąć, że granica błędu względem oceny zrozumiałości mowy wynosi około 10%, a względem poziomu dźwięku 10dB. Podczas subiektywnej oceny należy wziąć pod uwagę zarówno jakoś nagrania, np. wyrazistość wypowiadanych przed mikrofonem słów, jak i obróbkę, czy nawet samopoczucie oraz stan zdrowia badanego.

Badanie zrozumiałości mowy wykazało, że niektóre osoby z ubytkami słuchu słyszą oraz rozumieją prawie wszystko, gdyż rezultat wskazuje 95-100% zrozumiałości mowy. Efekty dźwiękowe nie stanowiły dla tych badanych bariery w procesie rozumienia mowy, gdyż najniższy wynik – 85% został osiągnięty podczas „mowy w hałasie” oraz „mowy na tle szumu białego”. Taki wynik nie jest zaskakujący, gdyż mało, który człowiek jest w stanie

zrozumieć wszystko podczas rozmowy na tle hałasów lub szumów. Niektóre osoby posiadające ubytek słuchowy osiągają o wiele niższy wynik, niż osoby zdrowo słyszące. Na podstawie powyższego faktu można wnioskować, że największy problem stanowił efekt „mowy w hałasie", „mowy na tle szumu różowego", „mowa na tle szumu białego" oraz „mowy z efektem zepsutego stereo". Ponadto zauważono, że sygnały testowe wybierane dla osób mających problem z komunikacją nie powinny zawierać hałasu ulicznego, szumu białego oraz różowego. Osoba taka w celu przeprowadzenia testów ma ustawiony poziom dźwięku na poziomie wyższym od zdrowego słuchacza. Oznacza to, że cała gama słyszalnych dźwięków zostaje wtedy podgłośniona o wyznaczony podczas badań poziom. Taka głośność może stać się nieprzyjemna lub wręcz dokuczliwa dla słuchacza.

3.3. Podsumowanie

Zaproponowana metoda okazała się w 100% skuteczna dla grupy osób dobrze słyszących oraz w 75% skuteczna względem grupy osób posiadających ubytek słuchowy. Podczas badań zauważono zaskakujące rezultaty, które wykazały, że istnieją osoby, u których mimo zerowego ubytku słuchu, problem ze zrozumiałością mowy może wystąpić. Dla grupy osób posiadających ubytek słuchowy, największy problem stanowił efekt szumu białego. Dla grupy osób zdrowo słyszących największy problem stanowiło zrozumienie, mowy na tle hałasu ulicznego.

Podsumowując, badane efekty i ich wykorzystana ilość, dla każdego z odbiorców, zależała od wielu rzeczy, m.in., od jakości nagrania oraz poziomu jego odtworzenia. Najistotniejszym jednak elementem okazało się samopoczucie oraz komfort słyszenia. Należy także dodać, iż poziom dźwięku w pomieszczeniu spada wraz ze zwiększeniem odległości od źródła dźwięku, oraz to, że wraz ze zwiększeniem odległości wzrasta poziom pola pogłosowego, które ujemnie wpływa na zrozumiałość mowy i wyrazistość źródeł (Kin i Prygoń, 2018). Wówczas tak komfort akustyczny oraz komfort psychiczny spadają. Pogorszenie tego typu komfortu można zastąpić ulubioną muzyką w słuchawkach (Moore, 1999).

4. Wnioski

a) Korelacja pomiędzy wynikami pomiarów wielkości fizycznych, a szeroko rozumianym komfortem akustycznym istnieje, co oznacza, że do jego oceny nie potrzeba dokonywać żmudnych badań subiektywnych.

b) Stopień zrozumiałości mowy, a tym samym wrażenie komfortu porozumiewania się zależy od poziomu dźwięków zakłócających oraz ich charakteru.

c) Stopień upośledzenia narządu słuchu wpływa na wrażenie komfortu akustycznego osób niedosłyszących – pewne dźwięki otoczenia wprawdzie mogą pozostać niezauważone, niemniej stopień wyrazistości mowy ulega pogorszeniu.

d) Rodzaj scenerii pomiarowej (szlak turystyczny oraz mieszkanie) może wpływać na wrażenie komfortu poprzez psychiczne aspekty związane z oczekiwaniem wobec danego miejsca.

5. Literatura

Dokument WHO. Environmental Noise Guidelines, WHO 2018

Guski R., 1997. Psychological Methods for Evalauting Sound Quality and Assessing Acoustic Information, ACUSTICA/Acta Acoustica Vol.83, 765-774.

ISO/TS 15666: 2003 Acoustics — Assessment of noise annoyance by means of social and socio-acoustic surveys.

Kin M., Prygoń S., 2018. Wykorzystanie pogłosu bramkowanego w realizacji nagrań muzycznych, w: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2018, Nauki techniczne i ścisłe, Idea Knowledge Future, 151-159.

Moore B. C. J., 1999. Wprowadzanie do psychologii słyszenia, Warszawa.

Obwieszczenie Ministra Środowiska z dnia 15 października 2013 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie dopuszczalnych poziomów hałasu w środowisku, Dz.U. 2014 poz. 112.

Rapoza A. S., 2009. Proceedings of the Second Workshop on Human Response to Aviation Noise in Protected Natural Areas, May 26-29, 2009, Volpe National Transportation Systems Center, Cambridge, MA, U.S.A.

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, Dz.U. 2018 poz. 1286.

Stojak A., 2019. Rodzaje i stopnie ubytków słuchu, https://fonetika.pl/wszystko-o-sluchu/rodzaje-i-stopnie-ubytkow-sluchu [dostęp: 12.06.2019r.]

Mechanizm inaktywacji komórek *Staphylococcus epidermidis* w zawiesinie wodnej w obecności fotokatalizatorów TiO_2 i Ag/TiO_2

Dubicki Mateusz [(1)], Kusiak-Nejman Ewelina [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Mateusz Dubicki: mateusz.dubicki@zut.edu.pl

Streszczenie
Staphylococcus epidermidis jest jednym z gatunków gronkowców zaliczanych do grupy bakterii G(+). Ziarenkowiec ten jest koagulazo-ujemnym gatunkiem, który powszechnie zasiedla błony śluzowe oraz skórę człowieka. Bakteria ta na ogół nie powoduje infekcji u ludzi zdrowych, natomiast ma zdolność wywoływania zakażeń oportunistycznych. Dodatkowo odznacza się możliwością przemiany glukozy w celach pozyskiwania energii, a wzrost kolonii możliwy jest w warunkach beztlenowych. W strukturze ściany komórkowej występuje jedenaście genów kodujących białka, które zakotwiczone są w zewnętrznej grubej, ścianie komórkowej o ogólnym oznaczeniu, jako białka Ses (*Staphylococcus epidermidis surface*), które ulegają ekspresji podczas infekcji u ludzi. Co ciekawe, czynniki *wirulencji S. epidermidis* nie są całkowicie scharakteryzowane. Bakteria może wydzielać toksyny w postaci β- oraz d-hemolizyny, które przyczyniają się do występowania stanów chorobowych. U bakterii G(+) białka zakotwiczone w komórkach stanowią rodzinę białek eksponowanych powierzchniowo, które często współdziałają z komórkami gospodarza, gdy ten cechuje się obniżoną odpornością. Jednym z możliwych działań dezaktywacyjnych ditlenku tytanu jest inaktywacja komórki bakteryjnej poprzez rozpad ściany komórkowej. Dzięki mechanizmowi inaktywacyjnemu na ścianę komórkową patogenu dochodzi do zahamowania dalszej replikacji i tym samym TiO_2 wykazuje działanie biobójcze, a połączeniu ze srebrem – bakteriostatyczne, wstrzymujące wzrost i namnażanie się tych mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: ditlenek tytanu, fotokataliza, *S. epidermidis*, reaktywne formy tlenu, dezynfekcja wody

Inactivation mechanism of *Staphylococcus epidermidis* cells in an aqueous suspension in the presence of TiO_2 and Ag/TiO_2 photocatalysts

Summary
Staphylococcus epidermidis is one of the species of *staphylococococci*, which belongs to the Gram(+) group. It is a coagulase-negative species that commonly inhabits mucous membranes and human skin. This bacterium generally does not cause infections in healthy people, but has the ability to cause opportunistic infections. The bacterium is characterized by the ability to convert glucose for energy purposes and colony growth is possible under anaerobic conditions. In the structure of the cell wall there are eleven genes encoding proteins, which are anchored in the outer thick cell wall, with a general designation as Ses proteins (*Staphylococcus epidermidis surface*), which are expressed during infection in humans. Interestingly, the virulence factors of *S. epidermidis* are not completely characterized. Bacteria can secrete toxins in form: β-hemolysin and d-hemolysin, which contribute, in an unclear way, to disease processes. In G(+) bacteria, proteins anchored in cells are a family of surface exposed proteins that often interact with host cells when the host is immunosuppressed. One of the possible deactivation measures of TiO_2 is to inactivate and destroy the bacterial cell. Thanks to the inactivation mechanism on the cell wall of the pathogen, further replication is inhibited and thus TiO_2 has a biocidal effect and, together with silver, bacteriostatic inhibits the growth and multiplication of it.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, *S. epidermidis*, reactive oxygen species, water disinfection

1. Wstęp

- Charakterystyka, morfologia, występowanie i toksyczność *S. epidermidis*

Staphylococcus epidermidis to bakteria gram dodatnia należąca do rodzaju bakterii *Staphylococcus* (Szczuka i in., 2013). Rodzina gronkowców cechuje się głównie kształtem kulistym, a ich średnica zawiera się w przedziale 0,8-1 μm. W szczególności na podłożach stałych układają się w charakterystyczne, nieregularne skupienia, które przypominają winne grona (stąd też ich nazwa – gronkowce). W środowisku naturalnych oraz w podłożach płynnych często występują pojedynczo, w postaci tzw. dwoinek, czworaczków bądź niedługich łańcuszków składających się głównie po 3-4 komórki. Bakterie te nie wykazują ruchu i nie wytwarzają zarodników, a tylko nieliczne szczepy wytwarzają otoczki. Ponadto barwią się gram-dodatnio (Kędzia, 1990). W budowie morfologicznej zewnętrznej ściany komórkowej *S. epidermidis* dominują kwasy tejchojowe, które składają się z rybitolu lub glicerolu połączonych wiązaniem fosfodiestrowym, które są przyłączone do peptydoglikanu dzięki wiązaniom kowalencyjnym, a także dzięki obecności gliceryny teichoicznej i kwaśnego glukozylu w składnikach strukturalnych ściany komórkowej. Bakteria ta może używać glukozy do wzrostu w warunkach beztlenowych, a w warunkach tlenowych produkcja kwasu jest możliwa z różnych węglowodanów takich jak: fruktozy, maltoza, sacharoza i glicerolu (Namvar i in., 2014).

Występowanie tych patogenów jest powszechne w środowisku naturalnym. Niektóre z tych gatunków powszechnie występują na skórze oraz stanowią podstawową mikroflorę i zarazem składnik flory błon śluzowych człowieka (Szczuka i in., 2013). Kolonizacja gronkowcem skórnym zaczyna się już od pierwszych kilku godzin niemowlęcia, bezpośrednio po narodzeniu. Po pierwszych 24 godzinach od narodzenia 84% wszystkich zdrowych noworodków ma skolonizowaną skórę. W sytuacjach, kiedy dochodzi do obniżenia odporności organizmu, która została wywołana chorobą podstawową lub innego rodzaju schorzeniami czy urazami, gatunki wchodzące w skład flory fizjologicznej mogą stać się czynnikami etiologicznymi zakażeń (Skiba-Kurek, 2018). Wiele szczepów *Staphylococcus* jest izolowanych z produktów pochodzenia zwierzęcego, wody, powietrza, gleby oraz kurzu (Szczuka i in., 2013). Gronkowiec skórny wykazuje także zdolność do syntetyzowania enterotoksyn. Dwa szczepy *S. epidermidis,* tj. 4S oraz FRI909 posiadają stabilne geny SEC i SEL, odpowiadające za produkcję toksyn. Gronkowce koagulazo-ujemne, produkując enterotoksyny, stanowią zarówno pośrednie, jaki i bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzi. Gronkowiec skórny, będący komensalem błon śluzowych i bytowaniem na naskórku u ludzi czy zwierząt, jest powszechnie uważany za zanieczyszczanie produktów spożywczych

pochodzenia zwierzęcego. Choć ogólnie uważa się go za mikroflorę niepatogenną. Natomiast zwierzęta zarażone gronkowcem, mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia publicznego, ze względu na możliwość transmisji czynnika chorobotwórczego na człowieka. *S. epidermidis* wytworzył także zdolność do antybiotykooporności i zdolny jest do wytwarzania enterotoksyny C, co zostało także potwierdzone, że enterotoksyny *Staphylococcus* koagulazo-ujemnych mają większy wpływ na przebieg choroby niż antybiotykooporność tych mikrobów (Kozacki i Pancerz, 2017). Gronkowce koagulazo-ujemne wywołują zakażenia głównie u osób z obniżoną odpornością. Bakterie z tej grupy wykazują zdolności do tworzenia złożonych struktur biofilmowych na powierzchniach abiotycznych, a wśród tych wszystkich gatunków *S. epidermidis* jest gatunkiem dominującym w wywoływaniu zakażeń u ludzi (Szczuka i in., 2013). Co więcej, gatunek *S. epidermidis* posiada zdolność wytwarzania receptorów dla wielu białek oraz wytwarzania zewnątrzkomórkowego śluzu, który tworzy swoistą strukturę nazywaną biofilmem. Komórki patogenów wchodzące w skład biofilmu są bardziej oporne na działanie wielu substancji jak: antybiotyków, środków dezynfekcyjnych. Obecność biofilmu, stanowiącego ochronę zewnętrzną, a także współwystępowanie mechanizmów oporności na substancje dezynfekcyjne czy antybiotyki, zmusza do poszukiwania terapii oraz nowych metod dezaktywacyjnych komórki bakteryjne. W związku z powyższym wydaje się istotnym poszukiwanie nowych związków o jednoznacznym potencjale przeciwdrobnoustrojowym, które będą stanowić nową alternatywę związków o dobrej skuteczności antymikrobiologicznej (Skiba-Kurek, 2018). Dotychczas potwierdzono, że *S. epidermidis* poddany działaniu takich związków jak: n-propanol, propanol, etanol, chlorheksydyna, zostaje dezaktywowany, a bakterie żyjące w biofilmach zostają zdegradowane. Ponadto zastosowanie nadtlenku wodoru (3%) powoduje dezintegrację żywych komórek *S. epidermidis*. W związku z tym potwierdzono, że zastosowanie 3 oraz 5% H_2O_2 jest jedną z najbardziej skutecznych metod usuwania nagromadzonych skupisk *S. epidermidis* na powierzchniach i w roztworach wodnych (Presterl i in., 2007). Nadtlenek wodoru wytwarzany w reakcjach fotokatalitycznych jest jedną z możliwych dróg dezaktywacji tych mikroorganizmów.

2. Działanie toksyczne TiO_2 oraz Ag/TiO_2 na komórki *S. epidermidis*

- Mechanizm toksyczności TiO_2 na komórki *S. epidermidis*

Ditlenek tytanu (TiO_2) ma zdolność do działania, jako fotokatalizator, dzięki czemu może zostać wykorzystywany do utleniania wielu zanieczyszczeń, w tym zanieczyszczeń mikrobiologicznych obecnych w wodzie, ściekach lub powietrzu. Najbardziej aktywną odmianą krystalograficzną ditlenku tytanu jest forma anatazowa. Odmiana rytulowa

charakteryzuje się zdecydowanie niższą efektywnością w procesach fotoutlaniania zanieczyszczeń. Jednakże w wielu pracach udowodniono, że mieszaniny anatazu i rutylu były skuteczniejszymi fotokatalizatorami niż w przypadku zastosowania samego anatazu i tym samym bardziej skuteczne w inaktywacji wirusów (Lilja i in., 2012).

Dezaktywacja *S. epidermidis* jest możliwa dzięki zastosowaniu połączenia fotokatalitycznego utlenienia fotokatalizatora, który zostaje napromieniowany światłem UV. Inaktywacja bakteryjna z zastosowaniem TiO_2+UVA jest dość podobna do degradacji związków organicznych, ponieważ mikroorganizmy składają się z 70-90% z wody, a głównymi składnikami komórkowymi są takie komponenty jak: polisacharydy, lipidy, białka, kwasy nukleinowe, będące związkami organicznymi, które potraktowane reaktywnymi formami tlenu (ROS), prowadzą do inaktywacji bakterii *S. epidermidis* (Wang i in., 2013).

Reakcja fotokatalityczna jest inicjowana poprzez pochłanianie fotonów o energii większej lub równej energii pasma wzbronionego (E_g) (Wang i in., 2013). Absorpcja fotonu o odpowiedniej energii prowadzi do przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, pozostawiając w paśmie walencyjnym dodatnio naładowaną dziurę (Vatansever i in., 2013), a na powierzchni fotokatalizatora zachodzą reakcje redoks, w wyniku których generowane są różnego rodzaju reaktywne formy tlenu (ang. ROS), jak $^{\bullet}OH$, $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2, które biorą udział w inaktywacji komórek bakteryjnych (Wang i in., 2011; Wang i in., 2013). W momencie, kiedy elektrony dotrą na powierzchnię, mogą reagować z O_2, wytwarzając w tej reakcji anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\bullet-}$), a fotogenerowane dziury mogą wchodzić w reakcje z wodą, wytwarzając rodniki hydroksylowe ($^{\bullet}OH$). Co więcej, $O_2^{\bullet-}$ może także reagować w dalszych reakcjach, tworząc nadtlenek wodoru (H_2O_2) oraz większą ilość rodników hydroksylowych ($^{\bullet}OH$).

W przypadku gronkowca skórnego nadtlenek wodoru wydaje się mieć istotniejsze znaczenie od innych form reaktywnych (Wang i in., 2011; Chen i in., 2011; Wang i in., 2013). Mechanizm procesu fotokatalitycznego wzbudzenia TiO_2 oraz wpływ poszczególnych reaktywnych form tlenu, produkowanych podczas procesu fotowzbudzenia, na proces dezaktywacji komórek *S. epidermidis* przedstawiono to Rys. 1 oraz opisano za pomocą poniższych reakcji (Vatansever i in., 2013; Joshi i in., 2018; Dvoranová i in., 2014; Wang i in., 2013):

(1) $TiO_2 + h\nu \rightarrow + e^-_{CB} + h^+_{VB}$

(2) $e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow$ energia (proces rekombinacji)

(3) $H_2O + h\nu \rightarrow H^+ + e^- + {}^{\bullet}OH$

(4) $TiO_2\,(e^-_{CB}) + O_2 \rightarrow TiO_2^{\bullet *} + O_2^{\bullet-}$ (anionorodnik ponadtlenkowy) (r. fotoredukcji)

(5) $TiO_2\,(e^-_{CB}) + O_2^{\bullet-} + 2\,H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O_2$ (nadtlenek wodoru)

(6) $O_2 + 2e^-_{CB} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$

(7) $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2^{\bullet}OH$

(8) $TiO_2\,(e^-_{CB}) + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + OH^-$

(9) $H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^-$

(10) $H_2O_2 + h^+_{VB} + OH^- \rightarrow H_2O + {}^{\bullet}O_2H$

(11) $H_2O_2 + e^-_{CB} + H^+ \rightarrow H_2O + {}^{\bullet}OH$

(12) $H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 + {}^{\bullet}OH$

(13) $HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2$

(14) $TiO_2\,(h^+_{VB}) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + {}^{\bullet}OH$ (rodnik hydroksylowy)

(15) $TiO_2\,(h^+_{VB}) + OH^- \rightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + OH^-$

(16) $TiO_2\,(h^+_{VB}) + 2\,H_2O \rightarrow TiO_2 + H_2O_2 + 2H^+$

(17) OH + białka/warstwa lipidowa (ściana komórkowa *S. epidermidis*) $\rightarrow H_2O + CO_2$

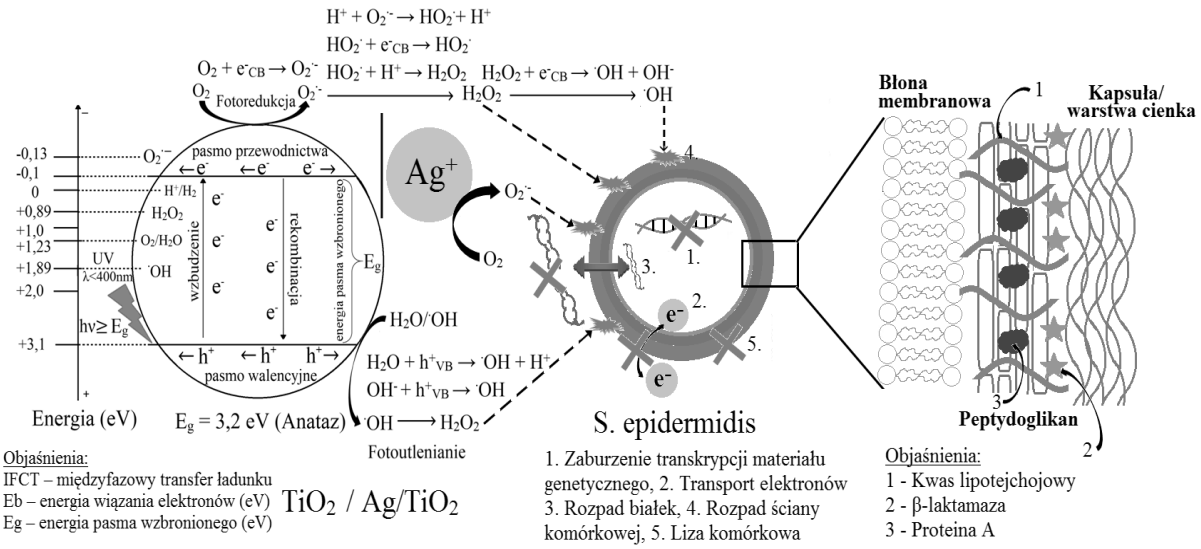
(18) $O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}OOH$ / ($HO_2^{\bullet}$ = rodnik hydroperoksylowy / wodoronadtlenkowy)

(19) $O_2^{\bullet-}$ + białka (w ścianie komórkowej *S. epidermidis*) $\rightarrow H_2O + CO_2$

(20) $OOH + {}^{\bullet}OOH \rightarrow O_2 + H_2O_2$

(21) $O_2^{\bullet-}$, ${}^{\bullet}OH$, $HO_2^{\bullet}$, H_2O_2 + *S. epidermidis* → dezaktywowany *S. epidermidis*

$TiO_2^{\bullet *}$ - wzbudzony ditlenek tytanu



Rys. 1. Prawdopodobny mechanizm dezaktywacji bakteryjnej z użyciem TiO_2 oraz Ag/TiO_2 na komórki *S. epidermidis* (opracowanie własne na podstawie Kong i in., 2016; Wang i in., 2013)

- Mechanizm toksyczności Ag oraz Ag/TiO_2 na komórki *S. epidermidis*

Wykorzystanie procesu fotokatalitycznego utleniania z zastosowaniem półprzewodnika na początku procesu dezaktywacji komórek bakteryjnych niszczy słabe punkty na powierzchni ściany komórkowej mikroba, przed całkowitym pęknięciem membran komórkowych, w efekcie prowadząc do przecieku wewnętrznych komponentów bakteryjnych w wyniku uszkodzonych miejsc na powierzchni zewnętrznej. Etapami końcowymi jest utlenienie wszystkich szczątek komórkowych oraz całkowita mineralizacja organizmu. Inaktywacja jest najskuteczniejsza kiedy organizm patogenny ma bliski kontakt z fotkatalizatorem albo cząstkami lub jonami metalu, np. srebra (Foster i in., 2011). Dodatkowo współistniejącymi mechanizmami są reakcje łańcuchowe peroksydacji lipidów możliwe dzięki wytwarzaniu w procesie aktywacji półprzewodnika reaktywnych form tlenu (Maness i in., 1999). Zastosowanie materiału w postaci Ag/TiO_2 wzmacnia wydajność fotokatalityczną w świetle widzialnym lub UVA dzięki promowaniu przenoszenia e^-_{CB} w międzyfazowym transferze ładunków, a tym samym dochodzi do opóźniania procesu rekombinacji fotowzbudzonych par elektron/dziura. Ponadto obecność Ag poprawia bakteriobójcze właściwości TiO_2 (Vatansever i in., 2013).

Połączenie fotokatalizatora ze srebrem ma szczególne znaczenie w przypadku inaktywacji bakterii w zawiesinie wodnej. Sugeruje się, że połączenie fotokatalizatora z metalem poprawia wydajność fotoelektryczną poprzez barierę Schottky'ego, w której w paśmie przewodnictwa dochodzi do wydłużenia żywotności dla pary elektron/dziura. Powierzchniowe formy Ag występują głównie jako Ag^0 (formy Ag^0 wyłapują h^+_{VB}) (Wong i in., 2013). Reaktywne formy tlenu, takie jak $^{\bullet}OH$, $HO_2^{\bullet}$, H_2O_2 i $O_2^{\bullet-}$oddziałują z grupami białek sulfhydrylowych (-SH) i parą zasad nukleotydowych DNA powodując rozwijanie nici DNA komórki bakteryjnej. Oprócz toksyczności Ag, reaktywne formy tlenu są kolejnymi czynnikami inaktywacji dla bakterii, wpływającymi bezpośrednio na ich ściany komórkowe (Rys.1). ROS są tworzone pozakomórkowo albo wewnątrzkomórkowo, a ich celem jest uszkadzanie zewnętrznych ścian komórkowych *S. epidermidis*. Pozakomórkowa produkcja RTF uszkadza błonę komórkową, podczas gdy wewnątrzkomórkowe ROS uszkadzają białka, DNA i wewnątrzkomórkowe organelle (Joshi i in., 2018).

Immobilizacja srebra na ditlenku tytanu powoduje, że uwolnione jony srebra zaburzają transport elektronów w procesach oddechowych dotyczących fosforylacji oddechowej (Holt i in., 2005), który jest potrzebny do produkcji energii dla *S. epidermidis*. W dalszych etapach dochodzi do rozpadu sił protonowo-ruchowych wzdłuż błony cytoplazmatycznej (Dibrov i in., 2002) i zakłócenia przepuszczalności błony zewnętrznej (Lok i in., 2006). Srebro

również oddziałuje z grupami tiolowymi w enzymach a także z białkami związanymi z błoną, prowadząc do zaburzenia ich struktury (Liau i in.,1997).

Mechanizm antybakteryjny srebra na gronkowca skórnego prowadzi do pozbawienia jego błony zewnętrznej, z czego gruba warstwa peptydoglikanu, zawierająca międzydwu-warstwowy most peptydowy zostaje niszczona. W budowie morfologicznej *S. epidermidis* obserwuje się tworzenie ogromnej, gęstej, wzajemnie powiązanej sieci, która różni się znacząco od sieci bakterii G(-). Sieci te spełniają funkcję zachowania kształtu i integralności komórki, a ponadto cechują się znaczną siłą na działanie czynników zewnętrznych. Mechanizm antybakteryjny srebra na *S. epidermidis* polega w początkowym etapie na zaatakowaniu jego twardej warstwy peptydoglikanu, będącej bardzo silnym systemem obronnym (Feng i in., 2000; Prescott i in., 2002). Następnie po działaniu srebra uwidaczniane są wypukłości w strukturze ściany i na jej obwodzie, choć niektóre z bakterii *S. epidermidis* w biofilmach, pomimo silnego działania Ag utrzymują swoją kulistą morfologię (ale tylko przez krótki czas). Również srebro powoduje zakłócenia w warstwie peptydoglikanu (tzw. perturbacje). Dochodzi do ukształtowania się nieregularnych rowków, będących konsekwencjami uszkodzenia ściany komórkowej. Dzięki powstałym rowkom stawały się one miejscami ułatwiającymi wnikanie srebra (w postaci jonów czy nanocząstek) do wnętrza błony cytoplazmatycznej. Wówczas wewnętrzna błona cytoplazmatyczna kurczy się i oddziela od pierwszej ściany komórkowej w celu ochrony wewnętrznych organelli, co stanowi drugą barierę. Po dłuższej ekspozycji na srebro, oprócz powstawania rowków, na ścianach komórek *S. epidermidis* dochodzi do wystąpienia pęknięć, wskazujących na dalsze uszkodzenia kolejnych warstwach peptydoglikanu. Duża ilość jonów srebra wnika przez pęknięcia w błonie cytoplazmatycznej *S. epidermidis*, po czym zawartość komórek bakteryjnych zostaje z nich uwolniona (Yang i in., 2010).

3. Literatura

Chen Y., M., Lu A., H., Li Y., Zhang L.,S., Yip H., Y., Zhao H., J., An T., C., Wong P., K., 2011. Naturally occurring sphalerite as a novel cost-effective photocatalyst for bacterial disinfection under visible light. Environmental Science & Technology. 45: 5689-5695.

Dibrov P., Dzioba J., Gosink K.,K., Hase C.,C., 2002. Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag^+ in Vibrio cholerae. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 46(8), 2668–2670.

Dvoranová D., Barbieriková Z., Brezová V., 2014. Radical Intermediates in Photoinduced Reactions on TiO_2 (An EPR Spin Trapping Study). Molecules, 19,11: 17279–17304.

Feng Q.,L., Wu J., Chen G.,Q., Cui F.,Z., Kim T.,N., Kim J.,O., 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Journal of Biomedical Materials Research, 52(4): 662–668.

Foster H., A., Ditta I., B., Varghese S., Steele A., 2011. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. Appl Microbiol Biotechnol, 90: 1847- 1868.

Holt K.,B., Bard A.,J., 2005. Interaction of Silver(I) Ions with the Respiratory Chain of *Escherichia coli*: An Electrochemical and Scanning Electrochemical Microscopy Study of the Antimicrobial Mechanism of Micromolar Ag^+. Biochemistry, 44(39): 13214–13223.

Joshi B., Regmi C., Dhakal D., Gyawali G., Lee S., W., 2018. Efficient inactivation of *Staphylococcus aureus* by silver and copper loaded photocatalytic titanate nanotubes. Progress in Natural Science: Materials International, 28,1: 15–23.

Kędzia W. 1990. Diagnostyka mikrobiologiczna w medycynie. Wydawnictwo: PZWL. ISBN: 83-200-1287-2, 1-366.

Kong E. F., Johnson J. K., Jabra-Rizk M., A., 2016. Community-Associated Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus*: An Enemy amidst Us. PLOS Pathogens, 12(10), e1005837.

Kozacki A., Pancerz K., 2017. Charakterystyka enterotoksycznych szczepów *Staphylococcus epidermidis*. Problematyka nauk przyrodnicznych i technicznych - Tom 1. Monografia naukowa pokonferencyjna. ISBN 978-83-948516-0-6. 87- 95

Liau S.,Y., Read D.,C., Pugh W.,J., Furr J.,R., Russell A.,D., 1997. Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterialaction of silver ions. Letters in Applied Microbiology, 25(4): 279–283.

Lilja M., Forsgren J., Welch K., Astrand M., Engqvist H., Strømme M., 2012. Photocatalytic and antimicrobial properties of surgical implant coatings of titanium dioxide deposited though cathodic arc evaporation. Biotechnology Letters; 34: 2299-22305.

Lok C.,N., Ho C.,M., Chen R., He Q.,Y., Yu W.,Y., Sun, H., et al. 2006. Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles. Journal of Proteome Research, 5(4:, 916–924.

Maness P.,C., Smolinski S., Blake D.,M., Huang Z., Wolfrum E.,J., Jacoby W.,A., 1999. Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism. Appl Environ Microbiol; 65: 4094-4098.

Namvar A., E., Bastarahang S., Abbasi N., Ghehi G., S., Farhadbakhtiarian S., Arezi P., Hosseini M., Baravati S., Z., Jokar Z., Chermahin S., G., Clinical characteristics of

Staphylococcus epidermidis: a systematic review. GMS Hygiene and Infection Control. 9,3: 1-10.

Prescott L.,M, Harley J.,P., Klein D.,A., 2002. Microbiology Fifth Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York: 55–60.

Presterl E., Suchomel M., Eder M., Reichmann S., Lassnigg A., Graninger W., Rotter M., 2007. Effects of alcohols, povidone-iodine and hydrogen peroxide on biofilms of *Staphylococcus epidermidis*. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 60,2: 417-20.

Skiba-Kurek, 2018. Streszczenie projektu dostępne pod adresem: https://www.ncn.gov.pl/sites/default/files/listy-rankingowe/2018-09-14/streszczenia/432519-pl.pdf (dzień dostępności 22.03.2020).

Szczuka E., Makowska N., Kaznowski A., 2013. Molekularne metody identyfikacji bakterii z rodzaju *Staphylococcus*. Postępy mikrobiologii. 52, 2: 211-218.

Vatansever, F., Ferraresi, C., de Sousa, M., V., P., Yin R., Rineh A., Sharma, S. K., Hamblin, M., R., 2013. Can biowarfare agents be defeated with light? Virulence, 4,8: 796–825.

Wang W., J., Yu J. C., Wong P., K., 2012. Photocatalysts for Solar-Induced Water Disinfection: New Developments and Opportunities. Materials Science Forum, 734, 63–89.

Wang W., J., Yu J., C., Wong P., K., 2012. Photocatalysts for Solar-Induced Water Disinfection: New Developments and Opportunities. Materials Science Forum, 734: 63–89.

Wang W., J., Zhang L., S., An T., C., Li G., Y., Yip H., Y., Wong P., K., 2011. Comparative study of visiblelight- driven photocatalytic mechanisms of dye decolorization and bacterial disinfection by B–Ni-codoped TiO_2 microspheres: the role of different reactive species, Applied Catalysis B: Environmental: 108-116.

Yang X., Yang W., Wang Q., Li H., Wang K., Yang L., Liu W., 2010. Atomic force microscopy investigation of the characteristic effects of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus epidermidis*. Talanta, 81(4-5): 1508–1512.

Vatansever F., Ferraresi C., de Sousa M.,V,P., Yin R., Rineh A., Sharma S.,K., Hamblin M.,R., 2013. Can biowarfare agents be defeated with light?, Virulence, 4,8: 796-825.

Filtry fotokatalityczne do oczyszczania powietrza - problemy z rozwojem bakterii i grzybów na powierzchni filtrów wewnętrznych

Dubicki Mateusz [(1)], Kusiak-Nejman Ewelina [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Mateusz Dubicki: mateusz.dubicki@zut.edu.pl

Streszczenie
Postępująca urbanizacja zwiększyła gęstość zaludnienia w miastach i w konsekwencji doprowadziła do poważnego zanieczyszczenia powietrza w pomieszczeniach. Coraz większą uwagę skupia się na oczyszczaniu powietrza wewnętrznego. Obecnie stosuje się różne techniki filtracji powietrza w celu optymalizacji jakości powietrza w pomieszczeniach. Zanieczyszczenia molekularne i mechaniczne usuwa się z powietrza metodami niszczącymi i nieniszczącymi. W przypadku nieniszczącego podejścia stosuje się do oczyszczania filtry, które wychwytują zanieczyszczenia. Cząsteczki adsorbowane są na powierzchni adsorbentów. Mechaniczne zanieczyszczenia powietrza są filtrowane za pomocą różnych filtrów, w tym filtrów HEPA, a stosowanie takiego rozwiązana jest relatywnie proste. W przypadku oczyszczania powietrza w pomieszczeniach szeroko stosowane jest podejście nieniszczące, lecz ma ono poważne wady, które wymagają połączenia tej metody z niszczącym oczyszczaniem powietrza. Problemy z nieniszczącym oczyszczaniem powietrza obejmują rozwój bakterii i grzybów w filtrach oraz reemisję wychwyconych zanieczyszczeń molekularnych w podwyższonej temperaturze i wilgotności powietrza.

Słowa kluczowe: powietrze, fotokataliza, bakterie, grzyby, oczyszczanie powietrza

Photocatalytic filters for air purification - problems with the growth of bacteria and fungi on indoors filters surface

Summary
Progressive urbanization has increased population density in cities and consequently led to severe indoor air pollution. There is an increasing focus on air purification. Different air filtration techniques are now used to optimize indoor air quality. Air filtration removes air pollution and effectively mitigates deterioration of indoor air quality. Molecular and mechanical contamination is removed from the air by destructive and non-destructive methods. In the case of non-destructive approach, filters are used for purification, which capture the pollutants. Particles are adsorbed on the surface of the adsorbents or absorbed with liquids. Mechanical airborne contaminants are filtered by means of various filters, including HEPA filters, and the use of such a solution is relatively simple. A non-destructive approach is widely used for indoor air purification, but has serious drawbacks that require a combination of this method and destructive air purification. Problems with non-destructive air purification include the growth of bacteria and fungi in the filters and the remission of captured molecular contaminants at elevated air temperature and humidity.

Keywords: air, photocatalysis, bacteria, fungi, air purification

1. Wstęp

Systemy grzewcze, wentylacyjne i klimatyzacyjne mogą być zanieczyszczone zanieczyszczeniami organicznymi, bakteriami i grzybami, a także cząstkami stałymi pochodzącymi od myszy, owadów i nicieni. Bakterie i grzyby kolonizujące te systemy mają tendencję do saprofityczności i rozwijają się na obszarach i w miejscach, które spełniają dogodne warunki środowiskowe. Udowodniono, że grzyby są źródłem zanieczyszczenia

powietrza w systemach klimatyzacyjnych (Ljaljević i in., 2008), a są to: *Alternaria, Aspergillus flavus, Aspergillus fumigatus, Aspergillus niger, Aspergillus ochraceus, Aspergillus versicolor, Botrytis cinerea, Cladosporium herbarum, Epiccocum purpurascens-sterilia* i *Penicillium spp*. Wśród wymienionych gatunków *A. fumigatus*, wyizolowany z filtrów klimatyzacyjnych, jest odpowiedzialny za wiele niebezpiecznych infekcji. W przewodach wentylacyjnych i filtrach powietrza zainstalowanych w pomieszczeniach zamkniętych wykrywalne są także bakterie z rodzajów: *Propionibacterineae, Staphylococcus, Streptococcus* i *Corynebacterineae*. Ponadto także niewielki odsetek gatunków z rodzajów *Fusobacterium* i *Veillonella* (odpowiednio 0,02 i 0,1%), które są związane z jamą ustną i śliną, są również identyfikowane jako zanieczyszczenia systemów klimatyzacji (Lazarevic i in., 2010; Nasidze i in., 2011). Durand i in. (2002) wykazali, że gatunki *Aspergillus* i *Penicillium* są grzybami najczęściej izolowanymi z filtrów w systemach klimatyzacyjnych, podczas gdy np. gatunki *Cladosporium* są wykrywane w stosunkowo niewielkim stopniu. W przypadku bakterii, najczęściej izolowane są gatunki *Actinomycetes* i *Bacillus*.

W celu zapewnienia czystego powietrza w pomieszczeniach przeprowadza się badania, które mogą być wykorzystane do kontroli poziomu mikroorganizmów kolonizujących systemy filtrujące, grzewcze, wentylacyjne i klimatyzacyjne. Jednakże, mimo że wysokosprawne filtry powietrza cząstek stałych (HEPA) są szeroko stosowane w szpitalach, to nadal występują zakażenia związane z występowaniem grzybów z rodzaju *Aspergillus* (Eckmanns i in., 2006). Obecnie większość systemów klimatyzacji wewnętrznej zawiera filtry umieszczane wewnątrz pomieszczeń, które usuwają z powietrza mikroorganizmy. Jednak drobnoustroje te często pozostają żywotne i w pewnych okolicznościach, takich jak nieefektywna praca w okresach konserwacji lub z powodu chwilowej awarii filtrów czy systemów klimatyzacyjnych, mikroby mogą powrócić do otaczającej je atmosfery (Lee i in., 2008).

Powszechnie uznaje się, że filtry komercyjne nie usuwają wszystkich cząstek z powietrza. Nawet zastosowanie filtrów HEPA nie wyeliminuje całkowicie problemu zanieczyszczenia mikrobiologicznego, ponieważ materiał ten zatrzymuje jedynie cząstki o wielkości min. 3 mikrony. W ten sposób cząsteczki kurzu z zanieczyszczeniami o rozmiarach mniejszych od wyżej wskazanej będą przedostawać się bez większych przeszkód. Ponadto, gdy filtry staną się nadmiernie wilgotne, mogą zapewnić bardzo korzystne środowisko dla rozmnażania się pleśni i bakterii (Yassin i in., 2010).

Pomimo, że technologia filtracyjna związana z oczyszczaniem powietrza w pomieszczeniach osiągnęła w dzisiejszych czasach wysoki poziom, to obarczona jest

kilkoma zasadniczymi problemami. Filtry ulegają kolonizacji przez mikroorganizmy, które są nadal częstym problemem wśród filtrów fizycznych, ponieważ nie tylko na powierzchni dochodzi do zatrzymania bakterii czy grzybów, ale także nie ulegają one dezaktywacji. Filtry zapewniają także dobre podłoże do wzrostu bakterii i grzybów w wyniku wychwyconego pyłu oraz innych cząstek organicznych. W związku z tym grzyby mogą wykorzystywać sprzężone cząstki organiczne, jako źródło pożywienia i wzrastać po tzw. „czystej stronie filtra". Dalsza kolonizacja mikroorganizmów w tych warunkach sprzyja wytwarzaniu zarodników, które następnie rozprzestrzeniają się i powodują zanieczyszczenie powietrza w dole strumienia. Przy odpowiedniej wilgotności, pył znajdujący się w pomieszczeniach może służyć, jako składnik odżywczy dla grzybów, które nie są narażone na stały, silny przepływ powietrza. Taki proces przekształca filtr we wtórne źródło zanieczyszczeń (Liu i in., 2017). Price i in. (2005) wskazali, że jest to problem zanieczyszczenia krzyżowego, który stanowi znaczne ryzyko dla zdrowia w miejscach publicznych jakimi są szpitale. Dlatego też, aby chronić filtry fizyczne przed kolonizacją i wzrostem grzybów, należy je łączyć z systemami sterylizacji (Price i in., 2005).

W filtrach fotokatalitycznych zastosowanie ma proces fotokatalitycznego utleniania związków organicznych wraz z zastosowaniem promieniowania UV. W wyniku takiego połączenia jego siła jest o wiele wyższa niż w przypadku zastosowania osobno tych procesów (Corning, 2003). Aghighi i Haghighat (2015) opracowali nowy fotokatalizator z zastosowaniem nanocząstek TiO_2 w celu poprawy wydajności systemów UV-PCO do zastosowań w pomieszczeniach.

Niestety filtry, bez względu na typ konstrukcji, stają się platformami dla rozwoju bakterii, które następnie ulegają rozproszeniu w wyniku wydalanego strumienia powietrza. Jednym z możliwych rozwiązań jest także stosowanie wewnętrznych materiałów antybakteryjnych. Wprowadzenie srebra w postaci nanocząstek do filtrów wykonanych z materiału węglowego (np. włókna węglowego CF czy aktywowanego włókna węglowego ACF) prowadzi do zwiększenia skuteczności filtracyjnej i zapobiega osadzaniu się grzybów czy bakterii na powierzchni materiałów filtracyjnych (Juuti i in., 2017).

Juuti i in. (2017) stwierdzili, że *S. aureus* jest znacznie bardziej oporny na obecne w filtrach srebro. Dodatkowo, cząstki srebra były nieco bardziej skuteczne, jako dodatek antybakteryjny w filtrach w porównaniu z nanowłóknami. Różnica w dezaktywacji różnych szczepów mikroorganizmów wynika z ich morfologii, a także z rozkładu srebra i jego wielkości wewnątrz mediów filtracyjnych (Juuti i in., 2017).

2. Budowa i zasada działania filtrów fotokatalitycznych

Obecnie na rynku dostępnych jest wiele rodzajów oczyszczaczy powietrza. Oczyszczacze powietrza to połączenie kilku rodzajów materiałów filtracyjnych we wnętrzu o odpowiedniej technologii. Pod względem budowy filtry powietrza można ogólnie podzielić na dwie grupy, z czego pierwsza związana jest z filtrowaniem adsorpcyjnym, a druga z fotokatalitycznym utlenianiem. Oczyszczacze adsorpcyjne są głównie ukierunkowane na usuwanie szkodliwych gazów i mikroorganizmów patogennych znajdujących się w powietrzu, a mechanizm ich działania sprowadza się do filtrowania zanieczyszczonego powietrza, które poddawane jest procesom sorpcyjnym (Fang i Zhu, 2019). Filtry fotokatalityczne, zapewniają w wyniku fotokatalitycznego procesu, degradację substancji organicznych (Kozlov i Vorontsov, 2011). Prowadzą do usuwania szkodliwych gazów i dezaktywacji mikroorganizmów chorobotwórczych występujących w powietrzu (Fang i Zhu, 2019).

Inny podział oczyszczaczy powietrza obejmuje klasyfikację w zależności od przeznaczenia danego urządzenia. Dzieli się je wówczas na oczyszczacze powietrza typu: filtr powietrza, oczyszczacz powietrza typu jonizacyjnego, oczyszczacz powietrza ozonowego, oczyszczacz powietrza fotokatalitycznego, oczyszczacz powietrza typu złożonego (Fang i Zhu, 2019).

W obecnych czasach oczyszczanie powietrza obejmuje przede wszystkim usuwanie oparów zanieczyszczeń organicznych oraz aerozoli. Urządzenia oczyszczające powietrze powinny być wyposażane w odpylacze. Dlatego też, według Kozlov i Vorontsov (2011), oczyszczacze należy budować w sposób modułowy, tj. wewnętrzne wyposażenie urządzenia musi być skomponowane z ułożonych szeregowo filtrów, do których zalicza się filtry spełniające funkcję zatrzymywania pyłów, filtry z węgla aktywnego czy filtrów fotokatalitycznych z lampami UV. Filtry przeciwpyłowe powinny spełniać funkcję pochłaniania pyłów o wielkości od 0,2 do 10 mm, których wydajność nie jest niższa niż 95%. Połączenie zalet obu filtrów w oczyszczaczach powietrza, zdecydowanie przyczynia się do zwiększenia żywotności w trakcie ich użytkowania (Kozlov i Vorontsov, 2011). Natomiast Xu (2014) podkreśla, że filtry z węgla aktywnego, jako jedne z elementów składowych, cechują się skutecznym usuwaniem zapachów i dymów z powietrza podczas procesu recyrkulacji powietrza. Komercyjne filtry z węglem aktywnym zapewniają wysokowydajne usuwanie nieprzyjemnych zapachów, dymów oraz gazów. Według Xu (2014) filtry z węgla aktywnego po wysyceniu ich zapachami, oparami lub gazami wraz z zanieczyszczeniami mikrobiologicznymi powinny zostać wymienione po około 3 do 6 miesiącach użytkowania.

Nowoczesne fotokatalityczne technologie oczyszczania powietrza są oparte na użyciu ditlenku tytanu, jako fotokatalizatora. Wśród głównych producentów filtrów fotokatalitycznych można wymienić firmy 3M (Wu i in., 2015), oraz Ishira Sangyo (Lin i in., 2013). Wewnętrzne wbudowane lampy UV o długości fali $\lambda<400$ nm wzbudzają osadzone na tkaninie nanocząstki ditlenku tytanu, w wyniku czego dochodzi do generowania reaktywnych formy tlenu (m.in. rodników hydroksylowych) o wysokim potencjale utleniającym, które biorą udział w reakcjach fotoutleniania zanieczyszczeń organicznych i pochodzenia mikrobiologicznego (Kozlov i Vorontsov, 2011). Oprócz występowania filtrów fotokatalitycznych w budowie wyróżnia się także wysoko wydajne filtry cząstek stałych HEPA i filtry ULPA (Liu i in., 2015). Del Curto i in. (2016), zaproponowali model budowy filtra fotokatalitycznego, zdolnego nie tylko do rozkładania cząstek stałych, ale także do połączenia zjawiska fotokatalizy, utleniania lotnych zanieczyszczeń organicznych oraz dezaktywacji mikroorganizmów osiadających na powierzchni filtrów wewnętrznych. Filtr fotokatalityczny został wykonany z: filtra z węglem aktywnym, składającego się z podłoża poliestrowego, węgla aktywnego (24%) oraz ditlenku tytanu. Zastosowano także diody LED o długości fali 395 nm.

3. Mechanizmy fotokatalitycznej dezaktywacji mikrobiologicznej na filtrach i jej skuteczność

Wysokowydajne filtry zatrzymujące cząstki stałe (filtry HEPA), których wydajność wynosi do 99,97% (Price i in., 2005), są filtrami dużo częściej stosowanymi niż filtry fotokatalityczne. W wilgotnym środowisku celulozowe filtry i ich obudowa w postaci ramek, służy, jako doskonałe podłoże dla wzrostu pleśni, których konidia mogą być uwalniane w wyniku przepływu powietrza. Liczne formy wegetatywne i przetrwalnikowe w dużych skupiskach mogą być izolowane z filtrów lub ich ramek (Ahearn i in., 2004). Niedopuszczalne poziomy zasiedlenia pleśni na wilgotnych filtrach powietrza typu celulozowego, wraz z jednostajnym uwalnianiem konidiów powodują zmiany w dystrybucji powietrza. Wydalanie form przetrwalnikowych przez grzyby, w postaci konidiów może prowadzić także do wystąpienia nadwrażliwości u ludzi czy wywołania alergii. Celem nadrzędnym staje się, więc udoskonalanie filtrów lub ich modyfikacja, w sposób zapewniający hamowanie wzrostu mikroorganizmów (Price i in., 2005).

Zastosowanie procesu fotokatalitycznego utleniania, w jako nowoczesnego rozwiązania materiałów filtracyjnych przyczynia się do redukcji osiadania mikroorganizmów na powierzchniach filtrów (Ao i in., 2003; Ao i Lee, 2004; Ao i Lee, 2005). Bardzo często urządzenie filtrujące zamiast przyczyniać się do poprawy jakości powietrza, staje się źródłem

rozpraszającym patogeny (Chuaybamroong i in., 2010). Al-abdalall i in. (2019), podają że strzępki grzybów potrafią osadzać się i zapętlać wokół włókien filtrujących, łącząc się w jamkach filtracyjnych. Autorzy podkreślają, że grzyby używają filtrów, jako tzw. podparcia dla rozwoju grzybni. Mikroorganizmy mogą wykorzystywać różne części systemów klimatyzacyjnych, w tym filtry, jako miejsca osłonięte, które sprzyjają szybkiemu wzrostowi i rozmnażaniu (Yassin i in., 2010). Wysoki poziom wilgotności w systemach klimatyzacyjnych (Yassin i in., 2010) oraz nagromadzony pył w filtrach i innych częściach tych systemów stwarzają środowisko odpowiednie dla rozwoju różnych mikroorganizmów. Mikroorganizmy mogą wydzielać różnorodne enzymy pozakomórkowe w celu wykorzystania różnych dostępnych materiałów filtracyjnych, takie jak celuloza, jako źródło pożywienia (Kühn i in., 1991).

Innowacyjnym rozwiązaniem problemu kolonizacji materiału filtracyjnego przez mikroorganizmy oraz wtórnego zanieczyszczenia powietrza przez mikroby wydostające się z wyrzucanym z oczyszczacza powietrzem, stanowią oczyszczacze powietrza wyposażone w filtr fotokatalityczny. Można, zatem śmiało wykorzystać proces fotokatalitycznego utleniania w celu dezynfekcji różnego typu bioaerozoli stanowiących mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza. Włókna materiału, z którego wykonany jest taki filtr pokryte są nanocząstkami fotokatalizatora (głównie ditlenku tytanu). Sama konstrukcja urządzenia pozwala na skuteczne zastosowanie procesu fotodezaktywacji mikroorganizmów. Oczyszczacze powietrza wyposażone są, bowiem w lampę UV, która również służy do dezynfekcji. Takie źródło promieniowania może z łatwością wzbudzić fotokatalizator, a w wyniku dalszych reakcji z wilgocią, dochodzi do wytworzenia reaktywnych form tlenu, głównie rodników hydroksylowych ($^{\bullet}OH$) czy anionrodników ponadtlenkowych ($O_2^{\bullet-}$). Wytworzone rodniki atakują błony komórkowe mikroorganizmów, w wyniku czego mikroorganizm może uwalniać jony K^+, RNA, białka oraz ważne składniki wewnątrzkomórkowe, których utrata powoduje ostateczną dezintegrację komórkową prowadzącą do śmierci mikroba (Wamer i in., 1997).

Skuteczność dezaktywacji mikroorganizmów z zastosowaniem filtrów fotokatalitycznych została opisana przez Goswami i in. (1997), którzy powlekali TiO_2 na filtrze klimatyzacyjnym z włókna szklanego. Filtr ten następnie został umieszczony w obudowie reaktora recyrkulacyjnego z 24 lampami UV. W przypadku badań Lin i Li (2003a) zaobserwowano przenikanie różnych mikroorganizmów przez komercyjny filtr zawierający TiO_2. W kolejnych badaniach (Lin i Li, 2003b) zbadano komercyjny filtr TiO_2 (o rozmiarze porów 500 μm), poprzez wprowadzenie tych mikroorganizmów na filtr,

a następnie napromieniowano światłem UV-A. Vohra i in. (2006) opracowali test recyrkulacji mikroorganizmów w komorze składającej się z filtra wykonanego z tkaniny fotokatalitycznej oraz z użyciem lamp UV-A, w wyniku, czego zaobserwowali dezaktywację mikroorganizmów (ilość bakterii po doświadczeniu sprawdzano przez zastosowanie wymazu z powierzchni filtra).

W badaniach Chuaybamroong i in. (2010) wykazano, że filtry HEPA powlekane TiO_2 są w stanie wyeliminować od 60 do 80% unoszących się w powietrzu bakterii i grzybów zarodników zatrzymanych na filtrach. Filtry z fotokatalizatorem działały lepiej przy wilgotności 45±5% niż przy 75 ± 5%. Ilość TiO_2 na filtrze HEPA wynosiło 1870±169 mg/m^2 było wystarczające do inaktywacji mikroorganizmów. Ponadto penetracja drobnoustrojów na powierzchni filtrów uległa zmniejszeniu, gdy filtr HEPA został pokryty TiO_2.

Podziękowania

Artykuł został sfinansowany w ramach projektu badawczego LIDER/31/0115/L-9/17/NCBR/2018 przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

4. Literatura

Aghighi A., Haghighat F., 2015. Evaluation of nano-titanium dioxide (TiO_2) catalysts for ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaning devices. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3: 1622–1629.

Ahearn D.G., Price D.L., Simmons R., Noble-Wang J., Crow S.A., 2004. Indoor Moulds and Their Associations with Air Distribution Systems. Advances in Applied Microbiology, 55: 113–138.

Al-abdalall A.H., Al-dakheel S.A., Al-Abkari H.A., 2019. Impact of Air-Conditioning Filters on Microbial Growth and Indoor Air Pollution. 1-27.

Ao C. H., Lee S.C., 2005. Indoor air purification by photocatalyst TiO_2 immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. Chemical Engineering Science, 60,1: 103–109.

Ao C.H., Lee S.C., 2004. Combination effect of activated carbon with TiO_2 for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 161,2-3: 131–140.

Ao C.H., Lee S.C., Yu, J.C., 2003. Photocatalyst TiO_2 supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO_2. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156,1-3: 171–177.

Chuaybamroong P., Chotigawin R., Supothina S., Sribenjalux P., Larpkiattaworn S., Wu C.Y., 2010. Efficacy of photocatalytic HEPA filter on microorganism removal. Indoor Air, 20,3: 246–254.

Corning P., 2003. Conjuring human evolution: the synergistic ape. Nature's magic: Synergy in evolution and the fate of humankind. Cambridge and New York: Cambridge University Press. 1-464.

Del Curto B., Tarsini P., Cigada A., 2016. Development of a photocatalytic filter to control indoor air quality. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 14,4: 1–6.

Durand K.T.H., Muilenberg M.L., Burge H.A., Seixas N.S., 2002. Effect of sampling time on the cultur ability of airbornenfungi and bacteria sampled by filtration. The Annals of Occupational Hygiene.46,1: 113-118.

Eckmanns T., Ruden H., Gastmeier P., 2006. The influence of high efficiency particulate air filtration on mortality and fungal infection among highly immunosuppressed patients: A systematic review. Journal of Infectious Diseases.193,10: 1408-1418.

Fang J., Zhu Z., 2019. Material Analysis and Design of Air Purifier. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 585,012107: 1-5.

Goswami D.Y., Trivedi D.M. Block S.S., 1997. Photocatalytic disinfection of indoor air, Transactions of the ASME, 119: 92–96.

Juuti P., Nikka M., Gunell M., Eerola E., Saarinen J.J., Omori Y., Seto T., Mäkelä, J.M., 2019. Fabrication of Fiber Filters with Antibacterial Properties for VOC and Particle Removal. Aerosol Air Qual. Res. 19: 1892-1899.

Kozlov D.V., Vorontsov A.V., 2011. Development of Multi-Stage Photocatalytic Reactors for Air Purification. Chemistry for Sustainable Development 19: 61-70.

Kühn T.H., Pui D.Y.H., Vesley D., Berg C.D., Peloquin M., 1991. Matching filtration to health requirements. ASHRAE Transactions.97,2: 164-169.

Lazarevic V., Whiteson K., Hernandez D., François P., Schrenzel J., 2010. Study of inter- and intraindividual variations in the salivary microbiota. BMC Genomics.11: 523-534.

Lee B.U., Yun S.H., Ji J., Bae G.N., 2008. Inactivation of *S. epidermidis*, *B. subtilis*, and *E. coli* bacteria bioaerosols deposited on a filter utilizing air borne silver nanoparticles. Journal of Microbiology and Biotechnology. 18: 176-182.

Lin C.Y., Li C.S., 2003a. Effectiveness of titanium dioxide photocatalyst filters for controlling bioaerosols, Aerosol Science and Technology, 37: 162–170.

Lin C.Y., Li C.S., 2003b. Inactivation of Microorganisms on the Photocatalytic Surfaces in Air. Aerosol Science and Technology, 37,12: 939–946.

Lin Y.C., 2012. Applying Ag–TiO_2/functional filter for abating odor exhausted from semiconductor and opti-electronic industries. Clean Techn Environ Policy (2013) 15: 359–366.

Liu C., Hsu P.C., Lee, H.W., Ye M., Zheng G., Liu, N., et al. 2015. Transparent air filter for high-efficiency PM2.5 capture. Nature Communications, 6,1:1-9.

Liu G., Xiao M., Zhang X., Gal C., Chen X., Liu L., Pan S., Wu J., Tang L., Clements-Croome D., 2017. A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation. Sustainable Cities and Society, 32: 375–396.

Ljaljević M., Vukojević J., Stupar M., 2008. Fungal colonization of air conditioning systems. Archives of Biological Science. 49,3-4: 123-128.

Nasidze I., Li J., Schroeder R., Creasey J.L., Li M., et al. 2010. High diversity of the saliva microbiome in Batwa Pygmies. PLoS One. 6: 23352: 1-7.

Price D.L., Simmons R.B., Jr, S.A.C., Ahearn D.G., 2005. Mold colonization during use of preservative-treated and untreated air filters, including HEPA filters from hospitals and commercial locations over an 8-year period (1996–2003). Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 32,7: 319–321.

Vohra A., Goswami D.Y., Deshpande D.A., Block S.S., 2006. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. Applied Catalysis B: Environmental, 64,1-2: 57–65.

Wamer W.G., Yin J.J., Wei R.R., 1997. Oxidative Damage to Nucleic Acids Photosensitized by Titanium Dioxide. Free Radical Biology and Medicine, 23,6: 851–858.

Wu M.S., Xu X.Y., Xu X., Wang X.T., et al. 2015. Comparison of removal efficiency of formaldehyde by chlorine dioxide, photocatalyst and active carbon. Appl. Mech. Mater. 723: 648–651.

Xu Z. 2014. Fundamentals of Air Cleaning Technology and Its Application in Cleanrooms. Springer Heidelberg New York Dordrecht London; 2014. 1-885.

Yassin M.F., Almouqatea S., 2010. Assessment of airborne bacteria and fungi in an indoor and outdoor environment. International Journal of Environmental Science and Technology. 7,3: 535-544.

Wpływ wielkości nanocząstek srebra na efektywność procesu inaktywacji mikroorganizmów w obecności fotokatalizatora AgNPs/TiO_2

Dubicki Mateusz [(1)], Kusiak-Nejman Ewelina [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Mateusz Dubicki: mateusz.dubicki@zut.edu.pl

Streszczenie
Od wielu lat rośnie liczba pojawiających się nowych opornych na leki patogenów, szczepów bakteryjnych czy grzybów. W związku z tym rozwój nowych związków przeciwdrobnoustrojowych lub modyfikacja istniejących, w celu poprawy aktywności przeciwdrobnoustrojowej do celów terapii, antyseptyki lub dezynfekcji, stanowi priorytetowy obszar badań. Nanotechnologia dostarcza środków do modyfikacji właściwości nanocząstek. Od dawna znane jest działanie hamujące i bakteriobójcze jonów srebra. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa oraz toksyczność i mechanizm tego działania mają ogromne znaczenie dla inaktywacji mikroorganizmów. Nanocząstki metali mogą być uzyskiwane metodami fizycznymi, chemicznymi a także biologicznymi. Jednak największą uwagę przyciąga kilka czynników, które odpowiadają za właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Czynniki wpływające na właściwości antybakteryjne nanocząstek zależą od: wielkości, kształtu, koncentracji zastosowanych nanocząstek, ładunku powierzchniowego. Ponadto aktywność przeciwdrobnoustrojowa nanocząstek jest zależna od wrażliwości mikroba na rodzaj nanocząstek, co podyktowane jest jego budową morfologiczną (rodzaj ściany komórkowej, typ szczepu, posiadanie pomp transportujących, systemów oporności).

Słowa kluczowe: nanocząstki, mikroorganizmy, srebro, fotokatalizatory

The effect of silver nanoparticles on the effectiveness of the microbial inactivation process in the presence of AgNPs/TiO_2 photocatalysts

Summary
The number of new drug-resistant pathogens, bacterial strains or fungi has been growing for many years. Therefore, the development of new antimicrobial compounds or the modification of existing ones to improve antimicrobial activity for therapy, antiseptic or disinfection purposes is a priority area of research. Nanotechnology provides means to modify the properties of nanoparticles. The inhibitory and bactericidal effect of silver ions have been known for a long time. Antimicrobial activity and the toxicity and mechanism of this activity are very important for the inactivation of microorganisms. Metal nanoparticles can be obtained by physical, chemical and biological methods. However, several factors that are responsible for antimicrobial properties, which attract the most attention. The factors influencing of the antimicrobial properties of nanoparticles depend on: size, shape, concentration of applied nanoparticles, surface charge. Moreover, the antimicrobial activity of nanoparticles depends on the sensitivity of the microbe to the type of nanoparticles, which is dictated by its morphological structure (type of cell wall, strain type, having transport pumps, resistance systems).

Keywords: nanoparticles, microorganisms, silver, photocatalysts

1. Wstęp

Nanocząstki metali (NPs) to materiały manometryczne, które posiadają unikalne właściwości optyczne i chemiczne (Rao i in., 2000). Ich właściwości, w porównaniu do właściwości odpowiednich metali czy atomów, czynią je szczególnie atrakcyjnymi w szerokim zakresie zastosowania jak: medycyna (Latterini i Tarpani, 2011), tekstylia (Cho

i So, 2006), bioinżynieria (Storti i in., 2009) czy opakowania aktywne (Fortunati i in. 2012, Armentano i in., 2013). Stwierdzono, że właściwości nanocząstek metali są silnie uzależnione od ich kształtu, wielkości oraz struktury powierzchni. Toksyczność nanocząstek srebra znacznie wzrasta wraz ze zmniejszaniem się ich średnicy (Baker i in., 2005; Panácek i in., 2006). Cząstki o mniejszych rozmiarach mają większą powierzchnię oddziaływania, a tym samym większą zdolność do wiązania się z komórką mikroorganizmu (Morones i in., 2005). Sarkar i in. (2007) podali, że minimalne stężenie hamujące nanocząstek srebra o średnicy 45-50 nm wynosi 2-4 μg/ml, co uznano za bardziej skuteczne niż bakteriobójcze właściwości penicyliny wobec takich patogenów jak *E. coli, Vibrio cholera, S. flexneri* oraz *S. aureus*.

Raimondi i in. (2005) odnotowali efekty elektryczne związane z małymi rozmiarami nanocząstek (~5 nm), które wpłynęły na zwiększenie ich reaktywności biologicznej. Badanie to wykazało lepszą zdolność nanocząsteczek do przenikania przez błony zewnętrzne mikroba oraz do wywierania działania przeciwdrobnoustrojowego. Wyniki uzyskane przez Morones i in. (2005) pokazały, że nanocząstki wielkości rzędu 1-10 nm wchodzą w bezpośrednie oddziaływanie z bakteriami. Sondi i Salopek-Sondi (2004) badali wpływ różnych stężeń nanocząstek srebra (0, 10, 20 i 50 $\mu g \cdot cm^{-3}$) na wzrost bakterii *E. coli*. Zastosowane stężenie 10 $\mu g \cdot cm^{-3}$ wykazało hamujący wpływ na wzrost *E. coli* (70% efektywność). Wielkość kolonii drobnoustrojów ulegała dalszej redukcji w większym stopniu przy zastosowaniu wyższego stężenia (20 $\mu g \cdot cm^{-3}$). Jednak gdy oznaczono antybakteryjne działanie nanocząsteczek srebra w podłożu płynnym, to wysokie stężenie tylko opóźniało wzrost bakterii nie powodując ich dezaktywacji.

Morones i in. (2005) podali, że stężenie nanocząstek wpływających na zahamowanie rozwoju różnych mikroorganizmów jest zmienne i zależy od rodzaju mikroorganizmu. Stwierdzono, że mikroorganizmy *P. aeruginosa* i *V. cholera* są bardziej oporne niż *E. coli* i *S. typhus*. Przy wyższym stężeniu 75 $\mu g \cdot mL^{-1}$ zaobserwowano, że AgNPs hamowały rozwój wszystkich badanych mikroorganizmów. Ujemny ładunek mikroorganizmów i dodatni ładunek nanocząstek sprzyjają powstawaniu oddziaływań elektrostatycznych między tymi dwiema powierzchniami. Duża powierzchnia kontaktowa prowadzi ostatecznie do utleniania cząsteczek powierzchniowych mikroorganizmów, co prowadzi do ich śmierci (Zand i in., 2012).

2. Wpływ wielkości i kształtu nanocząstek srebra (AgNPs) na dezaktywację mikroorganizmów w obecności AgNPs/TiO_2

Bakterie posiadają enzymatyczne systemy obrony antyoksydacyjnej, takie jak: katalaza, dysmutaza nadtlenkowa, a także naturalne antyoksydanty (kwas askorbinowy, karoten

i tokoferol), które hamują peroksydację lipidów lub tlen singletowy oraz działanie ROS w postaci rodników $OH_2^{\bullet-}$ i $^{\bullet}OH$. Po przekroczeniu tych systemów, reakcje redoks mogą prowadzić do śmierci komórki poprzez zmianę różnych istotnych struktur (ściana komórkowa, błona komórkowa, DNA, itp.) i dróg metabolizmu (Kiwi i Rtimi, 2018).

Na przeciwdrobnoustrojową aktywność nanocząstek TiO_2 duży wpływ ma kilka nieodłącznych parametrów jak morfologia, wielkość czy struktura nanocząstek półprzewodnika (López de Dicastillo i in., 2019). W odniesieniu do struktury krystalicznej, anataz wykazuje najwyższą aktywność fotokatalityczną i antymikrobową. W wyniku generowania znacznie większych ilości rodników hydroksylowych $^{\cdot}OH$ w reakcji fotokatalitycznej, następuje skuteczniejsza dezintegracja ściany i błony bakteryjnej (Zhang i in., 2014). TiO_2 w postaci nanocząstek implikuje istotny wzrost w stosunku powierzchni do objętości, który zapewnia maksymalny kontakt z wodą i tlenem z otoczenia (Reddy i in., 2018) oraz minimalną wielkość, która może łatwo przenikać przez ścianę komórkową i błonę komórkową, umożliwiając zwiększenie wewnątrzkomórkowego uszkodzenia oksydacyjnego.

Wykorzystanie nanomateriałów srebra o specyficznym kształcie w połączeniu z nanomateriałami z ditlenku tytanu daje korzystne wyniki w zakresie skuteczności względem wielu szczepów bakterii, w tym opornego *S. aureus*. Badania przeprowadzone przez Hajipour i in. (2012) oraz Salata (2004) wskazują, że nanomateriały mają większą skuteczność w eliminowaniu bakterii. Bakterie są wytrzymałymi organizmami, których ściana komórkowa jest tak zaprojektowana, aby zapewnić wytrzymałość i chronić komórki przed rozerwaniem fizycznym, zmianami osmotycznymi oraz uszkodzeniami fizycznymi. W rezultacie, istnieją dwa wspólne sposoby eliminowania bakterii, przez mechanizm toksyczności i przez dezintegrację błony bakteryjnej w procesie mechanicznym. Dzięki toksyczności nanocząstek mogą się one przyczepiać się do membrany bakterii poprzez oddziaływanie elektrostatyczne i zakłócać jej integralność.

Antybakteryjne działanie TiO_2 może również polegać na zwiększeniu peroksydacji polinienasyconych fosfolipidów w błonie lipidowej. W tym wypadku tworzy się specyficzny stan, w którym dochodzi do zaburzenia oddychania komórkowego. Nanocząstki Ag przyczyniają się do dezaktywacji komórek bakteryjnych w wyniku przenikania przez ich błonę, zwiększając toksyczność wobec komórek i doprowadzając do uszkodzenia fizycznego bakterii (Salata, 2004; Hajipour i in., 2012).

Materiały nanokompozytowe Ag/TiO_2 są zdolne do eliminowania bakterii w wyniku wywoływania uszkodzeń fizycznych, które mogą być spowodowane kształtem nanocząstek. Badania Muflikhun i in. (2019) pokazują, że nanocząstki srebra mogą być wytwarzane

w różnych kształtach w zależności od czasu wygrzewania i stosowanej temperatury, w której prowadzony jest proces otrzymywania. W przypadku tych konkretnych badań kształt otrzymanych nanomateriałów był ostry w górnej części, w wyniku, czego dochodziło do mechanicznych uszkodzeń błony bakteryjnej. Na podstawie innych badań stwierdzono także, że w zależności od kształtu nanocząstki srebra wchodzą w interakcje z komórkami bakteryjnymi (Durán i in., 2010). Wykazano też, że trójkątne nanocząstki srebra odznaczają się lepszymi właściwości bakteriobójczymi w stosunku do *E. coli* w porównaniu do cząstek sferycznych lub cząstek w kształcie pręta czy nawet jonów srebra (Pal i in., 2007). Na podstawie wyników badań uzyskanych przy wykorzystaniu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) stwierdzono, że czworościenne i wielokrotnie splecione kształty wielościanu oraz dziesięciościanu w reakcjach z mikroorganizmami występują najczęściej na powierzchni komórek bakteryjnych, ze względu na lepszą przyczepność mikroorganizmów do nanomateriałów o tych konkretnych kształtach. Nanocząstki o takiej morfologii wykazują bowiem lepszą skuteczność wiązania z grupami siarkowymi, które są składnikami komórki bakteryjnej (Morones i in., 2005). Morones i in. (2005) podkreślają, że wszystkie nanocząstki srebra mniejsze niż ~10 nm oddziałują z bakteriami. Nawet te, które mają kształt kulisty. Podobne wnioski wyciągnęli Sharma i in. (2009), twierdząc, że rozmiar nanocząstki odgrywa kluczową rolę w aktywności antybakteryjnej. Panáček i in. (2006) w badaniach nad koloidalnymi nanocząstkami srebra o różnych rozmiarach (44, 50, 35 i 25 nm), stwierdzili, że aktywność antybakteryjna była zależna od wielkości nanocząstek. Małe nanocząstki wykazywały większą aktywność antymikrobową niż duże. Wyniki te wskazują, że nanocząstki o małych rozmiarach mają zdolność do większej penetracji w głąb komórki bakteryjnej (Panáček i in., 2006). W innych badaniach sprawdzano aktywność przeciwbakteryjną hybryd żelowych zawierających nanocząstki srebra o różnych rozmiarach, tj. 2,67 nm, 6,63 nm i 21,11 nm, względem *E. coli*. Następnie aktywność tych układów została porównana z aktywnością nanocząstek srebra o wielkości ok. 220 nm (bez żadnej stabilizacji). Wyniki wykazały, że nanocząstki srebra o wielkości 2,67 nm zabezpieczone hydrożelowymi łańcuchami polimerowymi wykazały doskonałą aktywność antybakteryjną w porównaniu z większymi rozmiarami nanocząstek srebra w sieciach hybrydowych (Mohan in., 2007). Dowiedziono tym samym, że mniejsze nanocząstki w zawieszone hydrożelu łatwiej dyfundują niż większe, co tłumaczy większą toksyczność względem *E. coli*. Wpływ wielkości nanocząstek na aktywność przeciwdrobnoustrojową badali także Baker i in. (2005). W tym przypadku aktywność antybakteryjną odniesiono do całkowitej powierzchni nanocząstek. Mniejsze nanocząstki o większym stosunku powierzchni do objętości miały

większą aktywność antybakteryjną. Podobne wyniki zostały opublikowane także przez Choi i Hu (2008).

Należy również zaznaczyć, że srebro wykazuje tendencję do wyższego powinowactwa w stosunku do związków fosforu i siarki, ponieważ w składzie błony bakteryjnej zawarta jest duża liczba białek zawierających te pierwiastki (Alcamo, 1997), które z kolei mogą być preferencyjnymi miejscami dla nanocząstek srebra. Z drugiej zaś strony AgNPs, które wniknęły do wnętrza komórki bakteryjnej będą wykazują tendencję do reagowania z innymi białkami zawierających siarkę czy fosfor we wnętrzu komórki, np. DNA (Alcamo, 1997).

Podsumowując, zaproponowane zostało kilka mechanizmów dotyczących właściwości przeciwdrobnoustrojowych AgNPs (Silvestre i in., 2011). Ogólnie przyjmuje się, że AgNPs dezaktywują mikroorganizmy za pomocą jednego z poniższych mechanizmów lub ich kombinacji:

1. Pierwszy mechanizm aktywności srebra jest związany z jego przyleganiem do powierzchni komórki. Według Sondi i Salopek-Sondi (2004) komórki *E. coli* mogą być uszkadzane przez tworzenie się wgłębień w ścianie komórkowej bakterii. Ponadto, nagromadzenie AgNPs w błonie bakteryjnej znacznie zwiększa przepuszczalność i powoduje śmierć komórki. Dibrov i in. (2002) zaobserwowali, że srebro oddziałuje selektywnie z białkami błony, Yamanaka i in. (2005) zasugerowali, że przenikanie wewnątrz komórki zakłóca produkcję enzymów w rybosomach.

2. Drugi mechanizm polega na penetracji AgNPs wewnątrz komórki bakteryjnej. Wewnątrz komórki srebro hamuje replikację DNA (Li i in., 2008; Luoma, 2008). Analogicznie do mechanizmu wspomnianego wcześniej, pewne kontrowersje istnieją również w tym drugim mechanizmie. Niektóre grupy obserwowały kondensację DNA w obecności jonów Ag i zaliczają to zjawisko jako część mechanizmu obronnego (Feng i in., 2000). Z drugiej strony, Batarseh (2004) wykazał, że kompleksy powstające między jonami Ag^+ a kwasami glutaminowym i winowym zakłócają odwijanie się DNA. W rezultacie, wiązanie srebra z białkami błony i enzymami powinno w mniejszym stopniu przyczyniać się do działania antybakteryjnego (Duncan, 2011).

3. Obecność jonów srebra w ścianie komórkowej może indukować stres oksydacyjny. Należy zauważyć, że wiele funkcji komórkowych jest wykonywanych w tym obszarze, a zatem obecność jonów srebra wpływa na różne procesy bakteryjne, w tym jego zdolność do oddychania lub utrzymania równowagi niezbędnych jonów w komórce (Jose Ruben i in., 2005; Luoma, 2008).

3. Literatura

Alcamo I.E., 1997. Fundamentals of Microbiology 5th Edition (Reading, MA: Addison Wesley Longman Inc.)

Armentano I., Bitinis N., Fortunati E., Mattioli S., Rescignano N., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A., Kenny J.M., 2013. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. Prog. Polym. Sci. 38: 1720–1747.

Baker C., Pradhan A., Pakstis L., Pochan D., Shah S.I., 2005. Synthesis and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles. Journ. of Nanosci. and Nanotech., 5,2: 244–249.

Baker C., Pradhan A., Pakstis L., Pochan D.J., Shah S.I., 2005. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. J. Nanosci. Nanotechnol. 5: 244–249.

Batarseh K.I., 2004. Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (1) chelation with glutamic and tartaric acids. J. Antimicrob. Chemother. 54: 546–548.

Cho J.W., So J.H., 2006. Polyurethane–silver fibers prepared by infiltration and reduction of silver nitrate. Mater. Lett. 60: 2653–2656.

Choi O., Hu Z., 2008. Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria. Environmental Science & Technology, 42,12: 4583–4588.

Davis B.D., Dulbecco R., Eiser H.N., Grinsberg H.S., 1980. Microbiology, third ed. Harper and Row, New York.

Dibrov P., Dzioba J., Gosink K.K., Hase C.C., 2002. Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag^+ in Vibrio cholerae. Antimicrob. Agents Chemother. 46: 2668–2670.

Duncan T.V., 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. J. Colloid Interface Sci. 363: 1–24.

Durán N., Marcato P.D., Conti R. D., Alves O.L., Costa F.T.M., Brocchi, M. 2010. Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. Journal of the Brazilian Chemical Society, 21,6: 949–959.

Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O., 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. J. Biomed. Mater. Res. 52: 662–668.

Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Iannoni A., Saino E., Visai L., Berglund L.A., Kenny J.M., 2012. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals, and silver nanoparticles. Carbohydr. Polym. 87: 1596–1605.

Hajipour M. J., Fromm K.M., Akbar Ashkarran A., Jimenez de Aberasturi D., Larramendi I.R. de Rojo T., et al., 2012. Antibacterial properties of nanoparticles. Trends in Biotechnology, 30,10: 499–511.

Jose Ruben M., Jose Luis E., Alejandra C., Katherine H., Juan B.K., Jose Tapia R., Miguel Jose Y., 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology 16, 2346.

Kiwi J., Rtimi S. 2018. Mechanisms of the Antibacterial Effects of TiO_2–FeO_x under Solar or Visible Light: Schottky Barriers versus Surface Plasmon Resonance. Coatings, 8,11,391: 1-13.

Latterini L., Tarpani L., 2011. Hierarchical assembly of nanostructures to decouple fluorescence and photothermal effect. J. Phys. Chem. C 115: 21098–21104.

Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Brunet L., Liga M.V., Li D., Alvarez P.J.J., 2008. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. Water Res. 42: 4591–4602.

López de Dicastillo C., Correa M.G., Martínez F.B., Streitt C., Galotto M.J., 2019. Antimicrobial Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles. Intechopen. 1-19.

Luoma S.N., 2008. Nanotechnologies, P.O. E. Silver Nanotechnologies and the Environment: Old Problems Or New Challenges, Project on Emerging Nanotechnologies of the Woodrow Wilson International Center for Scholars.

Mohan M.Y., Lee K., Premkumar T., Geckeler K.E., 2007. Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. Polymer, 48,1: 158–164.

Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt K., Kouri J. B., Ramírez J. T., Yacaman, M.J., 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, 16,10: 2346–2353.

Muflikhun M.A., Chua A.Y., Santos, G. N.C., 2019. Structures, Morphological Control, and Antibacterial Performance of Ag/TiO_2 Micro-Nanocomposite Materials. Advances in Materials Science and Engineering, 1–12.

Pal S., Tak Y.K., Song J.M., 2007. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gramnegative bacterium *Escherichia coli*. Appl. Environ. Microbiol. 73: 1712–1720.

Panácek A., Kvitek, L., Prucek, R., Kolar M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma V.K., Nevecna T.J., Zboril R., 2006. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. J. Phys. Chem. B 110: 16248–16253.

Panáček, A., Kvítek, L., Prucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Zbořil, R. (2006). Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. The Journal of Physical Chemistry B, 110(33), 16248–16253.

Raimondi F., Scherer G.G., Kötz R., Wokaun A., 2005. Nanoparticles in energy technology: examples from electrochemistry and catalysis. Angew. Chem. Int. Ed. 44: 2190–2209.

Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P.J., Edwards P.P., 2000. Metal nanoparticles and their assemblies. Chem. Soc. Rev. 29: 27–35.

Reddy A.K., Kambalyal P.B., Shanmugasundaram K.V.R., Donthula S., Patil S.R., 2018. Comparative Evaluation of Antimicrobial Efficacy of Silver, Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles against *Streptococcus mutans*. Pesquisa Brasileira Em Odontopediatria e Clínica Integrada, 18,1: e4150.

Salata O., 2004. Applications of nanoparticles in biology and medicine. Journal of Nanobiotechnology, 2,(1)3: 1-6.

Santos C.L., Albuquerque A.J.R., Sampaio F.C., Keyson D., 2013. Nanomaterials with antimicrobial properties: applications in health sciences: microbial pathogens and strategies for combating them. Sci. Technol. Edu., 4.

Sarkar S., Jana A.D., Samanta S.K., Mostafa G., 2007. Facile synthesis of silver nanoparticles with highly efficient anti-microbial property. Polyhedron 26: 4419–4426.

Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y., 2009. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. Advances in Colloid and Interface Science, 145(1-2): 83–96.

Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. Prog. Polym. Sci. 36: 1766–1782.

Sondi I., Salopek-Sondi B., 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. J. Colloid Interf. Sci. 275: 177–182.

Storti B., Elisei F., Abbruzzetti S., Viappiani C., Latterini L., 2009. One-pot synthesis of gold nanoshells with high photon-to-heat conversion efficiency. J. Phys. Chem. C 113: 7516–7521.

Yamanaka M., Hara K., Kudo J., 2005. Bactericidal actions of a silver ion solution on Escherichia coli, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis. Appl. Environ. Microbiol. 71: 7589–7593.

Zand A.M., Imani S., Saadati M., Honari H., Rezaei-Zarchi S., Javid A., Doroudian M., 2012. Comprehensive study of sporicidal and sporstatic effect of CuO and AgO metal nanoparticles upon spore of *Clostridium botulinum* type. E. Afr. J. Microbiol. Res. 6: 1417–1422.

Zhang Q., Yan X., Shao R., Dai H., Li S., 2014. Preparation of nano-TiO_2 by liquid hydrolysis and characterization of its antibacterial activity. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 29, 2: 407–409.

Wykorzystanie naturalnych warunków akustycznych pomieszczeń w procesie realizacji słuchowiska radiowego

Góral Monika [(1)], Kin Maurycy [(1)], Szymański Witold [(2)]

[1] Katedra Akustyki i Multimediów, Politechnika Wrocławska
[2] Wydział Architektury Politechnika Wrocławska
Monika Góral 235610@student.pwr.edu.pl

Streszczenie
W pracy przedstawiono porównanie dwóch metod kreowania przestrzeni dźwiękowej słuchowiska radiowego: w pierwszej metodzie dokonano nagrań przy zastosowaniu konwencjonalnych systemów stereofonicznych w ujęciu wielowarstwowym, a w drugiej zarejestrowano sygnały bezpośrednie od źródeł dźwięku, a następnie wykreowano warstwę pogłosową przy pomocy sztucznego pogłosu. Wskazano na wady i zalety techniki nagrań obiema metodami.

Słowa kluczowe: systemy stereofoniczne, pogłos, słuchowisko

Recording of radio drama using the natural acoustic properties of the studio

Summary
Paper presents the comparison of using two methods for radio drama recording, first based on the standard stereo techniques (A/B and Blumlein) and the second one – with A/B as quasi-spots with artificial reverberation added. The listening impressions and operating difficulties have pointed out that the second way of radio drama recording might be useful as more effective. In addition, the sound quality can remain similar when the artificial reverb is used.

Keywords: microphone systems, reverberation, radio drama

1. Wprowadzenie

Podstawowa definicja słuchowiska mówi, że jest to dramatyczny utwór radiowy, który jest tworzony jedynie za pomocą wrażeń fonicznych, takich jak: głos ludzki, muzyka oraz efekty dźwiękowe i akustyczne. Oznacza to, ze słuchowisko radiowe nie dostarcza wrażeń wizualnych. Wyobrażenie o akcji opiera się na procesie powstawania obrazów fantazyjnych w odniesieniu do pamięci. Walory ekspresyjne głosu wychodzą silniej na jaw, gdy nie widać mówiącego. Dzięki wyłączności wrażeń słuchowych przy odbiorze słuchowiska, potęguje się wrażliwość emocjonalna słuchacza i jego gotowość do reakcji uczuciowych. Słuchowisko może odsłonić słuchaczom walory estetyczne świata, ujętego od strony akustycznej. Przestrzeń słuchowiska posiada w percepcji odbiorcy swoje centrum, głębię oraz, przy projekcji stereofonicznej, stronę prawą i lewą. Słuchacz może, więc uchwycić odległość i kierunek, z którego głos dochodzi, a wiec uświadomić sobie, iż rozmaite głosy dochodzą z rozmaitych miejsc. Wypełnienie przestrzeni słuchowiskowej powinno dokonać się na

początku odbioru dzięki charakterystycznym dźwiękom i efektom dostarczanym przez dialog. Przy percepcji słuchowiska potrzebne jest, zatem uchwycenie atmosfery, a nie dokładne ujęcie miejsca akcji przy pomocy opisów (Blaustein, 1938).

Teatr to dzieło zbiorowe, w którym biorą udział autorzy, aktorzy jak i cała publiczność (odbiorcy przedstawienia), dlatego spektakl teatralny nie może być dziełem jednostki, jeśli ma stanowić coś ożywionego. Jest to, więc sztuka bardziej złożona od innych. Nazbyt często słyszy się, że teatr jest syntezą poezji, malarstwa, muzyki, rzeźby, architektury i innych sztuk, ze środkiem ekspresyjnym generowanym przez żywego człowieka - aktora. Proces twórczości prawdziwego aktora polega na tym, że odczuwa on w słowach, które wypowiada, związek z pewnymi mimowolnymi ruchami – gestami, które rozwijają się i zespalają w jedną całość – postać sceniczną (Brzozowski, 1903). Taki rodzaj sztuki wymaga, zatem od odbiorcy współtworzenia dzieła, czyli użycia wyobraźni i wykreowania własnego obrazu dźwiękowego. W związku z tym, reżyser słuchowiska oraz jego realizator mają przed sobą trudne wyzwanie, polegające na odpowiednim napisaniu, dobraniu i nagraniu dźwięków w taki sposób, aby przekazać zarówno atmosferę akustyczną słuchowiska, jaki również rozgrywaną w nim akcję. Ponieważ każde dzieło (także słuchowisko) stanowi zwartą i nierozerwalną w sobie całość i jedność, dzieło takie zawsze powinno się móc poddać analizie ujawniającej wszystkie zawarte w nim czynniki piękna czy uroku. Na całość dzieła sztuki składa się wiele różnorakich pierwiastków, które tylko wtedy swą wielość i różnorodność zespolą, gdy podporządkowane zostaną jakiejś jednej naczelnej zasadzie (Machniewicz, 1931).

Z punktu rozpatrywania słuchowiska, jako szczególnego rodzaju spektaklu teatralnego, należałoby rozpatrzeć nie tylko aspekty statyczne słuchowiska, ale także zmianę niektórych jego składowych, choćby zmianę atmosfery akustycznej służącej do wywołania określonych i zaplanowanych przez twórców wrażeń. Każdy człowiek ma w podświadomości swojej to, co można nazwać ogniskiem jego wewnętrznego życia i doświadczenia. Powstaje ono stopniowo, ewolucyjnie, z różnorodnych składników, w skład, których wchodzą przeżycia tak osobiste, jak i odziedziczone (Abramowski, 1915). Owe doświadczenia tworzą w pamięci pewien zbiór stanów emocjonalnych przynależnych określonemu wydarzeniu. Ponadto należy pamiętać, że teatr to nie tylko scena, lecz także widownia i publiczność ją wypełniająca. Świat przedstawiony i ukazany *in concreto* w spektaklu teatralnym stanowi szczególną nadbudowę i przemianę sensu tego, co się rzeczywiście podczas przedstawienia dzieje na scenie. Aktor ma robić wrażenie, jakby nie był widziany ani słyszany przez nikogo, kto nie należy do tego samego świata przedstawionego, do którego należy osoba przezeń przedstawiana (Ingarden,

1957). W podobny sposób należałoby traktować wszystkie elementy dzieła teatralnego, a co za tym idzie – także słuchowiska radiowego, co wymusza stosowanie specjalnych środków dla przekazania odpowiednich wrażeń słuchowych.

2. Postrzeganie przestrzeni akustycznej

Podczas generowania dźwięku, jego część dociera bezpośrednio do uszu, nie napotykając po drodze żadnych przeszkód. Ten rodzaj dźwięku nazywany jest dźwiękiem bezpośrednim. Jest to fala, która dochodzi do słuchacza, jako pierwsza. Dzięki niej lokalizowane jest źródło dźwięku oraz jego rozmiar. Dźwięk bezpośredni dostarcza również informacji o barwie źródła czy też określonego obiektu dźwiękowego. Jednak duża część dźwięku emitowanego ze źródła propagowana jest na powierzchnie pomieszczenia. Gdy w danym pomieszczeniu znajdują sie powierzchnie odbijające, wtedy dźwięk jest odbijany w kierunku słuchacza. Natomiast, jeśli są to powierzchnie pochłaniające, wtedy część energii zostaje pochłonięta, a do słuchacza dotrze mniej dźwięku niż w poprzednio wspomnianej sytuacji (Everest, 2004).

Fale odbijające sie od powierzchni musza przebyć dłuższą drogę niż fale bezpośrednie, żeby dotrzeć do odbiorcy. Fale nazywane wczesnymi odbiciami dają możliwość dokonania oceny przestrzeni akustycznej, rozmiaru pomieszczenia oraz jego współczynnika pochłaniania. Za pomocą różnicy czasu miedzy dotarciem do słuchacza dźwięku bezpośredniego i wczesnych odbić możliwe jest ocenienie wielkości pomieszczenia według zasady: im większa jest sala, tym większa będzie różnica czasów dojścia między obiema warstwami (dźwięku bezpośredniego i odbitego).

Pogłos to naturalne zjawisko powstające wskutek wielokrotnych odbić, które występują jeszcze przez jakiś czas po wyłączeniu źródła; słychać wtedy losowo rozkładający sie zestaw dźwięków w pomieszczeniu. Z powodu powstałych wielokrotnych odbić, barwa dźwięku pogłosowego jest często inna od barwy dźwięku bezpośredniego, na przykład gęsto rozmieszczone odbicia dodają ciepła do dźwięku, ich amplituda stopniowo maleje, aż do całkowitego zaniku. Pogłos jest często stosowanym zabiegiem we wszelkiego rodzaju nagraniach. Dodaje im głębi, przestrzenności i poczucia akustyki danego pomieszczenia, a czasem również dodaje spójności całemu obrazowi słuchowemu. Dzięki niemu odnosi sie wrażenie, ze dane nagranie jest pełniejsze i bardziej naturalne. Realizatorzy dźwięku za każdym razem podejmują decyzję dotyczącą tego, jak nagrać dane źródło dźwięku oraz jak następnie dokonać jego postprodukcji, aby jak najlepiej oddać jego naturę oraz spełnić oczekiwania artysty. Realizatorzy czasami decydują sie na skomplikowane i wymagające

sposoby nagrań wielowarstwowych, a czasem nagrywają w sposób prosty tylko po to, aby następnie udoskonalać i pracować nad materiałem podczas jego miksowania.

Coraz częściej w procesie realizacji nagrań stosowany jest efekt sztucznego pogłosu, wykorzystuje się go podczas postprodukcji materiału dźwiękowego. Kiedyś używano w tym celu specjalnych komór pogłosowych, płyt czy też sprężyn, których działanie powodowało symulowanie typowych efektów pogłosowych obecnych podczas ekspozycji źródeł dźwięku w naturalnych warunkach pomieszczeń zamkniętych. W tym celu miksowano nagrany dźwięk np. w komorze pogłosowej, z oryginalnym dźwiękiem, bezpośrednio uchwyconym przy źródle. Obecnie używa sie nowszych i bardziej wydajnych urządzeń cyfrowych, na przykład dedykowanych wtyczek do środowisk DAW (Digital Audio Workstation), pozwalających na symulację skomplikowanych zabiegów, w rodzaju pogłosu bramkowanego (Kin i Prygoń, 2018) czy też zmiany obwiedni sygnału pogłosowego (Bazil, 2008).

W pracy porównano dwie metody kreowania przestrzeni dźwiękowej słuchowiska radiowego: w pierwszej metodzie dokonano nagrań przy zastosowaniu konwencjonalnych systemów stereofonicznych (w tym ujęć wielowarstwowych), a w drugiej zarejestrowano sygnały bezpośrednie od źródeł dźwięku, a następnie wykreowano warstwę pogłosową przy pomocy sztucznego pogłosu. Wskazano na wady i zalety techniki nagrań dwoma systemami stereofonicznymi (z wykorzystaniem systemu ambientowego do uchwycenia akustyki pomieszczenia) oraz techniki nagrań jednym systemem stereofonicznym (rejestrującym jedynie dźwięk bezpośredni), z dodanym w procesie postprodukcji sztucznym pogłosem.

3. Opis dokonanych nagrań

Scenariusz słuchowiska był adaptacją sztuki Sławomira Mrozka pt. "Dom na granicy". Wybrano fragmenty dramatu oraz dostosowano je do celów słuchowiska. Mowa tutaj głównie o didaskaliach, które odnoszą się zwykle do wizualnej części przedstawianego dramatu. Należało stworzyć ich odpowiedniki dźwiękowe, które miały wykreować podobną atmosferę sztuki w wyobraźni słuchacza, bazując jedynie na wrażeniach słuchowych, czyli efektach dźwiękowych, które zostały wymyślone i dodane do scenariusza. Sam tekst dialogów nie został zmieniony, czyli konwencja i główny zamysł utworu zostały zachowane.

Nagrania odbyły sie w studiu nagraniowym Politechniki Wrocławskiej. Całe studio składa sie z pomieszczenia studyjnego, reżyserki oraz korytarza je łączącego. Ze względu na chęć zróżnicowania pomieszczeń i warunków w nich panujących, pierwsza scena została nagrana w studiu, natomiast druga scena w korytarzu studia.

Do realizacji nagrań wykorzystano konsoletę mikserską Allen & Heath ZED-R16 wraz ze stacją roboczą DAW oraz mikrofony T-Bone STC-700 (kardioidalne) i Audio Technika

AT 2050 z przełączana charakterystyką kierunkowości. Słuchowisko zostało nagrane dwoma systemami stereofonicznymi jednocześnie po to, aby móc porównywać ten sam materiał, nagrywany w takich samych warunkach oraz w celu uniknięcia zmian wynikających z niepowtarzalności aktorów (człowiek nie jest w stanie odegrać lub wypowiedzieć coś identycznie dwa razy). Wszystkie części sesji nagraniowej nagrano tymi samymi dwoma systemami. Pierwszy system stereofoniczny ustawiony był w polu bliskim tak, aby zarejestrować głównie dźwięk bezpośredni głosów aktorów. Do tego zadania wybrany został system A/B z mikrofonami kardioidalnymi. Głównym powodem wyboru był fakt, ze jest to system mieszany, który jest w stanie zapewnić równowagę pomiędzy spójnością, a przestrzennością nagrania. Wybierając tę metodę można łatwo manipulować szerokością bazy stereofonicznej, ustawiając mikrofony bliżej lub dalej od siebie, co odpowiednio zmniejsza lub zwiększa jej szerokość.

Drugi system stereofoniczny był systemem ambientowym. Jego zadaniem było zbieranie sygnału otoczenia i tworzenie jego atmosfery. Został on ustawiony w polu dalekim, z tyłu pomieszczenia, za aktorami tak, aby zbierał jak najwięcej pogłosu. Dzięki temu, nagranie było bardziej przestrzenne i naturalne. Użyto systemu Blumlein, z dwoma mikrofonami o ósemkowej charakterystyce kierunkowości o osiach głównych skierowanych prostopadle do siebie.

Sesja nagraniowa została podzielone na trzy części. Pierwsza z nich było nagranie dialogów do pierwszej sceny słuchowiska w pomieszczeniu studyjnym, drugą część zarejestrowano w korytarzu studia. Trzecią częścią były nagrania efektów dźwiękowych, towarzyszących dialogom w słuchowisku. Dźwięki, w zależności od sceny, w której się znajdywały, nagrywane były odpowiednio w pomieszczeniu studyjnym, (jeśli występowały w scenie pierwszej) lub w korytarzu, (jeśli występowały w scenie drugiej). Do nagrań użyto dokładnie tych samych systemów mikrofonowania stereofonicznego, które stały w takich samych miejscach, jak podczas nagrania scen. Zmieniano jedynie ich wysokość, np. podczas nagrywania kroków obniżono mikrofony tak, aby były bliżej podłogi. Podczas nagrywania efektów starano się cały czas zachować położenie systemu A/B w polu bliskim, a systemu Blumlein w polu dalekim źródła. Nagrania w tej części były najbardziej różnorodne i wymagały podejścia. Nagrywane były, m. in. takie dźwięki jak: otwieranie i zamykanie drzwi, kroki różnych bohaterów o różnym charakterze, odgłos przeciągu, tykanie zegara, rozkładanie zastawy na stole i itp.

Podczas miksowania materiału włączając lub wyłączając sygnały z poszczególnych systemów, stworzono różne wersje tego słuchowiska. Pozwoliło to sprawdzić jak udział

sygnału bezpośrednio pochodzącego od wykonawców i naturalnego sygnału pogłosowego, kształtuje atmosferę nagrania. W jednej z przygotowanych wersji wykorzystano jedynie dźwięk bezpośredni, natomiast aurę pogłosową spreparowano przy użyciu sztucznego pogłosu.

4. Ocena atmosfery akustycznej różnych wersji słuchowiska

4.1. Wersja z dwoma systemami

W tej wersji do dźwięku bezpośredniego dodany został dźwięk nagrany systemem ambientowym, w polu pogłosowym. Dzięki temu zabiegowi nagranie nabiera przestrzenności, spójności oraz głębi. Sprawia wrażenie kompletnego, pełnego, a także daje możliwość wyobrażenia konkretnego pomieszczenia, o danym czasie pogłosu, w którym odbywać się może akcja danej sceny słuchowiska. Podczas odsłuchiwania tego nagrania, słyszalne jest również lekkie przesuniecie w fazie pomiędzy nagraniami z obu systemów. Jednak nie przeszkadza ono bardzo w odbiorze i jest zauważalne dopiero po dokładnym wsłuchaniu się. Dzięki takiemu zabiegowi (jednoczesnego nagrywania materiału systemem stereofonicznym bliskim i dalekim) można osiągnąć bardzo naturalny efekt nagrania oraz przyspieszyć prace podczas postprodukcji, ale kosztem większej ilości czasu spędzonego podczas nagrania. To podejście wymaga również odpowiedniego przygotowania się do sesji nagraniowej i umiejętnego ustawienia odpowiednich mikrofonów w stosunku do warunków akustycznych panujących w pomieszczeniu oraz względem siebie.

4.2. Wersja z systemem rejestracji pola bliskiego

Jest to wersja, w której skład wchodzi jedynie nagranie bliskie, bez dodanego sygnału z pola pogłosowego pomieszczenia. Nagranie jest, więc bardziej "suche" od wersji z dodanym pogłosem. Nie ma ono za bardzo głębi oraz nie jest w nim odczuwalna przestrzeń pomieszczenia, w którym prowadzona jest akcja słuchowiska. Jest również mniej spójna od pozostałych wersji, za to można tu bardzo dokładnie wskazać położenie źródeł. W tym nagraniu słyszalny jest lekki pogłos, a jest to spowodowane przede wszystkim dość dużym (ok. 1 m) rozsunięciem mikrofonów w systemie oraz ustawieniem aktorów w pewnej odległości od nich. Mimo tego, że odległość wykonawców od systemu była możliwie najmniejsza, to jednak przyczyniła się do zebrania przez nie części pogłosu obu pomieszczeń. Drugim czynnikiem wpływającym na słyszalność pogłosu w nagraniu było ustawienie wewnątrz studia ustrojów akustycznych w taki sposób, aby czas pogłosu był dość długi. Niewątpliwą zaletą tego ustawienia jest możliwość uzyskania szerokiej panoramy obrazu dźwiękowego.

4.3. Wersja z systemem ambientowym

W tym nagraniu zawarte jest najwięcej naturalnego pogłosu pomieszczeń. Tak duży udział pogłosu do sygnału bezpośredniego spowodowany jest tym, ze system ten ustawiony był z tyłu pomieszczenia, za aktorami i zbierał jedynie dźwięk odbity. Efekt uzyskany jedynie tym systemem jest nienaturalny: można odnieść wrażenie, że akcja rozgrywa się w jakimś innym pomieszczeniu za ścianą, a miejscami nawet jakby dialogi mówione były przez megafon. Nagranie to jest za to bardzo przestrzenne. Podobnie sprawa wygląda, jeśli chodzi o rezonanse pomieszczenia: w tej wersji słychać ich najwięcej, co przeszkadza w odbiorze słuchowiska.

4.4. Wersja ze sztucznym pogłosem

Do wersji 4.2. dodano efekt sztucznego pogłosu wytworzonego w DAW. Oznacza to, że odpowiednią głębię oraz dopełnienie przestrzenności i spójności w nagraniu wykonywano na samym etapie miksu słuchowiska. Uzyskano bardzo dobry rezultat, jeśli chodzi, o jakość brzmienia oraz naturalność pogłosu, porównywalną do wersji 4.1., a kreowanie warstwy pogłosowej jest bardziej efektywne i stwarza o wiele większe możliwości, niż za pomocą ujęcia pogłosu naturalnego. Przy tym podejściu samo nagranie może trwać bardzo krótko i może być dokonane w bardzo prosty sposób, jednakże należy zdecydowanie więcej czasu spędzić nad tworzeniem pogłosu w procesie miksowania materiału.

4.5. Wpływ warunków akustycznych pomieszczeń

Warunki akustyczne panujące w pomieszczeniu, w którym przeprowadzone zostało nagranie, mają duży wpływ na późniejszy odbiór gotowego utworu, również po wykonaniu całej postprodukcji nagrania. Różnice te są zauważalne w przypadku fragmentów słuchowiska, inaczej brzmi naganie wykonywane w studiu, a inaczej nagranie z korytarza. Scena zarejestrowana w studio nie posiadała większych, przeszkadzających w odbiorze szumów oraz słyszalnych dźwięków dobiegających spoza pomieszczenia. Panorama, ze względu na możliwość stosunkowo szerokiego rozstawienia mikrofonów w systemie A/B jest również dostatecznie szeroka, a nagrania są przestrzenne. Umożliwia to separacje i lokalizacje poszczególnych źródeł dźwięku w słuchowisku.

W scenie nagranej na korytarzu studia słyszalny był wyraźny szum, towarzyszący głosom aktorów, który został zredukowany na etapie postprodukcji. Podczas miksu tej części słuchowiska zauważono również zwiększenie poziomu dźwięków i odgłosów dochodzących z zewnątrz pomieszczenia, szczególnie przy wykorzystaniu systemu ambientowego. Szerokość panoramy w tym nagraniu była wystarczająca, co umożliwiło w dostateczny

sposób lokalizację źródeł, jednak ze względu na mniejsze gabaryty korytarza od pomieszczenia studyjnego, panorama była tu odrobinę węższa.

Należy dodać, że nie odnotowano znaczących różnic w barwie dźwięku między obiema scenami, choć w przypadku sceny nagranej w korytarzu słyszalne są rezonanse pomieszczenia, z uwagi na jego kształt i wymiary.

5. Podsumowanie

Wszystkie wersje zarejestrowanego słuchowiska charakteryzują się osobnymi kategoriami dźwiękowymi, a zastosowane metody przyniosły bardzo pozytywne rezultaty i mogą być wykorzystywane przez realizatorów, w zależności od ich preferencji, potrzeb oraz możliwości i umiejętności. Na szczególna uwagę, z powodów dydaktycznych zasługują dwie z nich: metoda zdjęcia wielowarstwowego (A/B i Blumlein) oraz metoda z wykorzystaniem sztucznego pogłosu na etapie postprodukcji. Technika z wykorzystaniem warunków akustycznych pomieszczenia nadaje się zwłaszcza dla osób, które preferują naturalne metody tworzenia pogłosu w nagraniu i chcą uzyskać efekt dokładnie takiego samego pomieszczenia, w którym nagrywane są poszczególne ścieżki i fragmenty, jak również dla osób, które dysponują większą ilością profesjonalnego sprzętu, pomieszczeniem o odpowiednich warunkach akustycznych oraz dużą ilością czasu potrzebnego do przygotowania oraz przeprowadzenia sesji nagraniowej.

Druga technika, wykorzystująca sztuczny pogłos sprawdzi sie lepiej od poprzedniej w przypadku, kiedy realizator nie dysponuje odpowiednia ilością wysokiej jakości mikrofonów (potrzebne są również takie, których charakterystyka kierunkowości jest ósemkowa), idealnym pomieszczeniem nagraniowym oraz czasem poświęconym podczas nagrań. Powinien on za to poświęcić dużo więcej czasu podczas postprodukcji materiału oraz posiadać odpowiednie wtyczki do używanego programu DAW, a także umiejętności jak poprawnie i adekwatnie do potrzeb utworu je wykorzystać. Zaletą sztucznego pogłosu jest również możliwość dostosowania go i kreowania w dowolny sposób, ponieważ ma on wiele różnych możliwości ustawień. Za jego pomocą można, bowiem uzyskać niemalże każdy efekt pogłosowy, a zarazem może on brzmieć bardzo naturalnie.

Podziękowania

Niniejsza praca została wykonana w ramach działalności badawczej Katedry Akustyki i Multimediów Politechniki Wrocławskiej.

6. Literatura

Abramowski E., 1915. Życie i słowo, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2011, 35-44.

Bazil E., 2008. Sound Mixing: Tips and Tricks, PC Publishing, 57-70.

Blaustein L., 1938. O percepcji słuchowiska radiowego, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas 2005, 145-196.

Brzozowski S., 1903. Teatr współczesny i jego dążności rozwojowe, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2008, 80-90.

Everest F. A., 2004. Podręcznik akustyki, Katowice, Sonia Draga, 150-198.

Ingarden R., 1957. O funkcji mowy w widowisku teatralnym, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2005, 168-189.

Kin M., Prygoń S., 2018. Wykorzystanie pogłosu bramkowanego w realizacji nagrań muzycznych, w: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2018, Nauki techniczne i ścisłe, Idea Knowledge Future, 151-159.

Machniewicz S., 1931. Schematy estetyczne, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2012, 12-26

Nanofibers for optical metal sensing: a review

Halicka Kinga [(1)], Cabaj Joanna [(1)]

[1] Katedra Chemii Organicznej i Medycznej, Politechnika Wrocławska
Kinga Halicka: kinga.halicka@pwr.edu.pl

Summary
Nanotechnology has been introduced to many aspects of our lives, including electronics, energy storage, biomedicine, drug delivery, textiles and detection systems. Sensors are devices that detect the analyte and transform the signal into information that can be interpreted. One of the substances that can be detected are metal ions. Some of them are necessary for the proper functioning of living organisms. However, they can also negatively affect our health and pollute the environment. This is why developing sensors for sensitive metal ions detection is a crucial technology. Nanofibers present an emerging technology that can be applied in sensing devices, improving their performance. This review will show examples of nanofibers applications in optical sensors for metal ions detection.

Keywords: electrospinning, metal ions, nanofibers, optical detection

Nanowłókna w sensorach optycznych do detekcji metali

Streszczenie
Nanotechnologia została wprowadzona do wielu aspektów naszego życia, m.in. do elektroniki, magazynowania energii, biomedycyny, dostarczania leków, tekstyliów i systemów detekcji. Sensory (czujniki) to urządzenia, które wykrywają określoną substancję i przekształcają sygnał w informację, którą można interpretować. Jednym z analitów, które można wykrywać, są kationy metali. Niektóre z nich są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Jednak mogą one mieć negatywny wpływ na zdrowie oraz zanieczyszczać środowisko. W związku z tym opracowanie technologii sensorowych układów detekcyjnych do czułego wykrywania jonów metali ma kluczowe znaczenie użytkowe. Nanowłókna stanowią nowy element technologii, którą można zastosować w czujnikach, usprawniając ich działanie. Poniższa praca przedstawia przykłady zastosowań nanowłókien w sensorach optycznych do wykrywania jonów metali.

Słowa kluczowe: czujniki optyczne, elektroprzędzenie, jony metali, nanowłókna

1. Introduction

In recent years nanotechnology has become the focus of many research fields, including sensors. According to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), a sensor is defined as “a device that transforms chemical information, ranging from the concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically useful signal” (Hulanicki et al., 1991). Sensing consists of two functions: recognition of the target specie and transduction of the signal into useful information (Bănică, 2012). Recognition elements may include ions, nucleic acids, antibody-antigen interactions, enzymes, cells or gas. Sensors can also be classified due to transduction method. In this case the following types can be distinguished: electrochemical, thermometric, electrical (resistive or capacitive transduction), mass sensitive and optical (Bănică, 2012; Hulanicki et al., 1991). These devices can be applied in medicine and medical diagnostics, environmental monitoring or general processes control (Baldini and Bracci, 2000).

In an optical sensor, an interaction between the receptor and the analyte causes an optical phenomena, for example absorbance, luminescence, fluorescence or light scattering (Hulanicki, 1991). Using optical sensors brings advantages unobtainable by different methods, e.g. the same optoelectronic unit can be used for the detection of different parameters when an optical fiber network is applied, there is no electromagnetic interference during detection and the devices can be miniaturized (Baldini and Bracci, 2000).

Nanofibers (NFs) are a type of one-dimensional nanomaterials, which means that they have two out of three dimensions at the nanoscale (less than 100 nm) and one larger dimension. They are characterized by high surface area-to-volume ratio, which plays an important role in immobilization of molecules on their surface and therefore has an impact on the sensitivity of the sensor. NFs demonstrate good physical, chemical and mechanical properties, as well as high porosity and ease of functionalization. Another advantage is the variety of materials that can be used for their production, such as polymers, composites, carbon or ceramic materials (Rezaei et al., 2016; Wang et al., 2019; Manea et al., 2016).

One of the simplest and therefore most commonly used techniques for nanofibers fabrication is electrospinning. The electrospinning device consists of the following elements: a syringe pump with a syringe filled with the solution of chosen polymer, a metallic needle, a high-voltage power supply and a collector. Electric charges are introduced into the solution and in the result the liquid droplet forms Taylor cone. When an opposite force overcomes the surface tension, the solution flows towards the collector, firstly straight, then the whipping (due to bending instabilities) of the liquid occurs. This leads to formation of elongated nanofibrous structures, which are collected in a solid form on the collector (Haider et al., 2018; Xue et al., 2019).

The following review presents examples of functionalized electrospun nanofibers applied in optical sensors for metal ions (mercury (II), copper (II), chromium (III), iron (III) and nickel (II)) detection.

2. Metal ions optical sensing

Metals accompany us in many areas of life. They are used in industry due to their many properties, including strength and conductivity. Some of them are necessary to keep us healthy. For example, some enzymes require metal ions as cofactors to function properly. Metal ions can also be involved in hormones regulations or have structural functions. However, they can have toxic effect on our body or have a negative effect on the environment, which is why it is important to develop systems that allow their detection

(Chowdhury et al., 2018; Bender, 2018). There has been many reports concerning this matter using optical sensors based on nanofibers. Few examples are presented in Tab.1.

Table 1. Optical sensors for metal ions detection

Nanofibers	Detected metal	Limit of detection	Reference
PAN/DTPDI	Hg (II)	1 ppb	Ma et al. 2017
EC/DC-AZM		0.07 nM	Kacmaz et al. 2012
PCL/AuNC		50 ppt, 1 ppt (SNF)	Senthamizhan et al. 2015
PMA/rhodamine	Cu (II)	1.5 mM	W. Wang et al. 2013
CL/1,4-DHAQ		3 nM	M. Wang et al.2012
PEI/QDs, PVDF/QDs		2 μM	Han et al. 2019
PMMA/QDs		1 fM	Y. Wang et al. 2017
CL/1,4-DHAQ/Cu^{2+}	Cr (III)	3.75 nM	M. Wang et al.2012
PVA/rhodamine derivatives		1 μM	Wei et al. 2014
PVA/rhodamine derivatives	Fe (III)	1 μM	Wei et al. 2014
Silica/PAN/CDs		3.95 μM	Li et al. 2016
PAA/1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	Ni (II)	1.2 nM	Adewuyi et al. 2012

PAN – polyacrylonitrile; DTPDI – dithioacetal-functionalized perylenediimide; EC – ethyl cellulose; DC-AZM – 1,2-bis(4-methoxybenzylidene)hydrazine; PCL – polycaprolactone; AuNC – gold nanoclusters; SNF – single nanofiber; PMA – poly(MMA-*co*-AHPA), where MMA – methyl methacrylate and AHPA – 4-aldehyde-3-hydroxy phenyl acrylate; CL – cellulose; 1,4-DHAQ – 1,4-dihydroxyanthraquinone; PEI – polyethylenimine; QDs – quantum dots; PVDF – poly(vinylidene fluoride); PMMA – polymethyl methacrylate; PVA – poly(vinyl alcohol); CDs – carbon quantum dots; PAA – poly(acrylic acid).

- Mercury

Ma et al. (2017) reported a sensor based on fluorescent nanofibrous membrane for the detection of Hg^{2+}. They used electrospinning technique to create polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with average diameter of 250±70 nm. These nanofibers were then hydrolysed and dithioacetal-functionalized perylenediimide (DTPDI) was immobilized on their surface. DTPDI is a water-soluble chromophore that allows mercury ions detection thanks to dithioacetals (Liu et al., 2014). For the sensing experiments, DTPDI-functionalized NFs were immersed into Hg^{2+} solution, washed with water, dried and washed with dichloromethane. The absorbance of dichloromethane washing solution was measured to confirm the detection of selected ions. To test the sensitivity of the sensor, authors prepared experiments using different Hg^{2+} concentration solution, ranging from 1 ppb to 1 ppm. The results show great

sensitivity for mercury ions sensing with the limit of detection (LOD) reaching 1 ppb. The selectivity was also tested, using solutions of different metal ions commonly found in water, such as Na^{+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, with concentration of 10 ppm, and by mixing Hg^{2+} and other metals into one solution. No change in absorbance spectra was observed except for one case (Pb^{2+}), which proves that the sensor is selective (Ma et al., 2017).

In a different study, ethyl cellulose was used to electrospin continuous nanofibers and azomethine dye (1,2-bis(4-methoxybenzylidene)hydrazine, DC-AZM) served as a fluoroionophore for selective mercury sensing. Created nanofibers, with diameters of approximately 400–685 nm, were immersed into dye and anionic additive. The results of the detection experiment showed that the fluorescence intensity decreased with higher concentrations of Hg^{2+} in the solution. This effect was explained by quenching of the dye by mercury ions. Limit of detection for this sensor was determined at 0.07 nM. Selectivity tests were performed with different metal ions. Results indicated that 3 out of 21 chosen metals (Zn^{2+}, Fe^{3+} and Mn^{2+} at concentrations $\geq$ mM) could affect the fluorescence, however the sensor was still considered selective. In addition, it was found that nanofibers with DC-AZM can selectively bind both Hg (I) and Hg (II) when tested in separate solutions, although differentiation of forms was not possible (Kacmaz et al., 2012).

Another research group functionalized nanofibers with fluorescent gold nanoclusters (AuNC) for real-time monitoring of Hg^{2+}. Obtained polycaprolactone NFs had a diameter of 280±40 nm. AuNC, capped with bovine serum albumin, were deposited on the surface of electrospun NFs. This lead to ions adsorption on the surface and therefore to the possibility of detection of these ions. To test the sensor, modified NFs were immersed in a solution containing Hg^{2+} and then fluorescence was measured and studied. Like in previous studies, at higher concentrations of analyte the fluorescence intensity decreased, at ppm concentrations a blue shift was noticeable. Limit of detection in this case was found at 50 ppt. Experiments were repeated using tap water and Hg stock solution and the results were similar. Authors also discovered that a single nanofiber after modification can act as a sensor. This theory was tested and results showed lower limit of detection, reaching 1 ppt. Selectivity of the sensor was tested against metal ions at concentration of 10 ppm. No effect was observed, proving that the sensor was selective for mercury ions. It was also applied to real-time monitoring of Hg^{2+} detection (Senthamizhan et al., 2015).

- Copper

To develop a nanofibrous film-based chemosensor for copper ions detection, Wang et al. (2013) modified the surface of NFs with rhodamine. NFs were electrospun from solution containing methyl methacrylate (MMA) and 4-aldehyde-3-hydroxy phenyl acrylate (AHPA). Sensing experiment for Cu^{2+} ions showed limit of detection to be at 1.5 mM. Apart from fluorescence measurements, a colour change of nanofibrous film was also visible. Initially white film became pink after contact with copper ions. Selectivity tests against other metals showed no significant change in fluorescence intensity or in the film colour. Authors also proved that prepared nanofibers could remove Cu^{2+} ions from aqueous solutions, with the adsorption capacity at 14.35 mg of Cu^{2+} ions per gram of the film (Wang et al., 2013).

Another group developed a Cu^{2+} sensor, where electrospun cellulose acetate nanofibers (later deacetylated to cellulose (CL) microporous NFs) were doped in a fluorophore - 1,4-dihydroxyanthraquinone (1,4-DHAQ). Average diameter of obtained NFs was 300-500 nm. Modified NFs were incubated in solutions containing different concentrations of Cu^{2+}, and then the fluorescence intensity was measured. The results showed that if the concentration of ions was higher, signal decreased due to the quenching effect. LOD for this sensor was determined at 3 nM. Selectivity studies showed no influence on the fluorescence intensity when using different metals (except for chromium (III)) (Wang et al., 2012).

Han et al. (2019) took a different approach and incorporated quantum dots (QDs) into polymer nanofibers to create a sensitive sensor for Cu^{2+} detection. They used two polymers to create NFs: polyethylenimine (PEI) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF), and two types of quantum dots: green fluorescence emitting QDs_g and red fluorescence emitting QDs_r. PVDF NFs containing QDs_g were obtained using electrospinning technique and served as a background signal, while QDs_r coated the surface of PEI NFs and were used as a responsive signal. Sensing experiments showed a significant change in red fluorescence (due to quenching), however QDs_g were protected by nanofibers and therefore this fluorescence was not significantly affected. Visual limit of detection was determined at 2 μM. Fast response of 30 s was an advantage of this sensor. No change in red fluorescence appeared for ions different than Cu^{2+}, proving the selectivity of the sensor (Han et al., 2019).

One more example of using QDs and nanofibers for metal ions detection was given by Y. Wang et al. (2017). They encapsulated $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots into electrospun polymethyl methacrylate (PMMA) nanofibers and modified these structures with cyclam. Photoluminescence (PL) intensity was measured to determine the sensing ability and as predicted, increase in Cu^{2+} concentration led to decrease in PL intensity. Limit of detection

for this sensor was determined at 1 fM, which is lower than any presented result. Tests with other metal ions showed selectivity of the probe (Wang et al., 2017).

- Other metals

One of the metals detected by optical sensors with nanofibers is Cr^{3+}. For example, previously described sensor by M. Wang et al. (2012) made of cellulose/1,4-DHAQ for copper detection, with Cu^{2+} ions on the surface of nanofibers, could be used for Cr^{3+} detection. Addition of these ions to CL/1,4-DHAQ/Cu^{2+} NFs lead to recovery of fluorescence (quenched by copper ions). Limit of detection for this metal was determined at 3.75 nM (Wang et al., 2012).

Wei et al. (2014) developed a sensor based on electrospun poly(vinyl alcohol) NFs functionalized with spirolactam–rhodamine derivatives (SRD). The average diameter of modified nanofibers was 290.11 nm. They were used for metal ions detection. In order to do that, NFs were incubated with aqueous solutions of different metals (concentration 1 mM). A visible colour change of SRD-NFs was noticed for Cr^{3+} and Fe^{3+} (both pink). Fluorescence was then measured for each sample. Results confirmed that SRD-NFS were selective toward chromium (III) and iron (III) ions. Detection was not disturbed by the presence of other metal ions. Although fluorescence of Fe^{3+} sample was stronger than Cr^{3+}, LOD was determined at 1 μM for both metals (Wei et al., 2014).

Fe^{3+} ions can also be detected using silica-polyacrylonitrile nanofibers functionalized with carbon quantum dots. Electrospun nanofibers showed diameters in 380-550 nm range. Photoluminescence spectra of NFs incubated with different metal ions showed selective quenching of the signal in case of Fe^{3+}. Further test showed LOD at 3.95 μM (Li et al., 2016).

Adewuyi et al. (2012) developed a sensor for Ni^{2+} detection using electrospun poly(acrylic acid) nanofiber modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Glass slides containing NFs were immersed in aqueous solutions of nickel ions and fluorescence was measured. Quenching of the signal was observed. Limit of detection was found at 1.2 nM. Selectivity of the sensor was tested using solutions of different metal ions. No significant quenching was observed and co-existence of metals did not affect the selectivity (Adewuyi et al., 2012).

3. Conclusions

Nanotechnology has been introduced into sensors as a way to improve their performance and the sensitivity of the detection. Incorporating nanofibers into optical sensing devices allowed researchers to achieve better results. To develop optical sensors, nanofibers obtained from different materials were modified with various structures that provided optical

properties, which resulted in a signal that could be later analysed. Those structures included e.g. organic fluorophores, quantum dots or gold nanoclusters. In case of metal ions sensing, the limit of detection could be determined as low as 1 ppt for mercury (II) ions (Senthamizhan et al., 2015) or 1 fM for copper (II) ions (Wang et al., 2017). These results give possible future applications of these sensors in environmental and health monitoring, and leave room for further research and development in the nanosensing field.

4. References

Adewuyi S., Ondigo D.A., Zugle R., Tshentu Z., Nyokong T., Torto N., 2012. A highly selective and sensitive pyridylazo-2-naphthol-poly (acrylic acid) functionalized electrospun nanofiber fluorescence "turn-off" chemosensory system for Ni^{2+}. Analytical Methods 4,6: 1729-1735.

Baldini F., Bracci S., 2000. Polymers for Optical Fiber Sensors, in: ed. Osada Y., De Rossi D.E., Polymer Sensors and Actuators, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 91.

Bănică F.G., 2012. Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 1-6.

Bender D.A., 2018. Mikroskładniki: witaminy i składniki mineralne, in: ed. Rodwell V.W., Bender D.A., Botham K.M., Kennelly P.J., Weil P.A., Biochemia Harpera Ilustrowana, PZWL Wydawnictwo Lekarskie, Warszawa 2018, 715.

Chowdhury S., Rooj B., Dutta A., Mandal U., 2018. Review on recent advances in metal ions sensing using different fluorescent probes. Journal of fluorescence 28,4: 999-1021.

Haider A., Haider S., Kang I-K., 2018. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Arabian Journal of Chemistry 11:1165-1188.

Han T., Yuan Y., Kang H., Zhang Y., Dong L., 2019. Ultrafast, sensitive and visual sensing of copper ions by a dual-fluorescent film based on quantum dots. Journal of Materials Chemistry C 7,47: 14904-14912.

Hulanicki A., Głąb S., Ingman F., 1991. Chemical sensors: definitions and classification. Pure and Applied Chemistry 63,9: 1247-1250.

Kacmaz S., Ertekin K., Suslu A., Ergun Y., Celik E., Cocen U., 2012. Sub-nanomolar sensing of ionic mercury with polymeric electrospun nanofibers. Materials Chemistry and Physics 133: 547– 552.

Li S., Zhou S., Xu H., Xiao L., Wang Y., Shen H., Wang H., Yuan, Q., 2016. Luminescent properties and sensing performance of a carbon quantum dot encapsulated mesoporous

silica/polyacrylonitrile electrospun nanofibrous membrane. Journal of materials science 51,14: 6801-6811.

Liu K., Xu Z., Yin M., Yang W., He B., Wei W., Shen J., 2014. A multifunctional perylenediimide derivative (DTPDI) can be used as a recyclable specific Hg^{2+} ion sensor and an efficient DNA delivery carrier. Journal of Materials Chemistry B 2: 2093-2096.

Ma L., Liu K., Yin M., Chang J., Geng Y., Pan K., 2017. Fluorescent nanofibrous membrane (FNFM) for the detection of mercuric ion (II) with high sensitivity and selectivity. Sensors and Actuators B 238: 120–127.

Manea L.R., Hristian L., Leon A.L., Popa, A., 2016. Recent advances of basic materials to obtain electrospun polymeric nanofibers for medical applications. IOP conference series: materials science and engineering 145,3: 032006.

Rezaei B., Ghani M., Shoushtari A.M., Rabiee M., 2016. Electrochemical biosensors based on nanofibres for cardiac biomarker detection: A comprehensive review. Biosensors and Bioelectronics 78: 513-523.

Senthamizhan A., Celebioglu A., Uyar T., 2015. Real-time selective visual monitoring of Hg^{2+} detection at ppt level: An approach to lighting electrospun nanofibers using gold nanoclusters. Scientific Reports 5:10403.

Wang M., Meng G., Huang Q., Qian Y., 2012. Electrospun 1, 4-DHAQ-doped cellulose nanofiber films for reusable fluorescence detection of trace Cu^{2+} and further for Cr^{3+}. Environmental science & technology 46,1: 367-373.

Wang W., Wang X., Yang Q., Fei X., Sun M., Song Y., 2013. A reusable nanofibrous film chemosensor for highly selective and sensitive optical signaling of Cu2+ in aqueous media. Chemical Communications 49: 4833-4835.

Wang W.Q., Yue H.Y., Yu Z.M., Huang S., Song S.S., Gao X., Guan E.H., Zhang H.J., Wang Z., 2019. Synthesis of graphene/carbon nanofiber for electrochemical determination of levodopa in the presence of uric acid. Ionics 25,6: 2835-2843.

Wang Y., Zhu Y., Huang J., Cai J., Zhu J., Yang X., Shen J., Li C., 2017. Perovskite quantum dots encapsulated in electrospun fiber membranes as multifunctional supersensitive sensors for biomolecules, metal ions and pH. Nanoscale Horizons 2,4: 225-232.

Wei Z., Zhao H., Zhang J., Deng L., Wu S., He J., Dong A., 2014. Poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibrous membrane modified with spirolactam–rhodamine derivatives for visible detection and removal of metal ions. Rsc Advances 4,93: 51381-51388.

Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y., 2019. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. Chemical reviews 119,8: 5298-5415.

Wpływ starzenia naturalnego na zmiany właściwości tworzyw polimerowych

Kalwik Aleksandra [(1)]

[1] Katedra Technologii i Automatyzacji, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska
Aleksandra Kalwik: kalwik@itm.pcz.pl

Streszczenie
Tematem artykułu jest wpływ starzenia w warunkach naturalnych na właściwości wybranych tworzyw polimerowych w czasie 5 lat. Badaniom poddano po jednym materiale z grupy tworzyw częściowo-krystalicznych oraz amorficznych. W celu oceny zmian właściwości próbek pierwotnych oraz starzonych wykorzystano badania mikroskopowe, dynamiczną analizę właściwości mechanicznych (DMA) i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Zaobserwowano zmiany wartości modułu zachowawczego oraz tangensa kąta stratności mechanicznej w funkcji temperatury, co obrazuje zmianę sztywności w zależności od zastosowanego materiału i czasu starzenia. Badania mikroskopowe pozwoliły wykazać, że zmiany w warstwach wierzchnich próbek zachodzą z różną intensywnością i dynamiką. Analiza wyników różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwoliła wykazać, że czynniki atmosferyczne wpływają na właściwości strukturalne próbek wykonanych z poliamidu oraz polistyrenu. Większą podatnością na działanie czynników atmosferycznych charakteryzują się próbki wykonane z tworzyw częściowo-krystalicznych.

Słowa kluczowe: tworzywa polimerowe, starzenie naturalne, różnicowa kalorymetria skaningowa, badania mikroskopowe, dynamiczna analiza właściwości mechanicznych

The effect of natural aging on changes in the properties of polymer materials

Summary
The subject of the article is the impact of aging in natural conditions on the properties of selected polymer materials for a period of five years. One material from the group of semi-crystalline and amorphous materials was subjected to testing. Microscopic tests, dynamic analysis of mechanical properties (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used in order to assess changes in the properties of primary and aged samples. Changes in the value of the storage modulus and the tangent of mechanical loss angle as a function of temperature were observed, which affects the change in stiffness depending on the material used. Microscopic studies have shown that changes in the surface layers of samples occur with different dynamics. Analysis of the results of differential scanning calorimetry showed in turn that atmospheric factors affect the structural properties of samples made of polyamide and polystyrene. Samples made of semi-crystalline materials are characterized by greater susceptibility to weather conditions.

Keywords: polymer materials, natural aging, differential scanning calorimetry, microscopic tests, dynamic analysis of mechanical properties

1. Wstęp

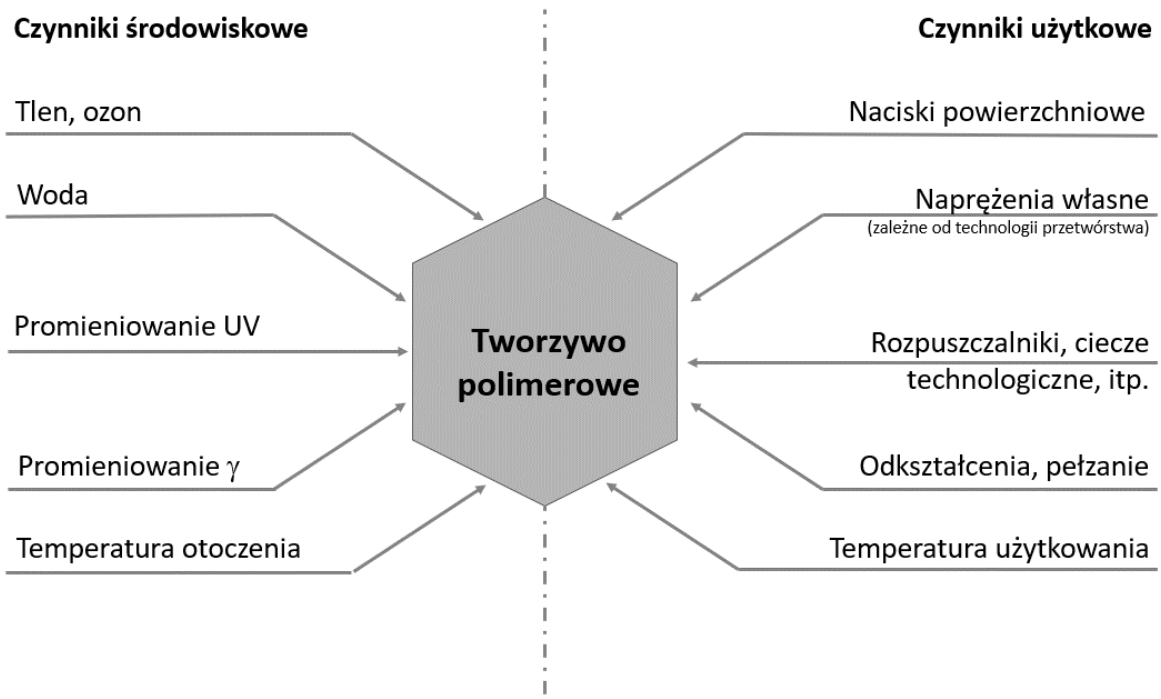
Zróżnicowane właściwości oraz możliwość stosowania we wszystkich gałęziach przemysłu tworzyw polimerowych spowodowały znaczący wzrost zapotrzebowania na tego typu materiały na świecie w ciągu ostatnich dwóch dekad. Ze względu na szerokie zastosowanie tworzyw polimerowych we wszystkich sektorach przemysłu niezbędne jest

testowanie materiałów pod kątem złożonych procesów, jakimi są zjawiska degradacji tworzyw polimerowych (Koszkul i in., 2004).

Jednym z kryteriów klasyfikacji tworzyw polimerowych jest ich podział ze względu na strukturę nadcząsteczkową. Wyróżnia się tutaj polimery amorficzne oraz częściowo-krystaliczne. Strukturę polimerów amorficznych stanowią nieuporządkowane względem siebie makrocząsteczki nietworzące żadnej struktury, co powoduje bardzo szeroki zakres temperatury przetwórstwa oraz mniejszy skurcz przetwórczy. Tworzywa częściowo-krystaliczne natomiast charakteryzują się zdolnością do formowania podczas ochładzania fazy krystalicznej z fazy amorficznej. Obecność fazy krystalicznej w objętości polimeru decyduje o właściwościach mechanicznych materiałów. Tworzywa częściowo-krystaliczne charakteryzują się między innymi wysokim stopniem uporządkowania w fazie stałej oraz nieuporządkowaniem w fazie płynnej czy występowaniem ostrej temperatury topnienia fazy krystalicznej (Koszkul i in., 2004; Hyla, 2004; Galina, 1998).

Mianem starzenia polimerów określa się wywołaną przez czynniki fizyczne degradację polimerów. Przyczynia się ona do powstawania nieodwracalnych bądź odwracalnych zmian w budowie oraz właściwościach fizycznych tworzyw polimerowych. Z tego względu niezbędne jest poznanie wpływu starzenia tworzyw polimerowych na zmiany ich właściwości nie tylko fizyczne, ale również użytkowe (Pielichowski i in., 2015; Kotnarowska, 2013). W pracach (Barczewski i in., 2019; Gauthier i in., 2015) wykazano, że oddziaływanie wielu czynników na raz intensyfikuje procesy degradacyjne.

Starzeniem naturalnym (atmosferycznym) nazywa się szereg zmian zachodzących w materiale na skutek odziaływania czynników otoczenia zewnętrznego. Zazwyczaj proces ten inicjuje działanie światła słonecznego (fotodegradacja). Jego szybkość natomiast jest potęgowana przez ciepło (termodegradacja), opady (degradacja hydrolityczna), zanieczyszczenia powietrza, jak również wiatr i naprężenia własne (mechanodegradacja). Starzenie w warunkach naturalnych jest procesem, który powoduje powolne niszczenie materiałów polimerowych. Rodzaj i intensywność zmian jest zależna między innymi od budowy polimeru czy rodzaju i intensywności oddziaływania czynników wywołujących zmiany w tworzywach polimerowych (Sobków i in., 2014). Na rysunku 1 przedstawiono czynniki środowiskowe oraz użytkowe, które wpływają na proces degradacji polimerów.



Rys. 1. Czynniki środowiskowe oraz użytkowe oddziaływujące na tworzywa polimerowe (źródło: opracowanie własne)

W procesach starzeniowych oprócz badań długotrwałych stosuje się także badania krótkotrwałe (przyspieszone). Przeprowadzane są one w specjalnych urządzeniach laboratoryjnych, w których wykorzystuje się podstawowe czynniki klimatyczne takie jak: promieniowanie UV, woda czy podwyższona temperatura. W przypadku badań długotrwałych (naturalnych) dobór czynników jest zależny tylko od czynników pogodowych i środowiskowych. Badania takie przeprowadza się w klimacie typowym dla danego kraju a próbki wystawia się w miejscach otwartych i niezacienionych, skierowanych na południe pod kątem 45° (Atlas Technical Guide).

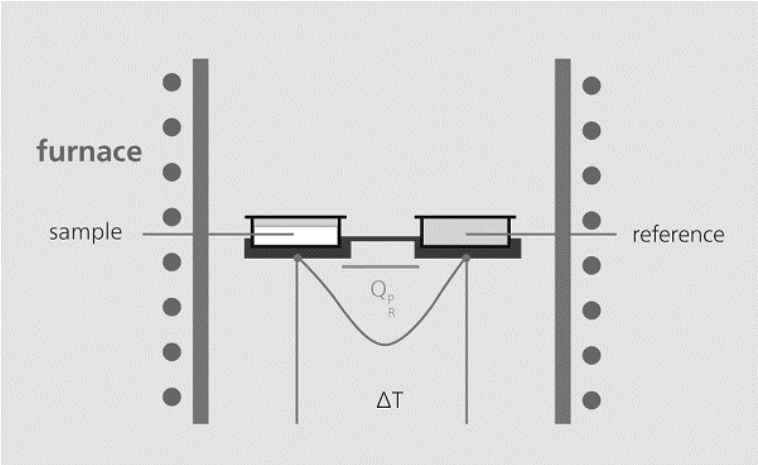
2. Materiał i metody

Celem pracy było określenie wpływu czynników atmosferycznych w warunkach strefy europejskiej na zmiany właściwości wybranych tworzyw polimerowych, wystawionych na działanie warunków atmosferycznych przez okres 5 lat. Do badań porównawczych, przeznaczono następujące materiały z grupy tworzyw termoplastycznych: poli(amid) z 25% zawartością włókna szklanego (PA25GF) oraz poli(styren) (PS). Próbki wykonano na wtryskarce KraussMaffei KM65-160 C4 o sile zwarcia formy 650 kN. Przed przystąpieniem do wytwarzania próbek tworzywa poddano wstępnemu suszeniu zgodnie z zaleceniami producenta. Otrzymane wypraski wystawiono na działanie warunków atmosferycznych w specjalnych uchwytach.

Próbki starzone oraz niepoddane starzeniu poddano analizie porównawczej za pomocą badań: mikroskopowych, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA).

W celu oceny zmian zachodzących na powierzchni próbek wykorzystano mikroskop cyfrowy Keyence VHX900F. Obserwacje przeprowadzono w powiększeniach x100 oraz x500. Dzięki ruchomemu układowi optycznemu możliwa była obserwacja próbek pod różnym kątem.

Do oceny zmian w strukturze tworzyw polimerowych wykorzystano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Dzięki niej możliwy jest pomiar efektów zachodzących w badanych próbkach – różnego typu reakcji chemicznych (utleniania, rozkładu) czy przemian fazowych (rekrystalizacja lub topnienie). Metoda ta daje możliwość wyznaczenia charakterystycznych wielkości badanych substancji, między innymi: entalpii przemiany czy ciepła właściwego. Urządzenie DSC 214 Polyma firmy NETZSCH wykorzystuje metodę pomiaru strumienia ciepła. Polega ona na umieszczeniu tygla pustego (referencyjnego) oraz tygla z przygotowaną próbką na dysku z wieloma termoparami. – ich obecność umożliwia obserwację różnicy temperatur między badaną próbką a referencją. Zasadę działania różnicowego kalorymetru skaningowego wykorzystującego metodę pomiaru strumienia ciepła przedstawiono na rysunku 2.

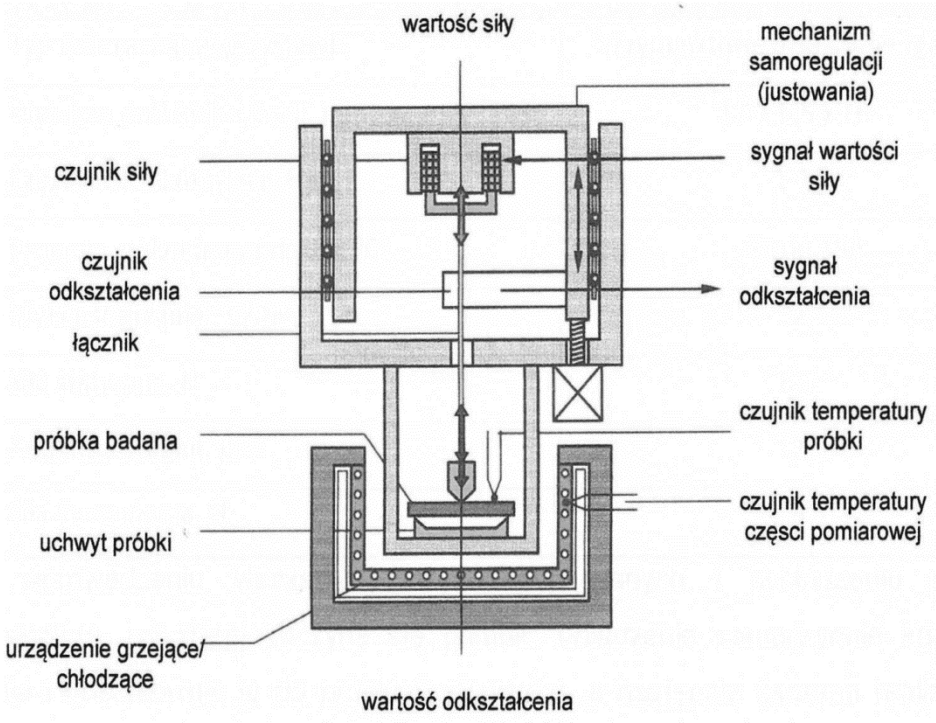


Rys. 2. Zasada działania urządzenia DSC 214 Polyma firmy NETZSCH (źródło: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pl/landing-pages/zasada-dzialania-kalorymetru-dsc-z-pomiarem-przeplywu-strumienia-ciepla-ang-heat-flux/)

Badania wykonano dla próbek niestarzonych (referencyjnych) oraz próbek wystawionych na działanie czynników atmosferycznych przez okres 5 lat (próbek starzonych). Z uwagi na obserwację największych zmian na powierzchniach badanych materiałów do pomiarów DSC wykorzystano tylko warstwy wierzchnie, gdzie oddziaływanie czynników degradacyjnych

było największe. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 11357, z prędkością ogrzewania równą 10 K/min a otrzymane wyniki opracowano w programie Proteus Analysis.

Do oceny zachowania się materiałów przy krótkich czasach obciążenia wykorzystano badania dynamiczne właściwości mechanicznych metodą DMTA. Pozwalają one ocenić przemiany, jakie zachodzą w tworzywach polimerowych w szerokim zakresie temperatur oraz częstotliwości zmian obciążeń. Badania dynamicznych właściwości mechanicznych wykonano z wykorzystaniem urządzenia DMA 242 firmy NETZSCH. Schemat części pomiarowej urządzenia wraz z zamocowaną oraz obciążoną próbką przedstawiono na rysunku 3.



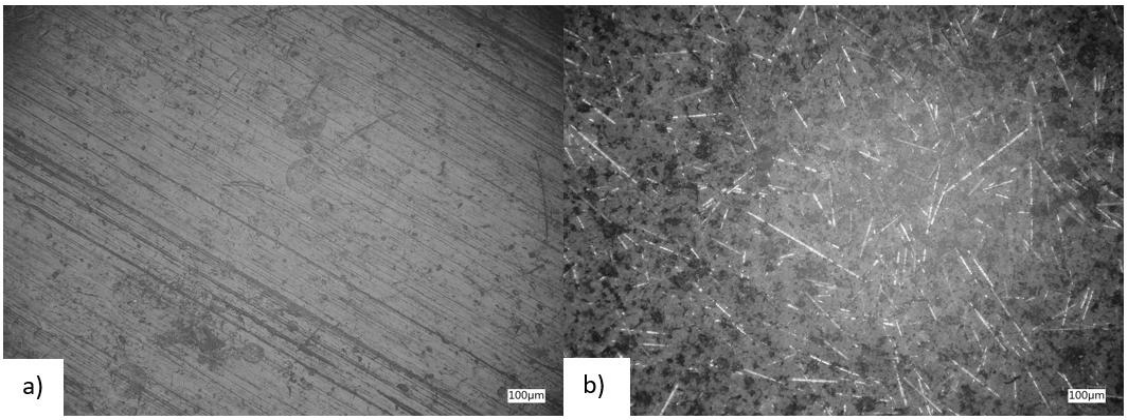
Rys. 3. Schemat części pomiarowej urządzenia DMA 242C firmy NETZSCH (źródło: http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7511-2751.pdf)

Próbki, w postaci belek o wymiarach 56x10x4 mm poddano trójpunktowemu zginaniu swobodnemu próbki w przeznaczonym do tego uchwycie. Dodatkowo, wprowadzono sinusoidalne oddziaływania zamiennej siły z częstotliwością 1 oraz 10 Hz oraz stałej amplitudzie wraz z jednoczesnym ogrzewaniem próbki w zakresie temperatury od -60 do 200 °C dla poliamidu oraz od -60 do 120 °C dla próbek wykonanych z polistyrenu. Szybkość ogrzewania wynosiła 2 °C/min. Otrzymane wyniki przedstawiono w postaci wykresów przebiegu zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności tgδ w funkcji temperatury. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 6721. Otrzymane wyniki opracowano w programie Proteus Analysis.

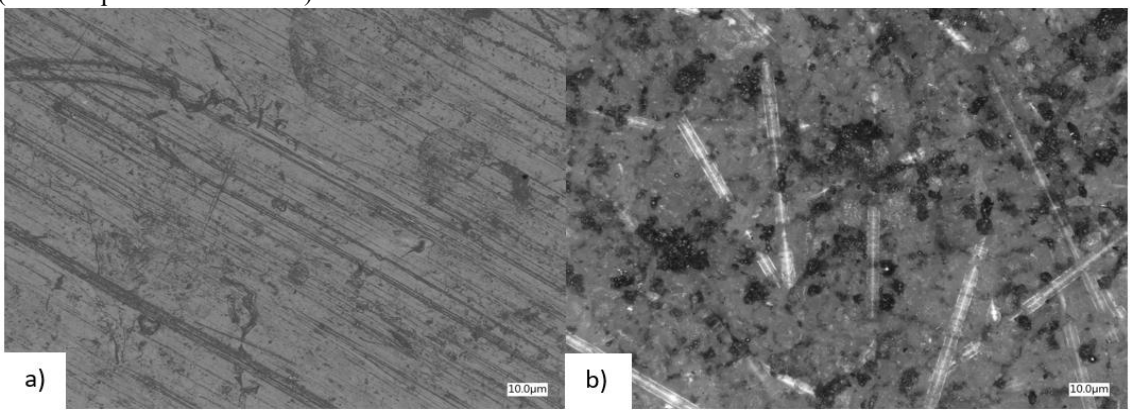
3. Wyniki i dyskusja

Na rysunkach 4÷7 przedstawiono wyniki obserwacji mikroskopowych materiałów pierwotnych oraz poddanych procesowi starzenia naturalnego w powiększeniach x100 i x500. Zauważyć można, że oddziaływanie czynników atmosferycznych negatywnie wpływa na warstwy wierzchnie badanych materiałów. Zmiany te zachodzą z różną dynamiką – wolniej w przypadku materiałów amorficznych i szybciej w przypadku materiałów częściowo-krystalicznych.

Powierzchnie próbek z poliamidu (rys. 4÷5) charakteryzują się licznymi ubytkami materiału. Dodatkowo, w szczelinach, zauważyć można liczne zanieczyszczenia biologiczne, powstałe pod wpływem działania na powierzchnie próbek wody, śniegu czy innych czynników atmosferycznych. Przy powiększeniu x500 zaobserwować można wyraźne szczeliny z cząstkami odsłoniętego włókna szklanego. Świadczy to o tym, że zmiany nie dotyczą tylko warstwy wierzchniej badanego materiału. Pod wpływem korelacji promieniowania UV z wodą doszło do negatywnego oddziaływania tych czynników na głębsze warstwy materiału. Próbki wykonane z poliamidu charakteryzują się również znaczną zmianą barwy, zauważalną podczas oceny organoleptycznej.

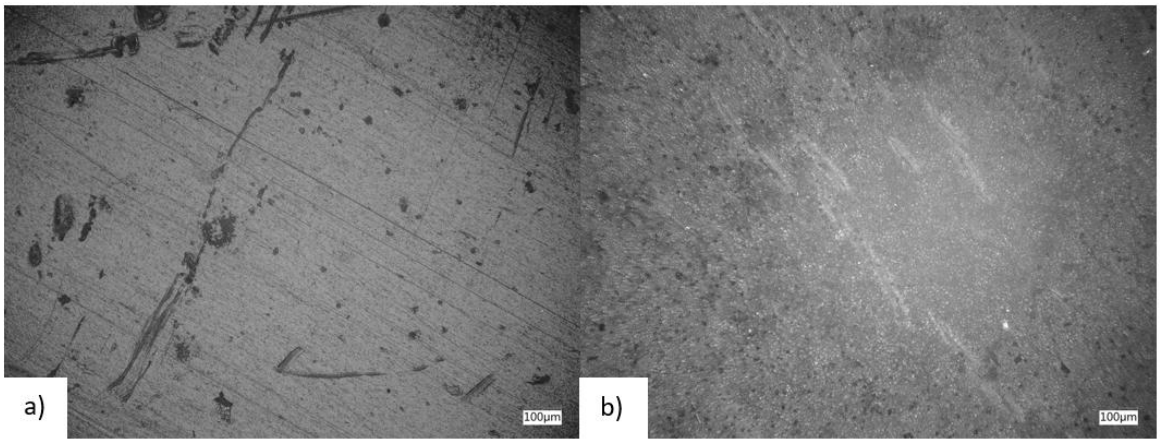


Rys. 4. Powierzchnie próbek z PA – powiększenie x100: próbka pierwotna a), próbka po starzeniu naturalnym (b) (źródło: opracowanie własne)

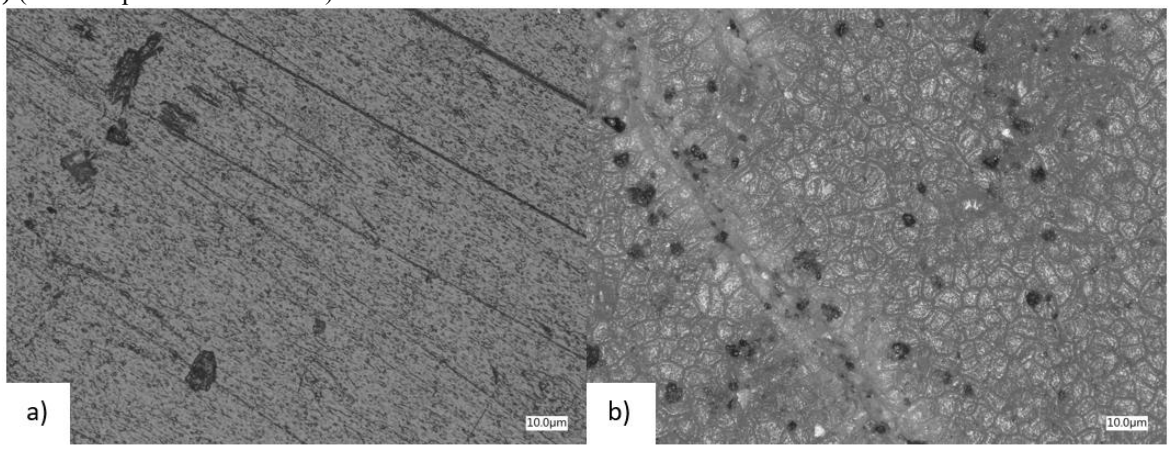


Rys. 5. Powierzchnie próbek z PA – powiększenie x500: próbka pierwotna a), próbka po starzeniu naturalnym (b) (źródło: opracowanie własne)

Próbki wykonane z polistyrenu (rys. 6÷7) charakteryzują się występowaniem licznych mikropęknięć, niezauważalnych „gołym okiem” w porównaniu z powierzchnią próbki pierwotnej. Przy powiększeniu x500 uwidaczniają się liczne zmiany powstałe w wierzchniej warstwie wypraski, jednak zaobserwować można, że nie dotyczą one głębszych warstw materiału tak, jak miało to miejsce w przypadku próbek wykonanych z poliamidu. Świadczy to o tym, że próbki wykonane z tworzyw amorficznych charakteryzują się większą odpornością na działanie czynników atmosferycznych w porównaniu z próbkami z tworzyw częściowo-krystalicznych.



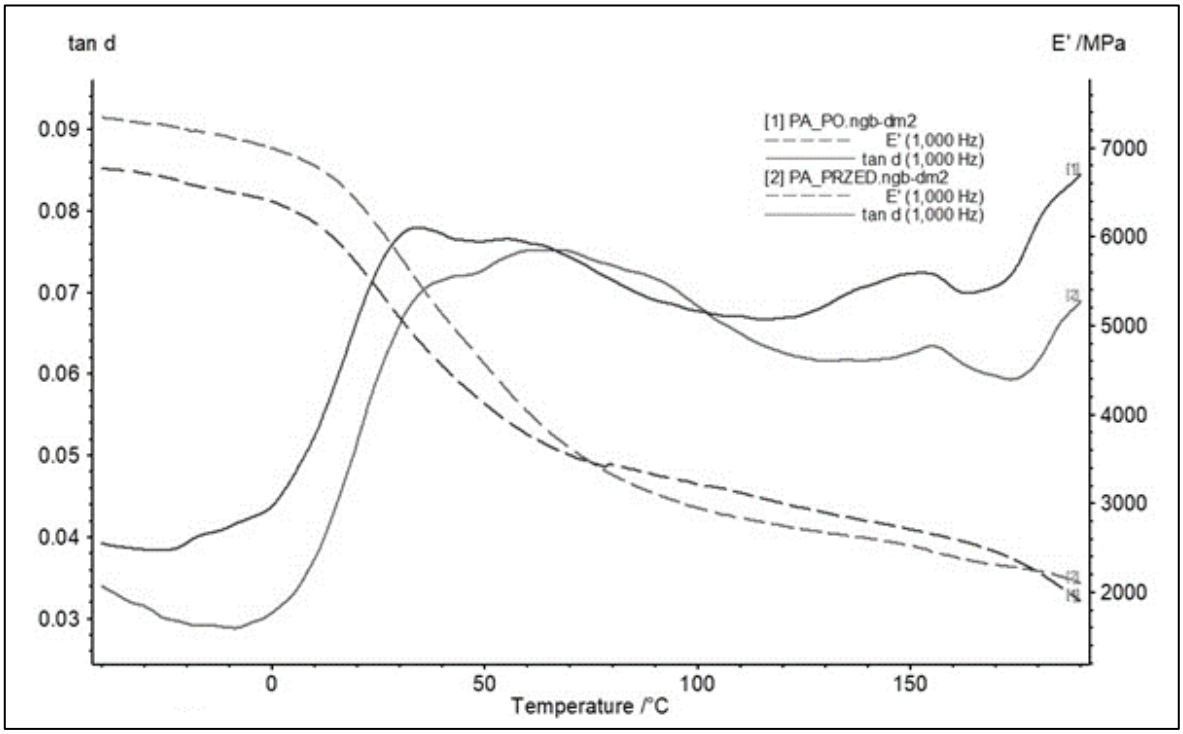
Rys. 6. Powierzchnie próbek z PS – powiększenie x100: próbka pierwotna a), próbka po starzeniu naturalnym (b) (źródło: opracowanie własne)



Rys. 7. Powierzchnie próbek z PS – powiększenie x500: próbka pierwotna a), próbka po starzeniu naturalnym (b) (źródło: opracowanie własne)

Na rysunkach 8÷9 przedstawiono wpływ warunków atmosferycznych na zmiany dynamicznych właściwości mechanicznych dla poliamidu i polistyrenu przy częstotliwości drgań 1 Hz. W zaprezentowanych wynikach pominięto częstotliwość 10 Hz z uwagi na jednakowy charakter zmian wartości modułu zachowawczego oraz kąta stratności mechanicznej tgδ w porównaniu z częstotliwością mniejszą.

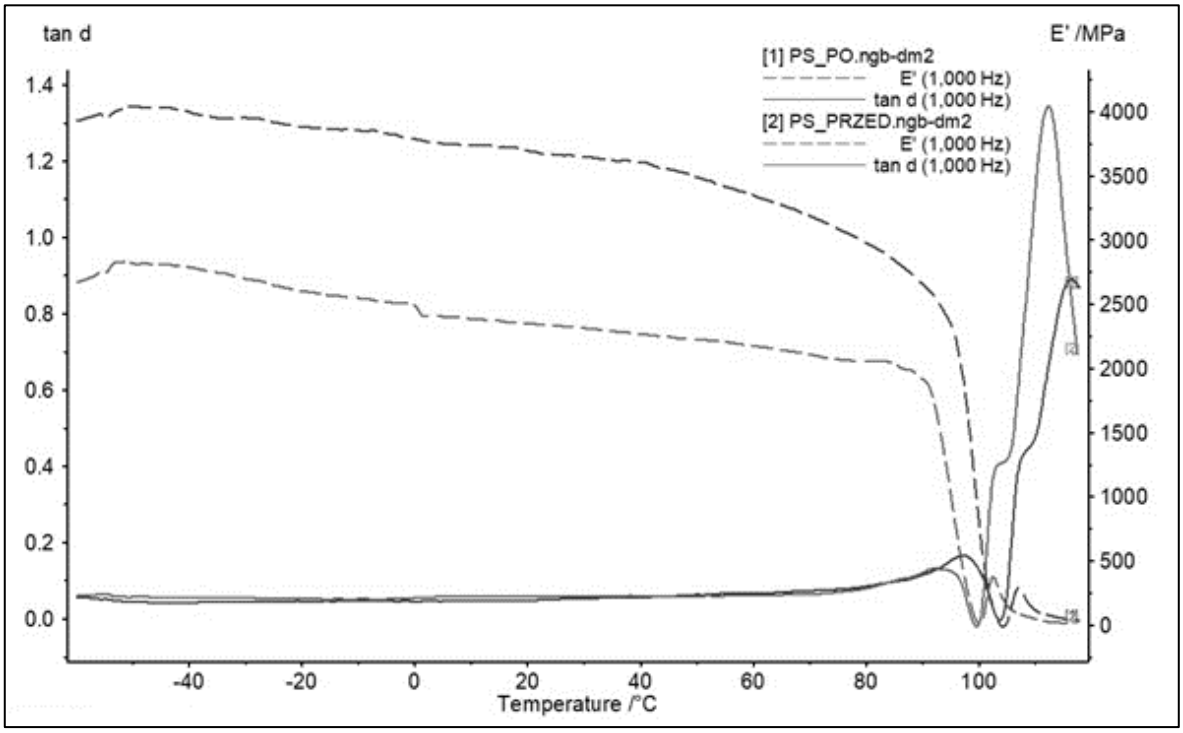
Starzenie poliamidu w warunkach naturalnych spowodowało spadek wartości modułu zachowawczego (rys. 8) w porównaniu do materiału pierwotnego. Dla materiału niestarzonego wartość wynosiła 7400 MPa, a dla materiału starzonego 6800 MPa. Można zauważyć również przesunięcie o kilka stopni wartości temperatury, przy której następuje maksimum w przypadku poliamidu starzonego w warunkach naturalnych. W zakresie temperatur 75÷180°C zaobserwować można, że wartości modułu zachowawczego po starzeniu są większe niż przed, jak również mniejszą niż na początku różnicę pomiędzy położeniem dwóch krzywych. Analizując przebieg zmian kąta stratności mechanicznej tgδ zauważyć można podobny zakres temperatur, w jakich badane materiały wykazują przemiany przejścia szklistego. Próbki starzone charakteryzują się większymi wartościami kąta w przebiegu krzywej w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla próbek niepoddanych starzeniu. W pobliżu temperatury zeszklenia właściwości lepkosprężyste zmieniają się szybko wraz ze zmieniającą się temperaturą. Przejście szkliste jest bardziej widoczne dla materiału pierwotnego, niepoddanego starzeniu w warunkach naturalnych. Warunki atmosferyczne spowodowały spadek sztywności, co może mieć związek z występowaniem większej ilości włókna szklanego na powierzchni w stosunku do próbki referencyjnej.



Rys. 8. Przebieg zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności mechanicznej tgδ w funkcji zmian temperatury dla PA (źródło: opracowanie własne)

Na rysunku 9 przedstawiono przebieg zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności mechanicznej tgδ w funkcji temperatury dla polistyrenu niestarzonego i starzonego

w warunkach naturalnych. Na wykresie można zauważyć, że oddziaływanie czynników atmosferycznych spowodowało znaczny wzrost wartości modułu zachowawczego, co świadczy o wzroście sztywności badanego materiału. Dla próbki referencyjnej wartość ta wynosiła 2830 MPa, natomiast dla próbki starzonej 4040 MPa. W przypadku tangensa kąta stratności mechanicznej zaobserwować można przesunięcie temperatury, przy której występuje maksimum.

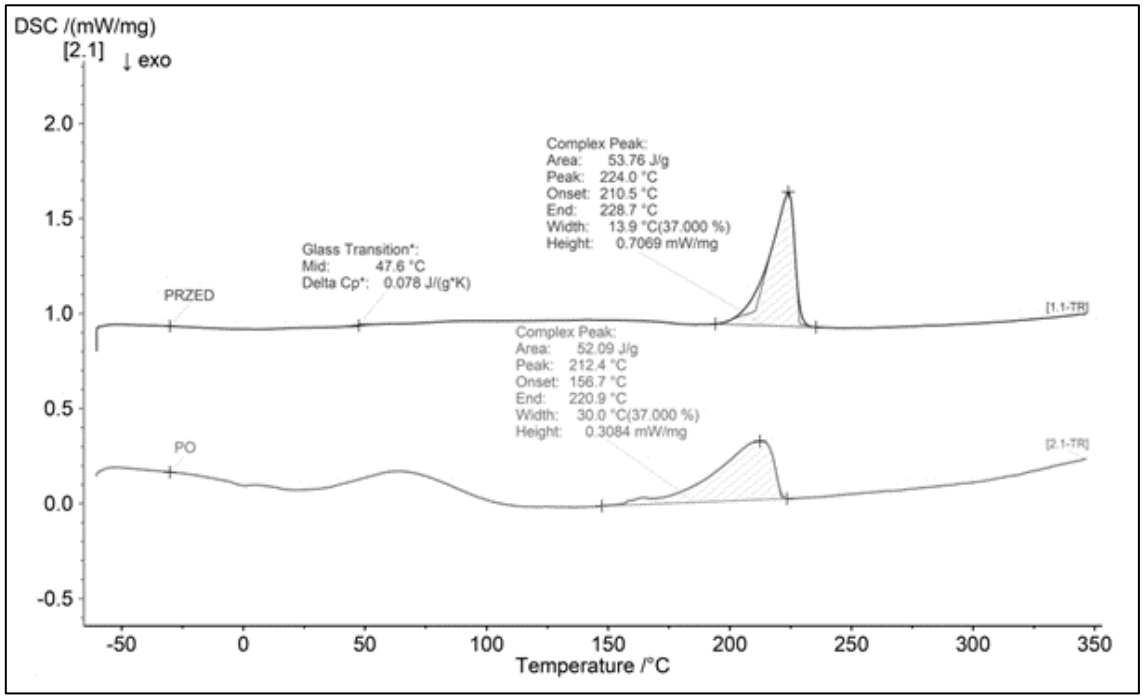


Rys. 9. Przebieg zmian modułu zachowawczego E' oraz kąta stratności mechanicznej tgδ w funkcji zmian temperatury dla PS (źródło: opracowanie własne)

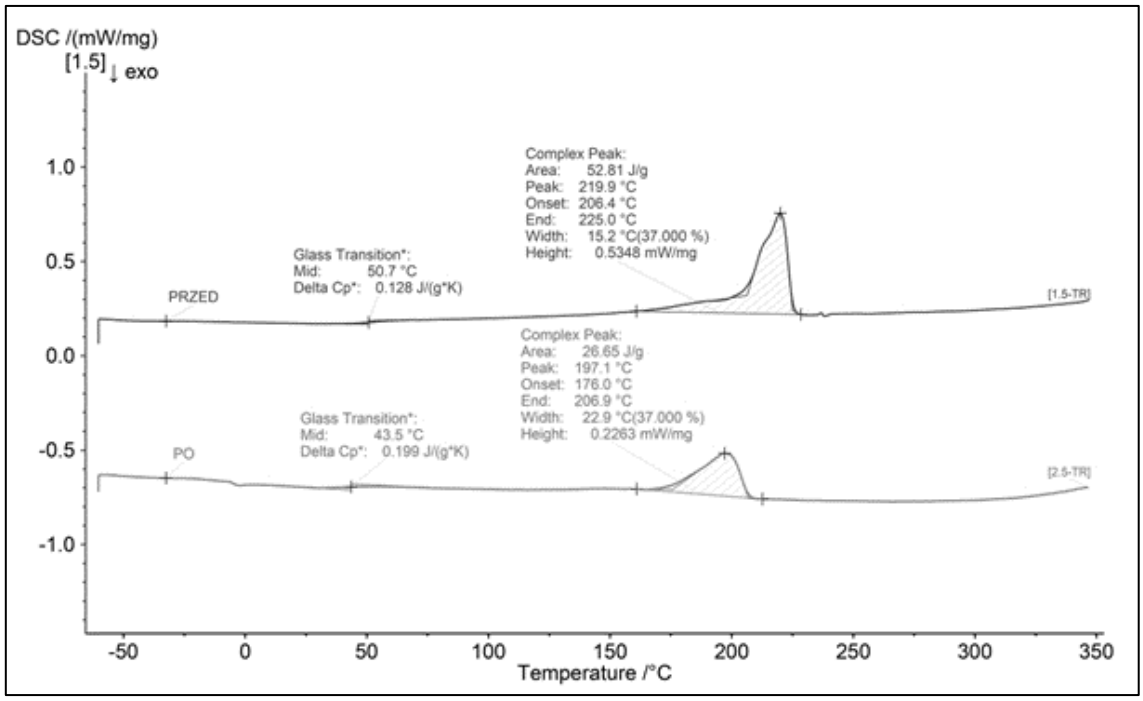
W celu oceny zmiany właściwości termicznych zdegradowanej warstwy wykorzystano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. W celu usunięcia historii termicznej badanych próbek oraz wpływu ich przetwórstwa zastosowano program, w którym oprócz pierwszego ogrzewania badanych próbek, występuje grzanie drugie. Na rysunkach 10÷13 przedstawiono termogramy DSC dla I i II grzania (pierwszy od góry dla próbek pierwotnych a poniżej dla próbek poddanych procesowi starzenia w warunkach naturalnych). Na podstawie wartości entalpii topnienia możliwe jest obliczenie stopnia krystaliczności tworzyw częściowo-krystalicznych.

Starzenie w warunkach naturalnych spowodowało spadek entalpii topnienia próbek wykonanych z poliamidu. Dodatkowo, w przypadku pierwszego grzania nie można wyznaczyć temperatury zeszklenia materiału wystawionego na działanie czynników atmosferycznych. Zaobserwować można, że zarówno podczas pierwszego jak i drugiego grzania znacznemu przesunięciu w kierunku niższych wartości uległa temperatura, w której

topnienie zachodzi najszybciej. Proces starzenia w warunkach naturalnych spowodował najprawdopodobniej zmianę składu fazowego, o czym świadczy zmniejszenie stopnia krystaliczności. W trakcie degradacji doszło do powstania krótszych, nieregularnych odcinków makrocząsteczek, skutkiem, czego było osłabienie procesu nukleacji. Zaobserwować to można w postaci wzrostu udziału fazy amorficznej w stosunku do fazy częściowo-krystalicznej.

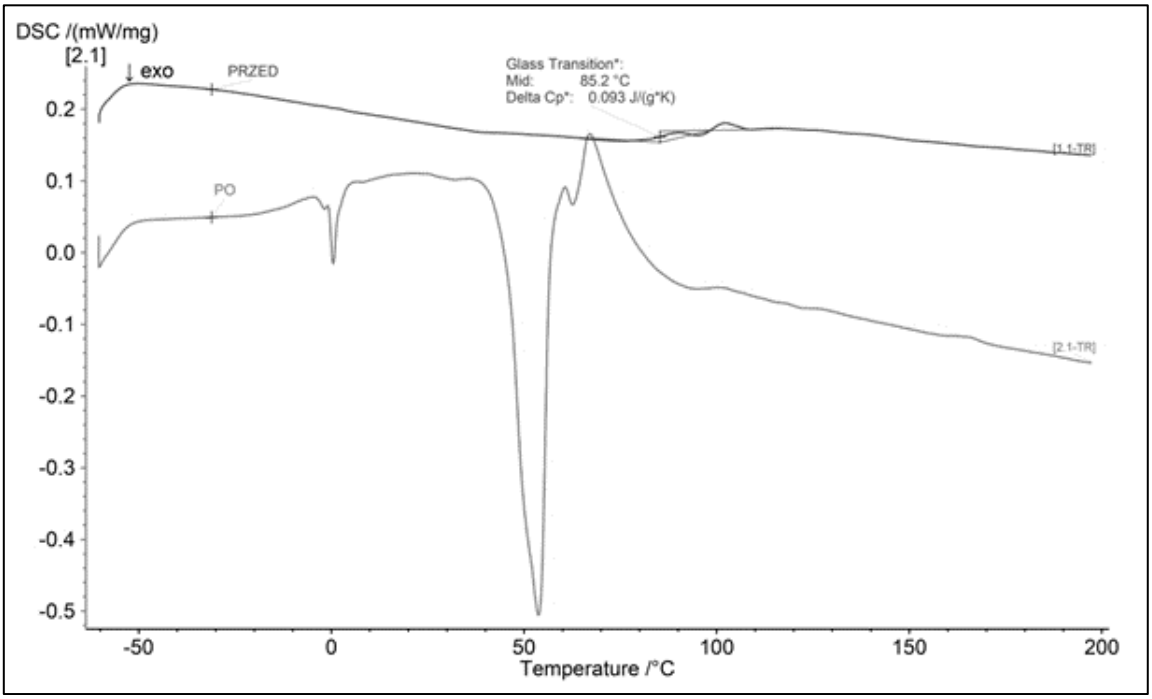


Rys. 10. Termogramy DSC dla poliamidu – 1 grzanie (źródło: opracowanie własne)

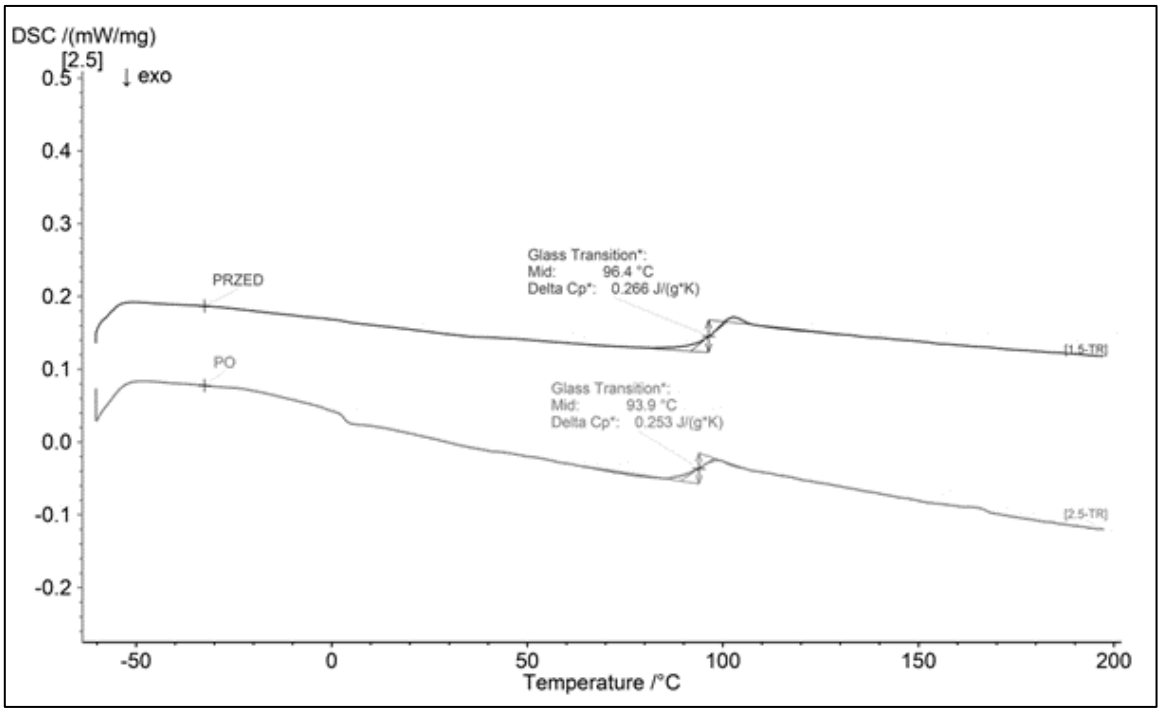


Rys. 11. Termogramy DSC dla poliamidu – 2 grzanie (źródło: opracowanie własne)

W przypadku starzonych próbek wykonanych z polistyrenu ze względu na obecność zanieczyszczeń powstałych z upływem lat niemożliwe było wyznaczenie temperatury zeszklenia na termogramie uzyskanym podczas pierwszego grzania. Wyniki uzyskane natomiast podczas drugiego grzania wskazują, że tworzywa amorficzne, na przykładzie polistyrenu, są mniej podatne na działanie czynników atmosferycznych. Starzenie nie wpłynęło znacząco na zmianę wartości temperatury zeszklenia.



Rys. 12. Termogramy DSC dla polistyrenu – 1 grzanie (źródło: opracowanie własne)



Rys. 13. Termogramy DSC dla polistyrenu – 2 grzanie (źródło: opracowanie własne)

4. Wnioski

Analiza otrzymanych wyników, pozwala stwierdzić, że starzenie w warunkach naturalnych wpływa na zmiany właściwości wybranych tworzyw polimerowych.

Badania z wykorzystaniem mikroskopu optycznego wykazały, że czynniki atmosferyczne wpływają, w szczególności, na wierzchnie warstwy badanych próbek z różną intensywnością. Próbki wykonane z polistyrenu charakteryzują się większą odpornością na starzenie – ich degradacja przebiega znacznie wolniej niż w przypadku próbek wykonanych z poliamidu z dodatkiem włókna szklanego. Zmiany na powierzchni próbek z poliamidu z dodatkiem włókna szklanego można zauważyć już podczas oceny organoleptycznej. Bardzo niekorzystnym zjawiskiem jest powstawanie licznych pęknięć badanych materiałów, co może przyczyniać się do zwiększenia aktywności oddziaływania czynników środowiskowych.

Właściwości starzonych tworzyw zależą w znacznym stopniu od ich struktury nadcząsteczkowej. Czynniki atmosferyczne spowodowały spadek sztywności próbki wykonanej z poliamidu oraz jej wzrost dla próbki wykonanej z polistyrenu. Charakter powstałych zmian jest jednakowy dla częstotliwości 1 i 10 Hz.

Analiza otrzymanych wyników różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwala ocenić zmiany we właściwościach struktury badanych tworzyw. Najszybciej zachodzą one w warstwie powierzchniowej, której grubość nie przekracza znacznych wartości. Badania wykazały, że po starzeniu wartości takich efektów jak między innymi temperatury topnienia, zeszklenia czy stopnia krystaliczności spadają. Proces starzenia w warunkach naturalnych spowodował najprawdopodobniej, szczególnie w warstwach powierzchniowych, skrócenie części makrocząsteczek.

Z uwagi na długotrwałe wykonywanie badań starzeniowych w warunkach naturalnych jest również odniesienie wyników do analogicznych badań laboratoryjnych, przyspieszonych, gdzie czynniki oddziałują na powierzchnie materiałów z większą intensywnością, ale w krótszym okresie czasu.

5. Literatura

Atlas Technical Guide, Primary Weather Factors. Atlas Material Testing Technology (materiały firmy).

Barczewski M., Andrzejewski D., Matykiewicz A., Krygier A., Kloziński A., 2019. Influence of accelerated weathering on mechanical and termomechanical properties of poly(lactic acid) composites with natural waste filler. Polimery, 64: 119-126.

Bociąga E., Jaruga T., 2013. Materiały niemetalowe. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.

Galina H., 1998. Fizykochemia polimerów. Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej.

Gauthier E., Nikolić M., Truss R., Laycock B., Halley P., 2015. Effect of soil environment on the photo-degradation of polyethylene films. Journal of Applied Polymer Science.

Hyla I., 2004. Tworzywa sztuczne: własności, przetwórstwo, zastosowanie. Wydawnictwo Politechnik Śląskiej.

Koszkul J., Suberlak O., 2004. Podstawy fizykochemii i własności polimerów. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.

Kotnarowska D., 2013. Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Wydawnictwo UTH w Radomiu.

Pielichowski J., Puszyński A., 2015. Chemia polimerów. Fosze Wydawnictwo Oświatowe.

PN-EN ISO 11357 Tworzywa sztuczne – Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

PN-EN ISO 6721 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie dynamicznych właściwości mechanicznych

Sobków D., Barton J., Czaja K., Sudoł M., Mazoń B., 2014. Badania odporności materiałów na działanie czynników środowiska naturalnego. Chemik, 68: 347-354.

Zmiana barwy dźwięku, a stan emocjonalny odbiorcy

Kin Maurycy [(1)], Pajer Michał [(1)], Szymański Witold [(2)]

[1] Wydział Elektroniki Politechnika Wrocławska
[2] Wydział Architektury Politechnika Wrocławska
Maurycy Kin: maurycy.kin@pwr.edu.pl

Streszczenie
W pracy przedstawiono wyniki badań zależności stanu emocjonalnego odbiorcy od barwy dźwięku oraz od rodzaju instrumentu, na jakim określona melodia była wykonywana. Wyniki badań poddane analizie statystycznej wskazują na możliwość zmiany stanu emocjonalnego w zależności od instrumentu, na którym wykonuje się dana melodię, oraz od modyfikacji barwy dźwięku tegoż instrumentu, jednak ta druga zależność jest mniej istotna.

Słowa kluczowe: barwa dźwięku, emocje słuchacza

Sound Color Change vs. Listener's Emotion

Summary
Paper presents the results of experiment on the changes of emotion and feeling dependent on sound color as well as the instrument playing the emotive melody. It turned out that the dependence of listener's emotions on the kind of instrument and its sound color modification already exists. Moreover, the kind of instrument playing the tested melody influences is more emotive than the sound color.

Keywords: sound color, listener's emotions

1. Wprowadzenie

Muzyka towarzyszyła ludzkości od początków cywilizacji, pełniąc wiele ról, towarzyszyła także ludzkiej codzienności podczas pracy czy odpoczynku, stała się nieodłącznym elementem ludzkich wytworów, przykładowo kinematografii, gdzie pełni wiele funkcji: prowadzi akcje, informuje o nowych wydarzeniach fabularnych czy wprowadza pierwiastek duchowy, zwiększa dramaturgię, przez co również intensywność przeżyć widza (Hellmann 1964), choć jej niepoprawne zastosowanie może zmniejszyć siłę przekazu filmu. Bardzo szerokie spektrum zastosowań muzyki sprawia, że duża liczba muzykologów przypisuje jej ogromną role w kształtowaniu ludzkich emocji. Wielu naukowców badało to, w jaki sposób muzyka może wpływać na odbiór lub też wywoływać u ludzi poszczególne stany emocjonalne. Badania prowadzone przez C. L. Krumhansl wskazały nawet, że różne utwory muzyczne nie tylko klasyfikowane są przez ludzi, jako smutne, bądź radosne, dowiodły one nawet, że reakcje naszego organizmu podczas słuchania muzyki mogą być różne – w zależności od słuchanej melodii zmienia się tempo bicia serca, przewodnictwo skóry czy temperatura ciała (Krumhansl, 1997). Trudno jednak oddzielić melodię od instrumentu, na którym była pierwotnie zagrana, gdyż to on jest jej nośnikiem. Przytoczone badania niejednokrotnie pomijają ten aspekt i podczas eksperymentów zmianie ulega jedynie

prezentowana melodia, choć gdy ta sama kompozycja odegrana poprzez inne instrumenty może brzmieć zupełnie inaczej. Spowodowane jest to budową poszczególnych instrumentów, a także zasadą ich działania, w jednych dźwięk powstaje w wyniku szarpnięcia struny palcem, jak w przypadku gitary, albo młoteczkiem w fortepianie, w innych poprzez drgania słupa powietrza, jak na przykład w instrumentach dętych takich jak puzon i tuba. Instrumenty operują również różnymi skalami, co sprawia, że wytwarzają dźwięki o różnych wysokościach. Powyższe różnice mają wpływ na to, jakie częstotliwości zawarte są w widmie sygnału wytworzonych poprzez instrumenty (Everest, 2014).

Połączenie pomiędzy muzyką a częstotliwością jest nierozerwalne - każdy z dźwięków składających się na poszczególne melodie można scharakteryzować widmem składającym się z częstotliwości o różnych wartościach i amplitudach, które jest bardzo proste do zarejestrowania. Nierzadko, kiedy słuchamy muzyki, zauważamy, że jeden instrument grający tę samą melodie podoba nam się bardziej od innego, analogicznie, jesteśmy w stanie stwierdzić, który głos ludzki ze otoczenia jest dla nas najbardziej atrakcyjny. Nasz osąd nie zależy wtedy od tego, jakiej melodii słuchamy lub o czym ktoś do nas mówi, a jedynie od barwy dźwięku, która do nas dociera, gdyż to ona jest odpowiedzialna za różnice w brzmieniu zarówno instrumentów czy głosów różnych ludzi. Barwa dźwięku posiada również funkcję identyfikującą, pomaga nam rozróżnić mówców spośród tłumu oraz poszczególne instrumenty w utworze muzycznym. Barwa dźwięku jest cechą złożoną, zależącą od wielu czynników. Jednym z nich jest wysokości dźwięku, na którą wpływają między innymi: widmo dźwięku, poziom ciśnienia akustycznego, rozkład widma na skali częstotliwości oraz przebieg czasowy fali dźwiękowej.

2. Cel pracy

Istnieje wiele możliwości kreowania barwy dźwięku. Można na nią wpływać poprzez wspomnianą wcześniej zmianę instrumentów, ale także dzięki korekcji częstotliwościowej, czyli podbijaniu lub wycinaniu częstotliwości składających się na widmo sygnału. W literaturze są opisywane eksperymenty, w których starano się sprawdzić, czy zmiana barwy dźwięku może wpływać na wywoływany przez melodię stan emocjonalny. W związku z tym zaprojektowano własny eksperyment psychoakustyczny, w którym modyfikowano barwę dźwięku poprzez korekcję częstotliwościową oraz zmianę instrumentu, na którym kompozycja była odgrywana. Następnie przy pomocy statystyki matematycznej dokonano weryfikacji wyników badań.

3. Opis eksperymentu

W eksperymencie prezentowano słuchaczom materiał dźwiękowy składający sie z trzech melodii, a każda z nich miała reprezentować inny stan emocjonalny. Wykorzystano fragmenty następujących utworów: „Sonaty fortepianowej b-moll op. 35." F. Chopina, jako identyfikacji stanu smutnego, „Sonaty fortepianowej w C-dur Hob. XVI: 35" J. Haydna, jako reprezentanta stanu radosnego, oraz „Prelude" Bernarda Herrmanna sparowanego będącego emanacją poczucia strachu. Każda z melodii została zapisana w formacie MIDI i została zagrana przy pomocy trzech instrumentów: ksylofonu, tuby oraz fortepianu. Dokonano także korekcji barwy dźwięku, co pozwoliło. Na zbadanie wpływu widma częstotliwościowego sygnału, które jest jednym z czynników decydujących o barwie dźwięku na emocje towarzyszące danemu utworowi. W ten sposób przygotowano 54 próbki pogrupowane w dziewięć ciągów w taki sposób, aby nie było podobieństwa pomiędzy nimi, tak pod kątem brzmienia, jak i materiału muzycznego. Materiał testowy został dobrany tak, by badanie nie przekraczało piętnastu minut. Długość nagrań jest podyktowana potrzebą koncentracji słuchaczy oraz wyeliminowania potencjalnego znużenia, co mogłoby mieć negatywny wpływ na wyniki badania. Ze względu na to, że próbki były materiałem muzycznym, zostały dobrane tak, by każda z nich zaczynała się w momencie rozpoczęcia oraz kończyła się momencie zakończenia frazy muzycznej, zgodnie z zaleceniami ITU.

W badaniu wzięło udział dziesięcioro słuchaczy w wieku 22-25 lat – każdy z badanych charakteryzował się zdrowym słuchem i co najmniej średnim doświadczeniem w badaniach odsłuchowych. Wszyscy ankietowani brali udział w badaniu jednocześnie w tym samym pomieszczeniu, by dla każdego z nich zachować możliwie najbardziej zbliżone warunki odsłuchu. Pomiary przeprowadzono w Studio odsłuchowym w Katedrze Akustyki i Multimediów Politechniki Wrocławskiej.

4. Wyniki badań

Na rysunku 1. przedstawiono przykładowy rozkład odpowiedzi słuchaczy oceniających dany stan emocjonalny próbek. Oznaczenia na osi X są następujące:

- pierwszy element (cyfra): 1 – Sonata b-moll Chopina (Marsz żałobny), 2 – sonata C-dur Haydna, 3 – Prelude Hermanna;
- drugi element (litera): p – fortepian, x – ksylofon, t – tuba;
- trzeci element (cyfra) - rodzaj modyfikacji: 1 – bez modyfikacji

2 – wyodrębnienie z pasma częstotliwości podstawowych dźwięków melodii

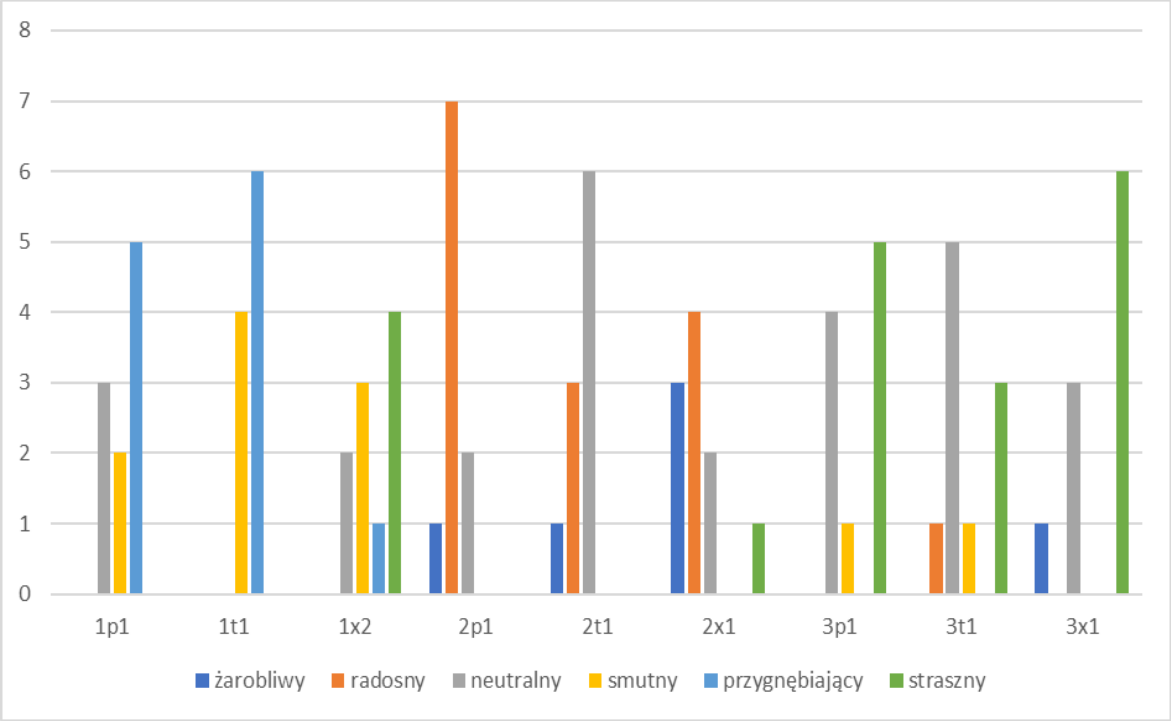
3 – podbicie tonów podstawowych melodii oraz ich harmonicznych

4 – stłumienie tonów podstawowych oraz ich harmonicznych

5 – ograniczenie pasma do częstotliwości pomiędzy najwyższym, a najniższym tonem podstawowym

6 – wycięcie z pasma częstotliwości zawartych pomiędzy najwyższym, a najniższym tonem podstawowym.

Jak wskazują wyniki badań, dla melodii 1 (Marsz żałobny) w przypadku fortepianu i tuby wyraźnie dominują stany smutne i przygnębiające (odpowiednio 70% oraz 100% odpowiedzi), dla ksylofonu natomiast dominuje stan straszny (40% odpowiedzi). W przypadku melodii 2 dla fortepianu oraz ksylofonu większość ankietowanych zagłosowało na stany żartobliwy i radosny (80% i 70 % odpowiedzi), dla próbki zagranej na tubie większość odpowiedzi przypadła stanowi neutralny (60%). Melodia 3 podobnie jak dwie poprzednie dla dwóch instrumentów została sklasyfikowana przez słuchaczy zgodnie z założeniem, dla fortepianu (50% odpowiedzi) oraz dla ksylofonu (60% odpowiedzi) została sklasyfikowana, jako straszna, dla próbki zagranej na tubie stan wskazany przez ankietowanych to neutralny (50%).



Rysunek 1. Odpowiedzi udzielone przez ankietowanych dla próbek niezmodyfikowanych częstotliwościowo.

Jedną z pierwszych obserwacji poczynionych podczas analizy otrzymanych w eksperymencie wyników jest to, że założone stany emocjonalne, które miały reprezentować poszczególne melodie, nie zostały do końca poprawnie odczytane przez słuchaczy Jedynie odpowiedzi dla melodii 1 jednoznacznie pokrywają się z zamierzonym stanem. Pomimo, że największa ilość odpowiedzi dla melodii 2 oraz 3 padła dla stanów, które miały one

reprezentować, to w przypadku obydwu melodii niewiele mniej głosów uzyskała odpowiedź „neutralny”. Procent odpowiedzi: neutralny oraz mającej charakteryzować melodię, wynosi: dla melodii 2 (radosny + żartobliwy) 73%, a dla melodii 3 (smutny + przygnębiający) 87%. Niewykluczone, więc, że stan neutralny mógł wpływać na to, że słuchacze, którzy podczas badania mieli problem ze sklasyfikowaniem próbki do któregoś stanu emocjonalnego i wybierali stan neutralny. Powyższe spostrzeżenia dotyczą analizy dokonanej w oparciu o odpowiedzi dla poszczególnych melodii zagranych na wszystkich trzech instrumentach. Jeżeli analizowana jest melodia zagrana na każdym instrumencie bez modyfikacji to melodie zostały poprawnie odczytane dla dwóch instrumentów w każdym utworze: w melodii 1 dla fortepianu i tuby, w 2 dla fortepianu i ksylofonu i w melodii 3 dla fortepianu oraz ksylofonu. Zaznaczyć można, że każda melodia odegrana na fortepianie wywołała zakładany stan emocjonalny, na ksylofonie w dwóch, a na tubie tylko w przypadku jednej melodii. Sugeruje to, że instrument, na którym zagrany jest utwór może mieć wpływ na to, jak go postrzegamy.

Wyniki dwóch testów statystycznych (test znaków oraz test korelacji) choć różniły się bardzo ilością wskazanych próbek, które sugerowały zmianę stanu emocjonalnego, nie wykluczają się, występuje pomiędzy nimi zależność. Wszystkie próbki wskazane poprzez test znaków, zostały wskazane również poprzez test wykorzystujący współczynnik korelacji, stąd można stwierdzić o ich komplementarności (King i in., 2009).

Wyniki badań i wnioskowania statystycznego (Ferguson i in., 2007) dotyczącego wpływu modyfikacji barwy dźwięku na odczucie określonych stanów emocjonalnych sugerują, że wpływ korekcji częstotliwościowej nie jest jednoznaczny i może zależeć od kilku czynników. Głównym z nich jest melodia, na której zostanie użyta. Test wykorzystujący korelację wykazał, że dla pierwszej melodii w obrębie jednego instrumentu odnotowano najwięcej zmian, dla fortepianu i tuby po dwie, a dla ksylofonu cztery. Wartym odnotowania jest też fakt, iż modyfikacja 2 użyta dla wszystkich instrumentów w melodii 1 spowodowała zmianę stanu emocjonalnego. Wyniki uzyskane dla melodii 2 odbiegają od tych z melodii 1 i wskazują, że modyfikacja dla tej melodii nie miała dużego wpływu na to jak próbki były odbierane, gdyż test wykorzystujący korelację wskazał istotność zmiany charakteru emocjonalnego dla dwóch próbek: dla modyfikacji 2 odegranej przy pomocy tuby oraz 6 odegranej przy pomocy ksylofonu. Na odbiór melodii 3 duży wpływ miała modyfikacja 4, gdyż dla każdego instrumentu, na którym została wykorzystana zmieniony został charakter emocjonalny próbki w stosunku do niezmodyfikowanej. Kolejnym czynnikiem mającym znaczenie dla skuteczności korekcji w kształtowaniu stanu emocjonalnego jest instrument. Obrazuje to przypadek melodii 1 gdzie korekcja zastosowana na ksylofonie aż dla czterech

z pięciu modyfikacji doprowadziła do zmiany charakteru próbki, gdy dla pozostałych instrumentów dokonała tego w dwóch. Choć w przypadku melodii 2 i 3 również zaobserwowano zmianę charakteru dla tego instrumentu, to w obu tylko dla jednej modyfikacji. Duża ilość zmian w obrębie melodii 1 oraz podobny rozkład zmian w innych melodiach ze względu na instrumenty (po dwie dla tuby i pianina w melodii 1, po jednej ksylofonu i tuby dla melodii 2, po jednej dla pianina i ksylofonu dla melodii 3) sugeruje, że większe znaczenie przy doborze modyfikacji ma melodia, niż instrument, na którym ma ona zostać wykorzystana. Inne wyniki otrzymano w przypadku analizy testem znaków. Dla tego testu modyfikacja próbek za pomocą korektora miała marginalne znaczenie w ich odbiorze, zanotowano jedynie pięć zmian, po dwie dla melodii 1 oraz 2 i jedną dla melodii 3 (w każdej melodii dla innego instrumentu). Test znaków nie wskazał, więc na duże znaczenie modyfikacji częstotliwościowej w kształtowaniu emocji.

5. Podsumowanie

Analizując wyniki badań okazało się, że efektywnym sposobem na zmianę wrażenia emocjonalnego, które wywoływane jest przez melodię, może być zmiana instrumentu, na którym melodia jest odgrywana. Test wykorzystujący współczynnik korelacji wykazał duże powiązanie pomiędzy zmianą instrumentu, a zmianą charakteru emocjonalnego melodii. Widoczne jest to zwłaszcza w przypadku tuby i ksylofonu, gdyż wszystkie trzy melodie odegrane przy pomocy tych dwóch instrumentów były inaczej odbierane. Pomiędzy pianinem i ksylofonem zanotowano dwie różnice (dla melodii 1 oraz 3), a pomiędzy pianinem a tubą jedną (dla melodii 1). W związku z faktem, że przy doborze instrumentów starano się wybrać je w taki sposób, aby każdy posiadał inną skalę, można zaryzykować stwierdzenie, że poprzez zmianę instrumentu istnieje możliwość kreowania różnych stanów emocjonalnych, czego przykładem jest ta sama melodia grana na tubie oraz ksylofonie. Należy też nadmienić, że emocje wywoływane przez muzykę mogą się diametralnie zmieniać z każdym kolejnym odtworzeniem próbek (Levitin, 1999), trudno, więc mówić o wpływie muzycznej pamięci emocjonalnej, jeśli nie jest ona sprzężona z żadnymi bodźcami (jakieś wydarzenie, bądź sytuacja, w której po raz pierwszy usłyszano utwór) na odczuwane emocje, a jedynie krótką ekspozycją dźwiękową, jak w przypadku przygotowanych próbek.

Aspektem, który mógł przy ocenie próbek mieć dość spore znaczenie była wcześniejsza znajomość niektórych melodii. Melodia 1 jest dość szeroko znana, i to dla niej właśnie test wykorzystujący współczynnik korelacji wykazał duży wpływ modyfikacji barwy poprzez korekcję częstotliwościową. Również ona, jako jedyna z trzech została sklasyfikowana przez

słuchaczy zgodnie z zamierzoną na początku badania emocją, mogły w tym pomóc dosyć jednoznaczne skojarzenia, których nie posiadali słuchacze w odniesieniu do melodii 2 oraz 3.

Na podstawie doniesień literaturowych (Krumhansl, 1997; Gelfand, 2010; Levitin, 1999) oraz własnych doświadczeń (Kin i in., 2018 a i b; Szymański i in., 2018), można wykazać, że na finalny kształt i emotywność dzieła mają skojarzenia uczuciowe, występujące w procesie poznawczym, szczególnie rozpatrując zjawisko słyszenia barwnego i synestezji w ogólności. Podobieństwo dwóch różnorodnych wrażeń, np. pewnej barwy i pewnego dźwięku, polega chociażby na tym samym, lub podobnym tonie uczuciowym, który może stać się pośrednikiem w kojarzeniu bodźców (Sobeski, 1917). W kreowaniu zamierzonych wrażeń u odbiorcy może też wystąpić czynnik formotwórczy, którego przykład można znaleźć choćby w muzyce, gdzie występuje czynnik scalający polegający na ustosunkowaniu wielości elementów prostych, (jako pojedynczych zdarzeń dźwiękowych) w pewną jedność. Wówczas cały utwór muzyczny będzie rezultatem takiego scałkowania (integracji), chociaż miejsce elementów prostych zajmą dłuższe, złożone jedności formalne. Taka konstrukcja polega na tym, że pewna wielość elementów wywiera wrażenie jedności, nie zatracając przy tym poczucia wielości elementów składowych. Złudzeniem słuchowym jest fakt, że słyszymy szereg następujących po sobie i niezależnych grup dźwiękowych, natomiast każdy następny moment dźwiękowy słyszymy na tle poprzednich, trwających w pamięci odbiorcy. Wspomnieć też należy o występowaniu zdarzeń dźwiękowych w dziedzinie przestrzeni (panoramy) i ich deformacji, tak w przestrzeni (Blauert, 1983), jak i pod kątem barwy dźwięku (Prygoń i in., 2017 a i b; Rumsey, 2017), choćby w procesie kodowania percepcyjnego, gdzie pewne składowe przestają być zauważalne, choć w dalszym ciągu stwierdza sie ich występowanie (Jorasz, 1998) na podstawie zjawiska fuzji percepcyjnej (Bregman, 1990). Dlatego też każdy element dzieła jest kompleksem składającym się z aktualnych w danej chwili brzmień, a także z momentów poprzedzających, występujących, jako tło coraz mniej wyraźne, ale osadzające rozpatrywaną figurę na danym tle. Wynikiem tego będzie stworzenie pewnej fluktuacji dynamiki oraz wzrost napięć emocjonalnych wytwarzających u odbiorców określony i zamierzony przez twórcę dynamizm kierujący uwagą słuchacza (Regamey, 1933). Wszystko, co zostało wspomniane tworzy swoisty obraz dźwiękowy w wyobraźni słuchacza, co jest bezpośrednio związane z imersją słuchową, która opisuje zjawisko zanurzenia się w dźwiękowej rzeczywistości. Stan emocjonalny odbiorcy może też zależeć od rodzaju percepcji danego bodźca: jeśli bodziec nie jest zbyt „dosłowny" wówczas możemy mówić o tzw. percepcji sygnitywnej dokonywanej za pośrednictwem wyglądu innego przedmiotu lub bodźca (Blausztein, 1936), co prowadzi do subiektywnej

interpretacji każdego zdarzenia estetycznego, a zatem wytworzenia sądów interpretujących temat obrazu, sens symbolu i alegorii, czy też treść muzyki programowej (Wallis, 1948).

Z przeprowadzonych badań wynika, że najlepszym sposobem na kształtowanie emocji wywoływanych przez muzykę przy zmianie jedynie barwy dźwięku można uzyskać poprzez zmiany instrumentów, na którym melodia jest odgrywana. Wykorzystanie korektora również może mieć wpływ, jednakże jego efektywność uzależniona jest od tego, dla jakiej melodii oraz instrumentu jest użyta. Trudno, więc przypisywać barwie dźwięku podobne możliwości w kreacji emocji, co samej melodii.

6. Literatura

Blauert J., 1983. Spatial hearing – the psychophysics of Human Sound Localization, MIT Press, Cambridge, MA, 96-97.

Blausztein L., 1936. Rola percepcji w doznaniu estetycznym, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2005, 136-144. Bregman A., 1990. Auditory scene analysis, MIT Press, Cambridge, MA, 228-234.

Everest F.A., 2014. Podręcznik Akustyki, Wydawnictwo Donia Draga, 299-326.

Ferguson G.A., Takane Y., 2007. Analiza statystyczna w psychologii i pedagogice, Wydawnictwo Naukowe PWN, 203-207.

Gelfand S.A., 2010. Hearing: An Introduction to Psychological and Physiological Acoustics, Informa, 164-187.

Hellmann A., 1964. Rola muzyki w filmie, Wydawnictwa Artystyczne i Filmowe, 196-204.

ITU-R BS.1284-1 - General methods for the subjective assessment of sound quality.

Jorasz U., 1998. Wykłady z psychoakustyki, Wydawnictwo Naukowe UAM, 236-277.

Kin M., Prygoń S., 2018 a. Wykorzystanie pogłosu bramkowanego w realizacji nagrań muzycznych, w: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2018, Nauki techniczne i ścisłe, Idea Knowledge Future, 151-159.

Kin M., Prygoń S., Szymański W., 2018 b. Deformacje perspektywy w przestrzeni audiowizualnej, w: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2018, Nauki techniczne i ścisłe cz. 2, Idea Knowledge Future, 64-74.

King B.M., Minium E.W., 2009. Statystyka dla psychologów i pedagogów, Wydawnictwo Naukowe PWN, 109-154.

Krumhansl C.L., 1997. An Exploratory Study of Musical Emotions and Psychophisiology, Canadian Journal of Experimental Psychology, vol. 51, nr. 4, s. 336-53,

Levitin D. J., 1999. Experimental Design in Psychoacoustic Research, MIT Press Cambridge, 199-219.

Prygoń S., Kin M., 2017 a. Badanie zauważalności zmian sceny dźwiękowej sygnałów poddanych różnym rodzajom kompresji, Mat. XVII Międzynarodowego Sympozjum Inżynierii i Reżyserii Dźwięku ISSET 2017, Warszawa, 1-9.

Prygoń S., Kin M., 2017 b. Ocena wybranych atrybutów sceny dźwiękowej sygnałów poddanych różnym rodzajom kompresji, w: Aspekty komputerowej inżynierii dźwięku, Wyd. Jakopol, 39-47.

Regamey K., 1933. Treść i forma w muzyce, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2010, 7-31.

Rumsey F., 2017. Recording and reproduction. Studio myths and new technology, Journal of Audio Engineering Society, vol. 65, no.9, 776-780.

Sobeski M., 1917. Filozofia sztuki, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2010, 119-121.

Szymański W., Prygoń S., Kin M., 2018. Tworzenie głębi w przestrzeni audiowizualnej, w: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe 2018, Nauki techniczne i ścisłe cz. 2, Idea Knowledge Future, 172-180.

Wallis M., 1948. O doznaniu estetycznym, w: Wybór pism estetycznych, Kraków, Universitas, 2004, 114-122.

Właściwości mechaniczne różnoimiennych złączy spawanych stali stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym

Klaudia Klimaszewska [(1)]

[1] Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska
Klaudia Klimaszewska: klaudia.klima93@gmail.com

Streszczenie
W pracy poddano weryfikacji pod względem jakości złącza spawane ze stali HARDOX 450®, S355J2+N oraz Strenx 700MC®. W tym celu wykonano różnoimienne złącza doczołowe ze spoiną czołową metodą MAG (135) z wykorzystaniem materiału dodatkowego w postaci drutu w gatunku 4Si1 oraz Megafill 1100. Zakres badań obejmował badania nieniszczące, tj.: badania wizualne (VT), penetracyjne (PT) oraz ultradźwiękowe (UT). Wykonano także badania niszczące polegające na obserwacjach makroskopowych na przekroju złączy spawanych oraz badania właściwości mechanicznych, które obejmowały:

- statyczną próbę rozciągania i zginania złączy spawanych w temperaturze pokojowej,
- badania twardości metodą Vickers'a wykonane na przekroju badanych złączy.

Słowa kluczowe: HARDOX 450®, Strenx 700MC®, jakość złączy spawanych, spawanie metodą MAG

Mechanical properties of dissimilar welded joints steels use in automotive

Summary
The quality of welded joints made of HARDOX 450®, S355J2 + N and Strenx 700MC® steel were verified in terms of quality. For this purpose, various butt joints were made using the MAG (135) method with the use of additional material in the form of 4Si1 and Megafill 1100 wire. The configuration of individual joints is presented in Table 1. The scope of testing included non-destructive tests: visual (VT), penetration (PT) and ultrasonic (UT). Destructive tests consisting of macroscopic observations on the cross-section of welded joints and tests of mechanical properties were also carried out, which included:

- static tensile and bending test of welded joints at room temperature,
- Vickers hardness tests performed for both welded joints and additional materials.

Keywords: HARDOX 450®, Strenx 700MC®, quality of welded joints, MAG welding

1. Wprowadzenie

Stale rozwijający się transport towarów stawia coraz większe wymagania, co do konstrukcji pojazdów. Jednym z głównych wyzwań jest uzyskanie jak największej ładowności pojazdów – ram pojazdów, zabudów, skrzyni ładunkowych – obniżając jego masę przede wszystkim poprzez zmianę konstrukcji w oparciu o nowoczesne materiały konstrukcyjne. Producenci stali, aby sprostać wymaganiom przemysłu motoryzacyjnego oraz ciągłemu trendowi redukcji masy pojazdów są zmuszeni wytwarzać coraz to nowe materiały o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych [1-3]. Zastosowanie tych materiałów oprócz obniżenia masy pojazdu zapewniają znacznie lepszą funkcjonalność i niezawodność. Przy projektowania konstrukcji spawanych naczep stosuje się materiały konstrukcyjne o podwyższonej wytrzymałości oraz wysokiej odporności na zużycie ścierne. Do najczęściej stosowanych materiałów spełniających te wymagania zalicza się między innymi stal

S355J2+N, HARDOX 450® oraz Strenx 700MC®. Zastosowanie kilku typów stali o różnych właściwościach pozwala na lepsze dopasowanie wyrobu do warunków końcowych eksploatacji gotowego komponentu. Stosowanie złączy różnoimiennych wymaga bardziej precyzyjnej technologii spajania niż w przypadku złączy jednoimiennych. Wiąże się to niejednokrotnie z koniecznością zastosowania odpowiedniego materiału dodatkowego, który będzie cechował się wytrzymałością na rozciąganie podobną do materiału rodzimego owyższej wytrzymałości. [4-6]. Celem pracy była ocena jakościowa oraz analiza właściwości mechanicznych różnorodnych połączeń spawanych ze stali S355J2+N, HARDOX 450® oraz Strenx 700MC®.

2. Materiał do badań i metodyka badawcza

Materiałem badawczym były różnoimienne złącza spawane ze stali Strenx 700MC®, S355J2+N oraz HARDOX 450®. Złącza spawane wykonano za pomocą metody MAG (135) w pozycji PA z wykorzystaniem drutu w gatunku 4Si1 oraz Megafill 1100, jako materiału dodatkowego. Złącza te zostały wykonane zgodnie z konfiguracją przedstawioną w tabeli 1. Analiza składu chemicznego materiału rodzimego została wykonana za pomocą spektrometru iskrowego firmy SpectroLab. Skład chemiczny materiałów rodzimych oraz zastosowanego stopiwa przedstawiono w tabelach 2 ÷ 6. W celu określenia poprawności wykonanych złączy spawanych przeprowadzono badania nieniszczące: VT, PT, UT zgodnie z [7-9], a po uzyskaniu pozytywnych wyników badań nieniszczących wykonano badania niszczące: makroskopowe przy użyciu mikroskopu świetlnego Olympus SZ61 oraz badania właściwości mechanicznych:

- statyczną próbę rozciągania zgodnie z wytycznymi normy [10] stosując maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z100;
- technologiczną próbę zginania złączy doczołowych według normy [11] przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z100. W celu uniknięcia karbów powodujących koncentrację naprężeń, zeszlifowano lico oraz grań;
- pomiar twardości metodą Vickers'a przy użyciu twardościomierza Hardness Tester FV – 700 firmy FutureTech stosując obciążenie 98 N – HV10 [12].

Tabela 1. Konfiguracje wykonanych złączy spawanych

Oznaczenie Złącza	Różnoimienne złącze spawane
Z1	S355J2+N + S700MC (4Si1)
Z2	S355J2+N + HARDOX 450 (4Si1)
Z3	S700MC + HARDOX 450 (4Si1)
Z4	S700MC + HARDOX 450 (Megafil 1100)

Tabela 2. Skład chemiczny stali HARDOX 450, % masy

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	B
Badany materiał	0,19	0,22	1,04	0,009	0,001	0,40	0,08	0,035	0,001
Wymagany skład chemiczny	max. 0,21	max. 0,70	max. 1,60	max. 0,025	max. 0,010	max. 0,50	max. 0,25	max. 0,25	max. 0,004

Tabela 3. Skład chemiczny stali Strenx 700MC, % masy

	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	V	Al
Badany materiał	0,06	0,01	1,78	0,010	0,002	0,10	0,061	0,004	0,0001
Wymagany skład chemiczny	max. 0,12	max. 0,21	max. 2,10	max. 0,020	max. 0,010	max. 0,15	max. 0,09	max. 0,20	max. 0,015

Tabela 4. Skład chemiczny stali S355J2+N, % masy

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Cu
Badany materiał	0,15	0,015	1,43	0,01	0,002	0,02	0,02	0,02	0,01
Wymagany skład chemiczny	max. 0,20	max. 0,50	max. 1,50	max. 0,04	max. 0,04	max. 0,03	max. 0,03	max. 0,20	max. 0,3

Tabela 5. Skład chemiczny materiału dodatkowego – drutu 4Si1, % masy [dane producenta)]

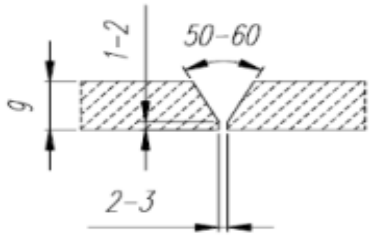
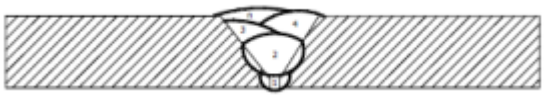
C	Si	Mn
0,067	0,972	1,637

Tabela 6. Skład chemiczny materiału dodatkowego – Megafil 1100, % masy [dane producenta]

C	Si	Mn
0,07	0,29	1,31

Do spawania zastosowano mieszankę trójskładnikową $Ar+CO_2+O_2$, (M24) zgodnie z wymaganiami normatywnymi [13], jako gaz osłonowy (natężenie przepływu około 12 - 15 l/min) i formujący (natężenie przepływu od 4 do 6 l/min). Jako materiał dodatkowy dla złączy Z1-Z3 zastosowano drut lity z gatunku 4Si1. Ze względu, że połączenie Hardox 450 i Strenx 700MC to połączenie trudnościeralnej stali ze stalą wysokowytrzymałą zastosowano drut Megafil 1100. Drut ten posiada wysokie właściwości wytrzymałościowe, dzięki czemu zapobiegnięto powstawaniu pęknięć w złączu Z4 na skutek naprężeń. W tabeli 7 przedstawiono parametry spawania badanych złączy, szczegóły przygotowania złączy do spawania oraz kolejność nakładania poszczególnych ściegów.

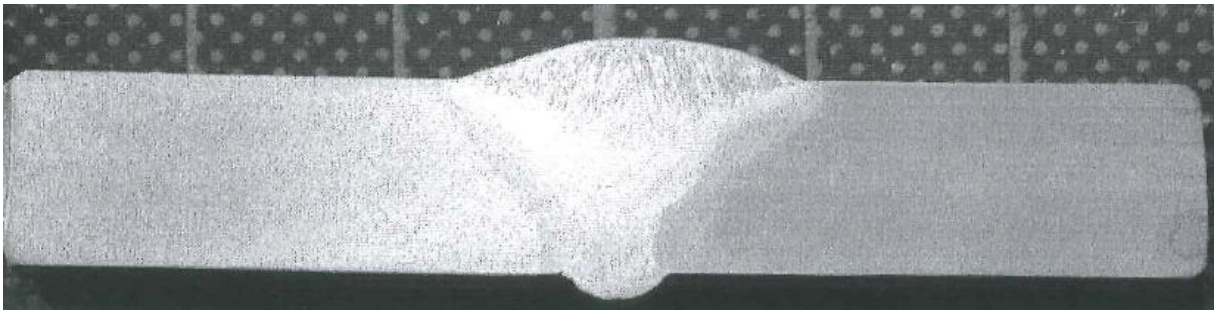
Tabela 7. Przygotowanie złączy do spawania i parametry spawania

Wstępna Instrukcja Technologiczna Spawania (pWPS) wg [14]							
Rodzaj złącza i spoiny: **doczołowe ze spoiną czołową**					Pozycja spawania: **podolna (PA)**		
Wymiar spoiny: **10 mm, g=10 mm**					Przygotowanie i czyszczenie materiału podstawowego: **szlifowanie**		
Szczegóły przygotowania złącza do spawania według [15]					**Kolejność spawania**		
							
Szczegóły dotyczące spawania							
Ścieg	**Metoda spawania**	**wymiar spoiwa, mm**	**natężenie prądu, A**	**napięcie łuku, V**	**rodzaj prądu/ biegunowość**	**prędkość przesuwu, cm/min**	**ilość wprowadzonego ciepła, kJ/mm**
1	135	Ø1.2	120÷140	20÷21	DC/+	40	0,29÷0,36
2	135	Ø1.2	160÷200	22÷24	DC/+	70	0,24÷0,33
3-n	135	Ø1.2	300÷310	29÷29,5	DC/+	60	0,70÷0,73
Oznaczenie gazu osłonoweg: - PN-EN ISO 14175- **M24**					Wolny wylot elektrody: **15 mm**		
Strumień objętości gazu: - osłonowego : **15 l/min** - osłony grani: ----------					Spawanie techniką zakosową: ----------		
Obróbka cieplna po spawaniu: ----------					Szczegóły wykonania ścegu graniowego: **spawanie jednostronne bez podkładki**		
Uwagi: **Poszczególne warstwy spoiny należy dokładnie oczyścić z żużla i odprysków przed ułożeniem kolejnego ściegu.**							

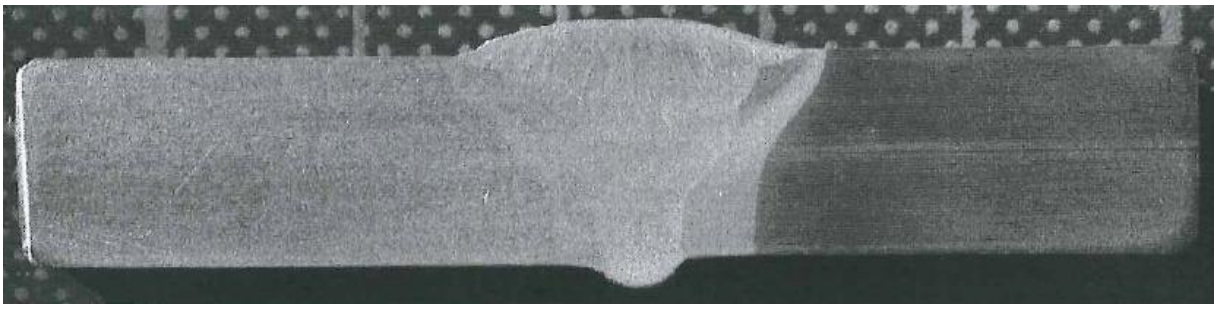
3. Wyniki badań

3.1. Badania makroskopowe

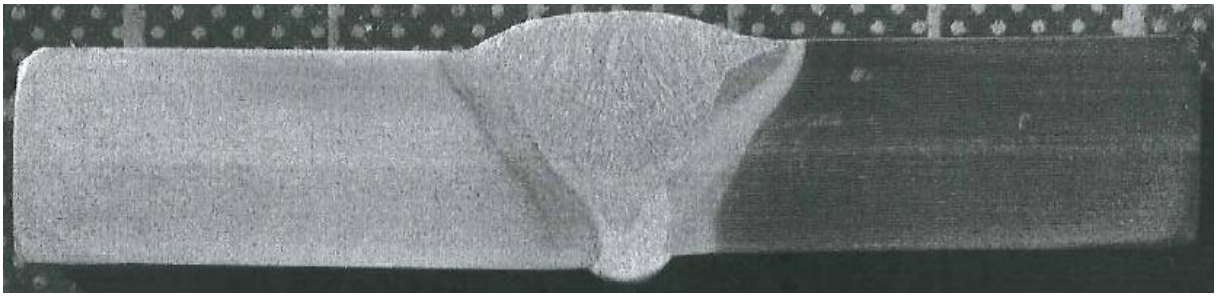
Makroskopowe obrazy badanych złączy spawanych przedstawiono na rysunkach 1 - 4. Obserwacje makroskopowe na przekroju badanych złączy wykazały ich prawidłową budowę i nie ujawniły żadnych niezgodności spawalniczych. Badane złącza spawane uzyskały poziom jakości „B” zgodnie z [16].



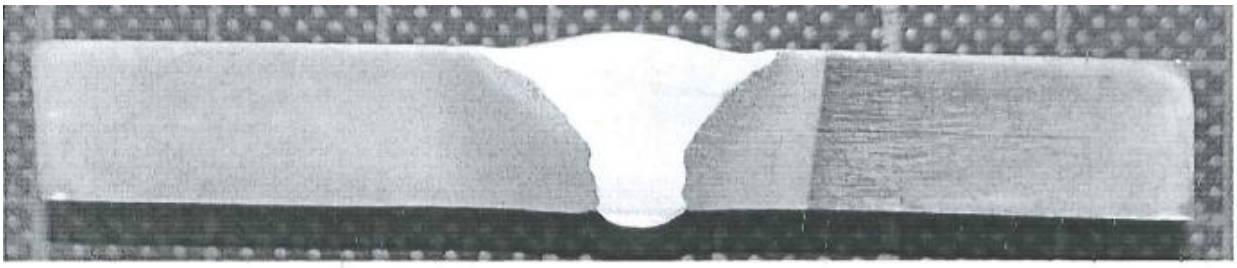
Rys. 1. Makroskopowy obraz złącza Z1



Rys. 2. Makroskopowy obraz złącza Z2



Rys. 3. Makroskopowy obraz złącza Z3



Rys. 4. Makroskopowy obraz złącza Z4

3.2. Właściwości mechaniczne złącza spawanego po eksploatacji

Statyczną próbę rozciągania badanych złączy spawanych przeprowadzono w celu określenia ich wytrzymałości na rozciąganie R_m – wyniki tych badań zaprezentowano w tabelach 8 – 11. Na rysunkach 5 - 8 przedstawiono próbki badanych złączy po zerwaniu. Natomiast na rysunku 9 zaprezentowano w sposób graficzny średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie dla poszczególnych złączy. W przypadku złącza Z1, Z2 i Z4 zerwanie próbki nastąpiło w materiale rodzimym od strony stali S355J2+N. Wynika to z niższej wartości R_m w stosunku do stali S700MC i Hardox 450. W przypadku złącza Z3 zerwanie próbki nastąpiło w spoinie, co zapewne wynikało z niższych właściwości wytrzymałościowych materiału dodatkowego w porównaniu ze spajanymi stalami. Uzyskane właściwości spoiny – R_m złącza Z3 spełniały minimalne wymagania dla materiału dodatkowego.

Rys. 5. Przykładowa próbka po wykonaniu statycznej próby rozciągania dla złącza Z1

Rys. 6. Przykładowa próbka po wykonaniu statycznej próby rozciągania dla złącza Z2

Rys. 7. Przykładowa próbka po wykonaniu statycznej próby rozciągania dla złącza Z3

Rys. 8. Przykładowa próbka po wykonaniu statycznej próby rozciągania dla złącza Z4

Tabela 8. Wytrzymałość na rozciąganie dla złącza Z1

L.p.	**Oznaczenie**	**Wymiary/przekrój próbki [mm]/[mm^2]**	**F_m [kN]**	**R_m [MPa]**	**Miejsce i charakter zerwania**
1.	Z1_1	10,0 x 25,3 / 253	134	529	MR S355J2+N, plastyczny
2.	Z1_2	10,0 x 25,5 / 255	136	533	MR S355J2+N, plastyczny
Wartość nominalna R_m dla badanego materiału: 470 ÷ 630 MPa dla S355J2+N oraz 750÷950 MPa dla S700MC					

Tabela 9. Wytrzymałość na rozciąganie dla złącza Z2

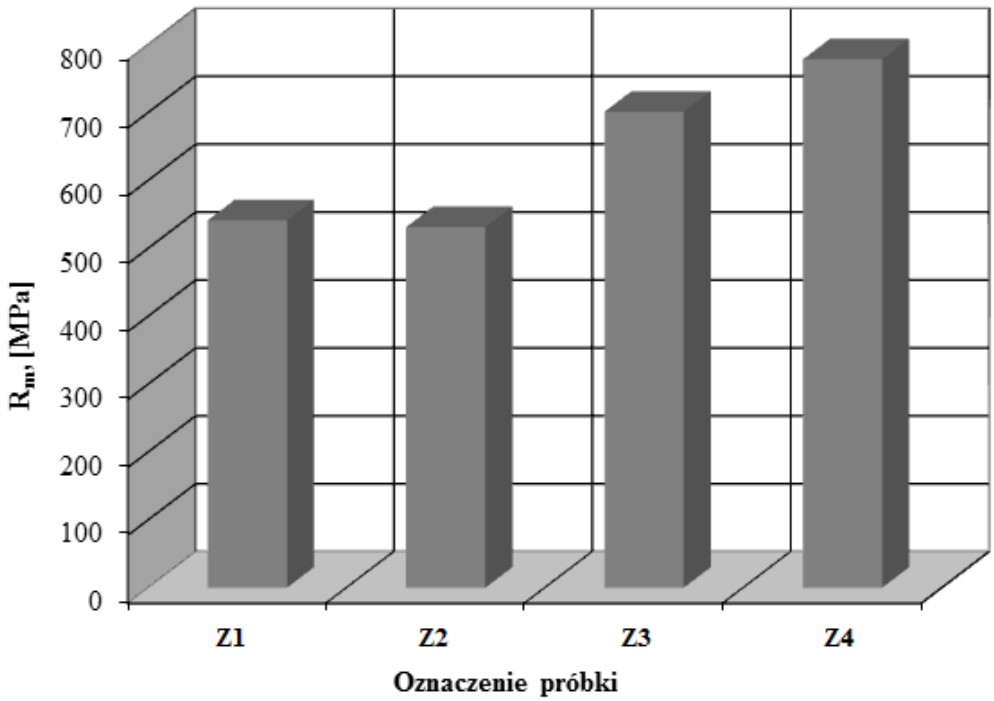
L.p.	**Oznaczenie**	**Wymiary/przekrój próbki [mm]/[mm^2]**	**F_m [kN]**	**R_m [MPa]**	**Miejsce i charakter zerwania**
1.	Z2_1	9,7 x 25,3 / 245,4	132	537	MR S355J2+N, plastyczny
2.	Z2_2	9,7 x 25,4 / 246,4	134	544	MR S355J2+N, plastyczny
Wartość nominalna R_m dla badanego materiału: 470 ÷ 630 MPa dla S355J2+N oraz 1200 MPa dla Hardox 450					

Tabela 10. Wytrzymałość na rozciąganie dla złącza Z3

L.p.	Oznaczenie	Wymiary/przekrój próbki [mm]/[mm^2]	F_m [kN]	R_m [MPa]	Miejsce i charakter zerwania
1.	Z3_1	9,8 x 25,0 / 245	170	693	Spoina, plastyczny
2.	Z3_2	9,7 x 25,3 / 245,4	174	709	Spoina, plastyczny
Wartość nominalna R_m dla badanego materiału: 750 ÷ 950 MPa dla S700MC oraz 1200 MPa dla Hardox 450					

Tabela 11. Wytrzymałość na rozciąganie dla złącza Z4

L.p.	Oznaczenie	Wymiary/przekrój próbki [mm]/[mm^2]	F_m [kN]	R_m [MPa]	Miejsce i charakter zerwania
1.	Z4_1	9,8 x 25,0 / 245	190	776	MR S700MC, plastyczny
2.	Z4_2	9,7 x 24,9 / 246,5	192	779	MR S700MC, plastyczny
Wartość nominalna R_m dla badanego materiału: 750 ÷ 950 MPa dla S700MC oraz 1200 MPa dla Hardox 450					



Rys. 9. Wartość średnia statycznej próby rozciągania badanych złączy spawanych

3.3. Wyniki próby zginania

Dla każdego złącza spawanego pobrano po 4 próbki, które poddano statycznej próbie zginania z rozciąganiem zarówno od strony lica, jak i od strony grani zgodnie z [11]. Kryterium próby zginania jest uzyskanie kąta gięcia 180°, bez wystąpienia rys oraz pęknięć na rozciąganych powierzchniach próbek. Uzyskane wyniki badań dotyczące próby zginania zostały przedstawione w tabelach 12 - 15. Przeprowadzona statyczna próba zginania wykazała, że analizowane złącza Z1, Z2 i Z4 spełniają kryterium akceptacji, tj. na zginanych złączach Z1, Z2, Z4 (rys. 10-12) nie zaobserwowano żadnych niezgodności zarówno od strony lica, jak od strony grani. Natomiast w przypadku złącza Z3 zaobserwowano rysy i pęknięcie od strony lica przekraczające 3 mm (rys. 13). Poglądowy obraz próbek po zginaniu przedstawiono na rys. 10 -13.

Tabela 12. Wyniki statycznej próby zginania na złącza Z1

L. p.	Oznaczenie próbki	Pozycja spawania	Wymiary próbek [mm]	Średnica trzpienia [mm]	Odległość rolek [mm]	Kąt gięcia [^{o}]	Miejsce i charakter pęknięcia
1.	Z1 FBB1	PA	10,0 x 21,5	40	68	180	Brak pęknięć
2.	Z1 FBB2	PA	10,0 x 21,2	40	68	180	Brak pęknięć
3.	Z1 FBB3	PA	10,0 x 21,4	40	68	180	Brak pęknięć
4.	Z1 FBB4	PA	10,0 x 20,9	40	68	180	Brak pęknięć

Tabela 13. Wyniki statycznej próby zginania na złącza Z2

L. p.	Oznaczenie próbki	Pozycja spawania	Wymiary próbek [mm]	Średnica trzpienia [mm]	Odległość rolek [mm]	Kąt gięcia [^{o}]	Miejsce i charakter pęknięcia
1.	Z2 FBB1	PA	9,9 x 21,0	40	68	180	Brak pęknięć
2.	Z2 FBB2	PA	9,9 x 20,9	40	68	180	Brak pęknięć
3.	Z2 FBB3	PA	9,9 x 20,6	40	68	180	Brak pęknięć
4.	Z2 FBB4	PA	9,9 x 21,2	40	68	180	Brak pęknięć

Tabela 14. Wyniki statycznej próby zginania na złącza Z3

L. p.	Oznaczenie próbki	Pozycja spawania	Wymiary próbek [mm]	Średnica trzpienia [mm]	Odległość rolek [mm]	Kąt gięcia [^{o}]	Miejsce i charakter pęknięcia
1.	Z3 FBB1	PA	9,9 x 21,0	40	68	180	Pęknięcie
2.	Z3 FBB2	PA	9,9 x 20,9	40	68	180	Pęknięcie
3.	Z3 FBB3	PA	9,9 x 20,6	40	68	180	Brak pęknięć
4.	Z3 FBB4	PA	9,9 x 21,2	40	68	180	Brak pęknięć

Tabela 15. Wyniki statycznej próby zginania na złącza Z4

L. p.	Oznaczenie próbki	Pozycja spawania	Wymiary próbek [mm]	Średnica trzpienia [mm]	Odległość rolek [mm]	Kąt gięcia [°]	Miejsce i charakter pęknięcia
1.	Z4 FBB1	PA	40,5 x 10,1	40	68	180	Brak pęknięć
2.	Z4 FBB2	PA	40,3 x 10,0	40	68	180	Brak pęknięć
3.	Z4 FBB3	PA	40,1 x 10,1	40	68	180	Brak pęknięć
4.	Z4 FBB4	PA	40,2 x 10,1	40	68	180	Brak pęknięć

Rys. 10. Wynik próby zginania dla złącza Z1: a) od strony lica, b) od strony grani

Rys. 11. Wynik próby zginania dla złącza Z2: a) od strony lica, b) od strony grani

Rys. 12. Wynik próby zginania dla złącza Z3: a) od strony lica, b) od strony grani

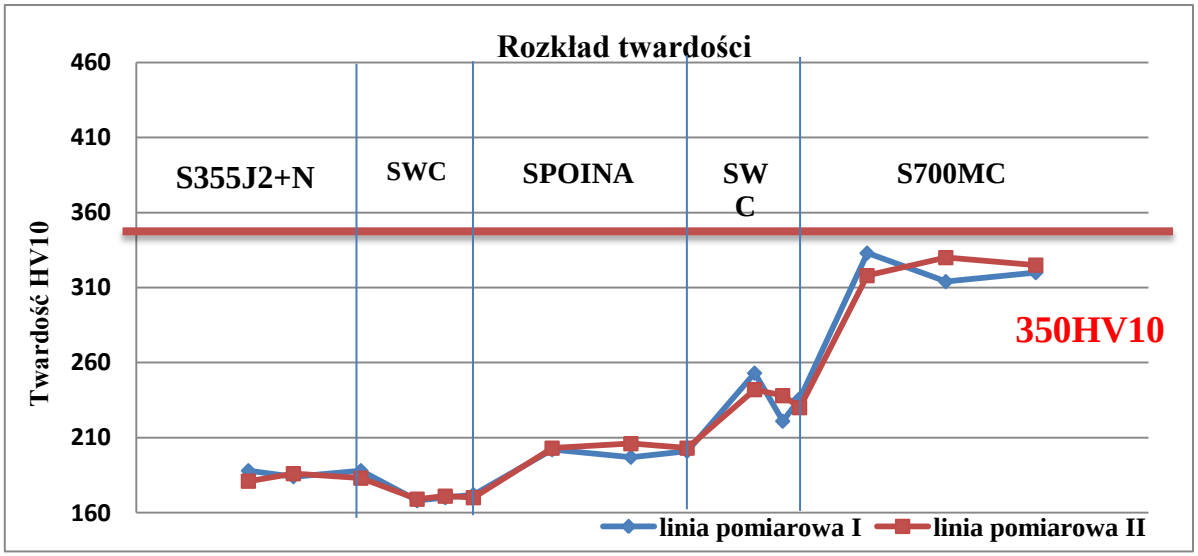
Rys. 13. Wynik próby zginania dla złącza Z4: a) od strony lica, b) od strony grani

3.4. Wyniki pomiaru twardości metodą Vickres'a

Uzyskane wyniki dla poszczególnych złączy spawanych zostały przedstawione na rysunkach 16 – 19 i w sposób graficzny na rys. 14 – 17. Twardość dla analizowanych złączy w zależności od miejsca pomiaru wynosiła: 168 ÷ 333HV10 dla złącza Z1, 168 ÷ 455HV10 dla złącza Z2, 192 ÷ 462HV10 dla złącza Z3 oraz 230 ÷ 460HV10 dla złącza Z4. Wartość twardości w obszarze strefy wpływu ciepła w żadnych z badanych złączy spawanych nie przekroczyła dopuszczalnej maksymalnej wartości 350HV [17].

Tabela 16. Wyniki pomiaru twardości w złączu Z1

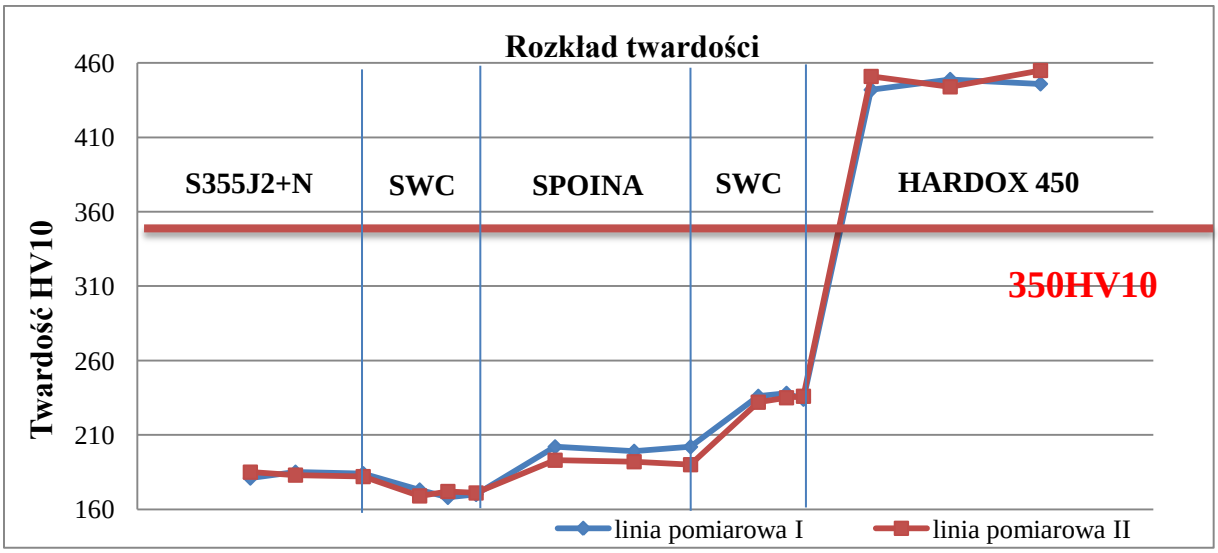
linia pom.	MR S355J2+N			SWC			SPOINA			SWC			MR S700MC		
I	188	184	188	168	170	172	202	197	201	253	221	236	333	314	320
II	181	186	183	169	171	170	203	206	203	242	238	230	318	330	325



Rys. 14. Rozkład twardości na przekroju złącza spawanego Z1

Tabela 17. Wyniki pomiaru twardości w złączu Z2

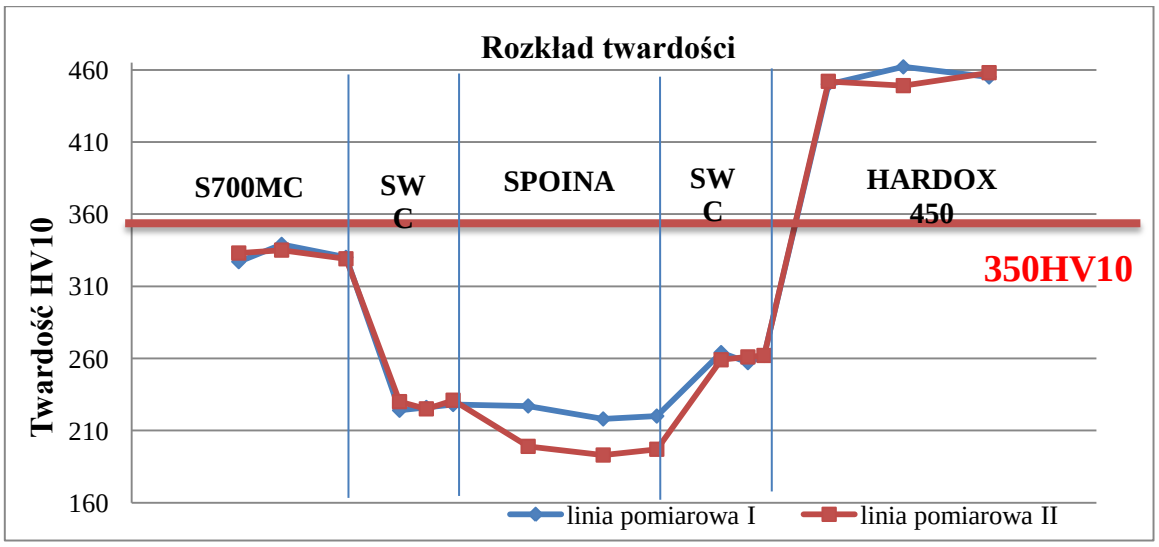
linia pom.	MR S355J2+N			SWC			SPOINA			SWC			MR S700MC		
I	181	185	184	173	168	170	202	199	202	236	238	234	442	449	446
II	185	183	182	169	172	171	193	192	190	232	235	236	451	444	455



Rys. 15. Rozkład twardości na przekroju złącza spawanego Z2

Tabela 18. Wyniki pomiaru twardości w złączu Z3

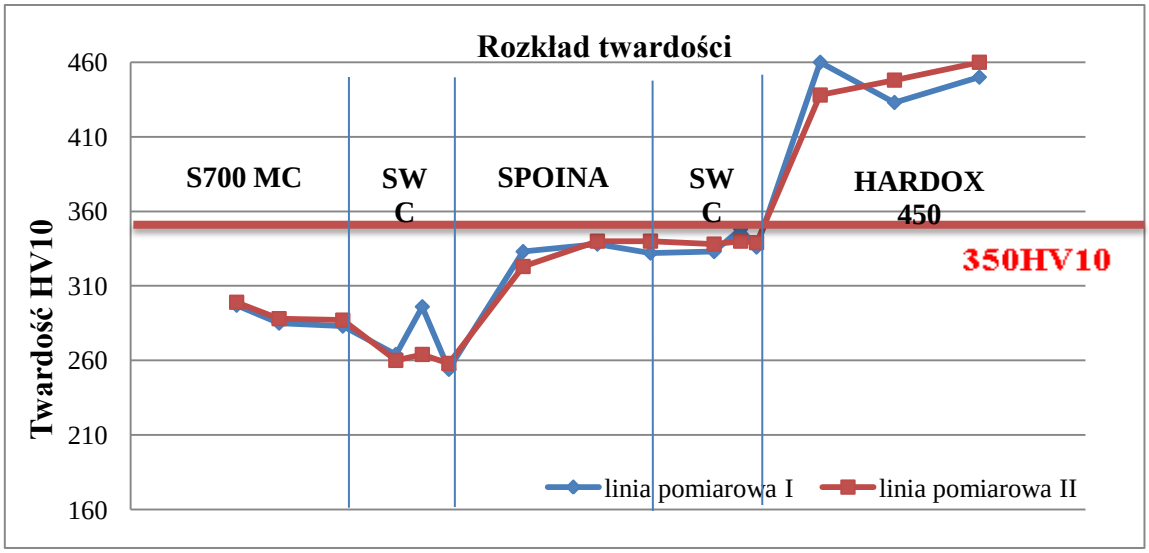
linia pom.	MR S355J2+N			SWC			SPOINA			SWC			MR HARDOX 450		
I	327	339	330	224	226	228	227	218	220	264	257	262	450	462	455
II	333	335	329	230	225	231	199	193	197	259	261	262	452	449	458



Rys. 16. Rozkład twardości na przekroju złącza spawanego Z3

Tabela 19. Wyniki pomiaru twardości w złączu Z4

linia pom.	MR S700MC			SWC			SPOINA			SWC			HARDOX 450		
I	297	285	283	264	296	254	333	338	332	333	348	336	464	433	450
II	299	288	287	260	264	258	323	340	340	338	340	339	438	448	460



Rys. 17. Rozkład twardości na przekroju złącza spawanego Z4

4. Podsumowanie

1. Analizowane złącza spawane charakteryzowały się prawidłową budową. Badania nieniszczące i obserwacje makroskopowe nie ujawniły żadnych niezgodności spawalniczych przekraczających poziom jakości „B". Świadczy to o odpowiednio dobranej metodzie i parametrach spawania.
2. Analiza składu chemicznego materiałów podstawowych oraz zastosowanych materiałów dodatkowych była zgodna z danymi podawanymi przez producenta stali.
3. Zerwanie próbki w trakcie statycznej próby rozciągania nastąpiło w materiale rodzimym- w przypadku złączy Z1, Z2 i Z4. Natomiast w przypadku złącza Z3 zerwanie próbki nastąpiło w spoinie, jednakże właściwości mechaniczne odpowiadały właściwościom zastosowanych materiałów dodatkowych.
4. Próba zginania złączy Z1, Z2 i Z4 dała pozytywny wynik. Natomiast w przypadku złącza Z3 zaobserwowano występowanie rys i pęknięć od strony lica, czego przyczyną było zastosowanie spoiwa o niskich właściwościach wytrzymałościowych w stosunku do materiału podstawowego.

5. Twardość badanych złączy spawanych nie przekroczyła dopuszczalnej maksymalnej wartości wynoszącej 350HV10, co potwierdza się właściwie dobranym napięciem i natężeniem prądu spawania.

5. Literatura

[1]. Mazur M., Ulewicz R.: Innovative materials in construction of semitrailers car, Zeszyty Naukowe, Quality. Production. Improvement, 1, 2014, pp. 45-54.

[2]. Ulewicz R., Mazur M., Bokůvka O.: Structure and mechanical properties of fine-grained steels, Transportation Engineering, 41/2, 2013, pp. 111-115.

[3]. Hardox – Das Verschleiβblech der vielen Möglichkeiten, Wydawnictwo SSAB Oxelösund, 2002, dostęp 02.11.2017.

[4]. Skowrońska B., Szulc J., Chmielewski T., Golański D.: Wybrane właściwości złączy spawanych stali S700MC wykonanych metodą hybrydową plazma+MAG, Przegląd Spawalnictwa, 10, 2017, s. 104-111.

[5]. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993, s. 22-40 oraz s. 97-131.

[6]. Habrat W, Oczoś K., Doskonalenie procesów obróbki ściernej. Mechanik, 8-9/2010, s.517-529

[7]. PN-EN ISO 17637 Badania nieniszczące złączy spawanych - Badania wizualne złączy spawanych

[8]. PN-EN ISO 3452-1 Badania nieniszczące -- Badania penetracyjne -- Część 1: Zasady ogólne

[9]. PN-EN ISO 17636-1 Badania nieniszczące spoin -- Badanie radiograficzne -- Część 1: Techniki promieniowania X i gamma z błoną

[10]. PN-EN ISO 4136 Badania niszczące złączy spawanych metali -- Próba rozciągania próbek poprzecznych

[11]. PN-EN ISO 5173 Badania niszczące spoin w materiałach metalowych -- Badanie na zginanie

[12]. PN-EN ISO 9015-1 Badania niszczące złączy spawanych metali -- Badanie twardości -- Część 1: Badanie twardości złączy spawanych łukowo

[13]. PN-EN ISO 14175 – Materiały dodatkowe do spawania – Gazy I mieszaniny gazów do spawania i procesów pokrewnych

[14]. PN-EN ISO 15609-1 Specyfikacja i kwalifikowanie technologii spawania metali -- Instrukcja technologiczna spawania -- Część 1: Spawanie łukowe

[15]. PN-EN ISO 9692-1 Spawanie i procesy pokrewne -- Rodzaje przygotowania złączy -- Część 1: Ręczne spawanie łukowe, spawanie łukowe elektrodą metalową w osłonie gazów, spawanie gazowe, spawanie metodą TIG i spawanie wiązką stali

[16]. PN-EN ISO 5817 Spawanie -- Złącza spawane ze stali, niklu, tytanu i ich stopów (z wyjątkiem spawanych wiązką) -- Poziomy jakości według niezgodności spawalniczych

[17]. PN-EN ISO 15614-11 Specyfikacja i kwalifikowanie technologii spawania metali -- Badanie technologii spawania -- Część 11: Spawanie wiązką elektronów i wiązką promieniowania laserowego

Nowoczesna żarowytrzymała 11% Cr stal dla energetyki Thor 115

Merda Agata [(1)]

[1]Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska
Agata Merda: agata.mer93@gmail.com

Streszczenie
Polityka dekarbonizacji przemysłu energetycznego prowadzona przez Unię Europejską i wynikające z niej coraz bardziej restrykcyjne przepisy w zakresie ochrony środowiska, wymagają zwiększenia sprawności cieplnej bloków energetycznych tj. temperatury i ciśnienia. Eksploatacja przy tzw. nadkrytycznych, czy też ultranadkrytycznych parametrach wymaga zastosowania w instalacjach materiałów konstrukcyjnych o wysokich właściwościach – żarowytrzymałości i żaroodporności. Dotychczas stosowane stale austenityczne ze względu na wysokie właściwości przeznaczone są do pracy w temperaturach powyżej 650˚C, natomiast stale o strukturze ferrytycznej / martenzytycznej poprzez niską odporność na korozję wysokotemperaturową oraz stabilność mikrostruktury wykorzystywane są do maksymalnej temperatury pracy wynoszącej 620˚C. Powstała w wyniku optymalizacji składu chemicznego stosowanej dotychczas stali T/P91 nowoczesna żarowytrzymała martenzytyczna stal Thor 115 przeznaczona do pracy w zakresie temperatur 600 - 650°C wypełnia powstałą lukę temperaturową i stanowi nową alternatywę w przypadku pracy przy parametrach ultranadkrytycznych. W pracy scharakteryzowano nowoczesną żarowytrzymałą stal martenzytyczną Thor 115. Zakres przeprowadzonej analizy obejmował przegląd literaturowy oraz badania własne.

Słowa kluczowe: żarowytrzymałość, stal martenzytyczna, wydzielenia, mikrostruktura

Modern heat resistant 11% Cr Thor 115 steel for power industry

Summary
The policy of decarbonising the energy industry pursued by the European Union and the resulting more and more restrictive environmental protection regulations require an increase in the thermal efficiency of power units, i.e. temperature and pressure. Operation at the so-called supercritical or ultra-supercritical parameters requires the use of structural materials with high properties in installations - heat resistance and heat resistance. The austenitic steels used so far, due to their high properties, are intended for operation at temperatures above 650˚C, while steels with ferritic / martensitic structure due to low resistance to high temperature corrosion and stability of the microstructure are used for a maximum operating temperature of 620˚C. Created as a result of optimization of the chemical composition of the T / P91 steel used so far, modern creep resistant martensitic Thor 115 steel designed for operation in the temperature range of 600 - 650° C fills the resulting temperature gap and is a new alternative when working with ultra-supercritical parameters. The work characterizes modern Thor 115 heat-resistant martensitic steel. The scope of the analysis included a literature review and own research.

Keywords: heat reistant, martensitic steel, precipitates, microstructure

1. Wprowadzenie

Polityka dekarbonizacji przemysłu energetycznego prowadzona przez Unię Europejską oraz coraz bardziej restrykcyjne przepisy w zakresie ochrony środowiska, wymuszają zwiększenie efektywności elektrowni, a co a tym idzie podwyższenie sprawności cieplnej bloków energetycznych. Wydajność w konwencjonalnych elektrowniach opalanych paliwem stałym tj. węglem kamiennym i brunatnym silnie zależy od parametrów pary wodnej tj. temperatury i ciśnienia. Celem wyznaczonym przez kraje wysoko uprzemysłowione jest

osiągnięcie sprawności elektrowni konwencjonalnych na poziomie około 50% netto. Uzyskanie wymaganych parametrów elektrowni jest możliwe poprzez:

- udoskonalenie parametrów termodynamicznych obiegu parowo-wodnego;
- polepszenie wewnętrznej sprawności turbiny;
- zaprojektowanie nowych materiałów spełniających wysokie wymagania właściwości użytkowych.

Opracowanie i wdrożenie do przemysłu energetycznego nowoczesnych nowych żarowytrzymałych i żaroodpornych materiałów konstrukcyjnych, które sprostałyby coraz wyższym wymaganiom, takim jak:

- wysoka czasowa wytrzymałość na pełzanie;
- wysoka odporność na utlenianie w parze wodnej i korozję wysokotemperaturową;
- długotrwała stabilność mikrostruktury i właściwości mechanicznych w temperaturze przewidywanej pracy,

wymaga wielu czaso- i pracochłonnych badań. Obecnie w energetyce do modernizacji, w remontach oraz do budowy bloków energetycznych stosuje się oprócz tzw. stali konwencjonalnych następujące grupy stali i stopów:

- wysochromowe stale martenzytyczne z grupy 9÷12% Cr z dodatkami i mikrododatkami,
- niskostopowe stale o strukturze bainitycznej,
- stale o strukturze austenitycznej z grupy Cr-Ni,
- stopy i nadstopy na bazie niklu [1 – 5].

Stale o strukturze ferrytycznej / martenzytycznej typu 9 – 12% Cr przeznaczone są przy maksymalnej temperaturze pracy wynoszącej 620˚C. Dotychczasowe doświadczenia stosowania stali martenzytycznych typu 9% Cr na elementy kotłów grzewczych (np. stale P/T91, P92), wskazują, że głównym mechanizmem degradacji mikrostruktury tych stali są procesy koagulacji węglików $M_{23}C_6$ oraz wydzielanie się i wzrost fazy Lavesa na granicach podziarn/listew. Jako pierwsze w mikrostrukturze tych stali powstają wydzielenia węglików $M_{23}C_6$, które stabilizują podziarnową mikrostrukturę martenzytyczną. Jednak z powodu ich niskiej stabilności termodynamicznej w trakcie starzenia/eksploatacji dochodzi do ich wzrostu, co skutkuje tworzeniem się po granicach ziaren tzw. ciągłej siatki wydzieleń. Proces ten przyczynia się obniżenia zawartości chromu w pobliżu granic ziaren i prowadzi do wzrostu skłonności do korozji międzykrystalicznej stali martenzytycznych. Wydzielanie się i szybki wzrost cząstek fazy Lavesa na granicach prowadzi do zmniejszenia odporności na

pękanie i wzrostu kruchości. Jednakże wysoki udział powierzchniowy tej fazy na granicach poprzez hamowanie poślizgu dyslokacji wpływa na wzrost odporności na pełzanie. W celu zapobiegania negatywnemu działaniu węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy Lavesa zmodyfikowano skład chemiczny dotychczas stosowanych stali. Wprowadzenie do składu chemicznego mikrododatku boru prowadzi do zastąpienia w węglikach $M_{23}C_6$ części atomów węgla atomami boru. Powoduje to wydzielanie węglikoborków $M_{23}(C, B)_6$, które w porównaniu do węglika $M_{23}C_6$ charakteryzują się wyższą stabilnością termodynamiczną. Skutkuje to zmniejszeniem tendencji do poślizgu ziaren, co w efekcie zmniejsza skłonność stali do pękania międzykrystalicznego podczas pełzania. Mikrododatek tego pierwiastka podobnie wpływa na trwałość fazy Lavesa podczas eksploatacji. Temperaturowa bariera zastosowań stali martenzytycznych w blokach energetycznych wymusiła wprowadzenie do energetyki nowoczesnych żarowytrzymałych stali austenitycznych. Stale austenityczne mimo wyższej od stali ferrytycznych żaroodporności i żarowytrzymałości charakteryzują się niekorzystnymi właściwościami fizycznymi oraz skłonnością do korozji międzykrystalicznej i naprężeniowej. Stąd też dąży się w wielu ośrodkach badawczych do opracowania nowoczesnych stali ferrytycznych / martenzytycznych zdolnych do pracy w zakresie temperatury 620 – 650 ˚C. Głównym celem prowadzonych badań nad nowoczesnymi stalami żarowytrzymałymi jest analiza oraz ocena degradacji ich mikrostruktury i właściwości mechanicznych. Uzyskane wyniki pozwalają na tworzenie charakterystyk materiałowych tych stopów, ujmujących zmiany w mikrostrukturze (klasa struktury) z oceną stopnia jej wyczerpania [x5]. Prowadzone w tym zakresie badania skutkują obniżeniem awaryjności i zwiększeniem czasu bezpiecznej eksploatacji, co przekłada się na wzrost dyspozycyjności eksploatowanych bloków energetycznych [6 – 9]. Jednym z nowo opracowanych żarowytrzymałych materiałów konstrukcyjnych mającym spełnić powyższe oczekiwania jest żarowytrzymała stal martenzytyczna zawierająca ok. 11% chromu, oznaczona, jako Thor 115 (Tenaris High Oxidation Resistance steel). W prezentowanej publikacji na podstawie wstępnych badań własnych oraz analizy dostępnej literatury przedstawiono charakterystykę tej stali.

2. Skład chemiczny

Stal Thor 115 została opracowana w wyniku modyfikacji składu chemicznego martenzytycznej stali X10CrMoVNb91 (T/P91). Wymagany skład chemiczny stali Thor 115 oraz stali T/P91 przedstawiono w tabeli 1. Chrom w żarowytrzymałych stalach martenzytycznych jest podstawowym pierwiastkiem stopowym silnie wpływającym na jej właściwości użytkowe. Chrom jest pierwiastkiem ferrytotwórczym i węglikotwórczym, który w stalach dla energetyki poprzez umocnienie roztworowe oddziałuje na przyrost właściwości

wytrzymałościowych, ale przede wszystkim pozytywnie oddziałuje na uzyskanie wysokiej żaroodporności i wysokotemperaturowej odporności korozyjnej. Molibden, podobnie jak chrom, jest także pierwiastkiem ferrytotwórczym i węglikotwórczym, który silnie umacnia roztworowo osnowę, podwyższając temperaturę rekrystalizacji zwiększa stabilność roztworu stałego podczas długotrwałej eksploatacji w podwyższonej temperaturze. Niob z kolei w tych stalach tworzy z węglem lub / i azotem stabilne węgliki i węglikoazotki typu NbX (X=C, N) wpływających na umocnienie wydzieleniowe tej grupy stali. W porównaniu do stali T/P91 nowoczesna stal Thor115 charakteryzuje się obniżoną zawartością molibdenu i niobu (tabela 1), co ma zapewnić w czasie eksploatacji spowolnienie procesów wydzielania się niepożądanych faz wtórnych, takich jak: międzymetaliczna faza Lavesa oraz faza Z [10 – 14].

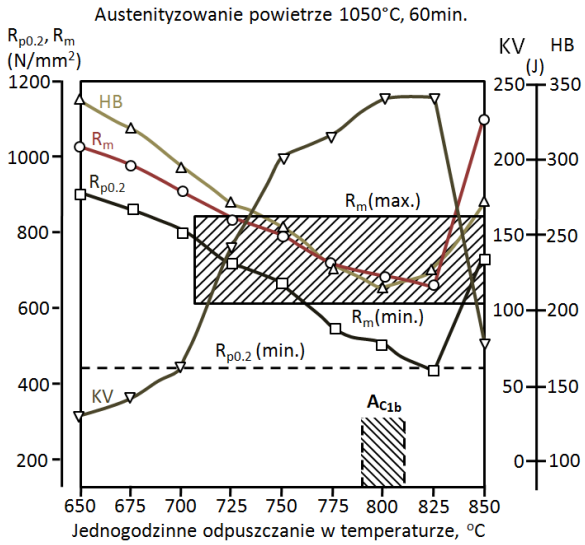
Tabela 1. Skład chemiczny stali Thor 115 i T/P91, % masy [21]

	Zawartość pierwiastka, % masy											
	C	Si	Mn	P max	S max	Cr	Mo	V	Nb	Ni	N	Al
Thor 115	0,07 ÷ 0,14	0,15 ÷ 0,45	0,20 ÷ 0,50	0,020	0,005	10,00 ÷ 11,50	0,40 ÷ 0,60	0,18 ÷ 0,25	0,02 ÷ 0,06	≤0,20	0,02 ÷ 0,07	≤0,02
T/P91	0,08 ÷ 0,12	0,20 ÷ 0,50	0,30 ÷ 0,60	0,020	0,005	8,00 ÷ 9,50	0,85 ÷ 1,05	0,18 ÷ 0,25	0,06 ÷ 0,10	≤0,40	0,03 ÷ 0,07	≤0,02

2.1. Obróbka cieplna

Obróbka cieplna stali martenzytycznych typu 9 – 12% Cr przebiega dwuetapowo i polega na ulepszaniu cieplnym tych materiałów tj. hartowaniu w powietrzu (stąd często nazywane jest normalizowaniem) lub w oleju z temperatury austenityzowania wyższej od 1000°C oraz następnym wysokim odpuszczaniu w temperaturze powyżej 700°C. Austenityzowanie stali martenzytycznych w temperaturze powyżej 1000°C ma na celu rozpuszczenie w roztworze stałym większości wydzieleń typu $M_{23}C_6$ i MX celem nasycenia osnowy pierwiastkami stopowymi celem uzyskania wymaganej hartowności. Wysoka zawartość w osnowie chromu, jak i innych dodatków stopowych takich jak: molibden, wanad czy też niob zapewnia stalom martenzytycznym wysoką hartowność. Przyjmuje się, że stale te mogą być hartowane na powietrzu do grubości ścianki wynoszącej 50 mm. Odpuszczanie uprzednio zahartowanej stali ma na celu obniżenie właściwości wytrzymałościowych i podwyższenie właściwości plastycznych i ciągliwości stali oraz uzyskanie względnie stabilnej mikrostruktury. Szeroki zakres temperatury odpuszczania stali martenzytycznych typu 9-12%Cr pozwala na uzyskanie satysfakcjonujących dla odbiorcy właściwości użytkowych [15 - 16]. Wpływ temperatury odpuszczania na właściwości stali T/P91

przestawiono na rys. 1, natomiast w tabeli 2 zestawiono parametry obróbki cieplnej stali T/P91 i Thor 115.



Rys.1. Wpływ temperatury odpuszczania na właściwości mechaniczne stali T/P91 [17]

Tabela 2 Parametry obróbki cieplnej Thor 115 i T/P91 [19, 21]

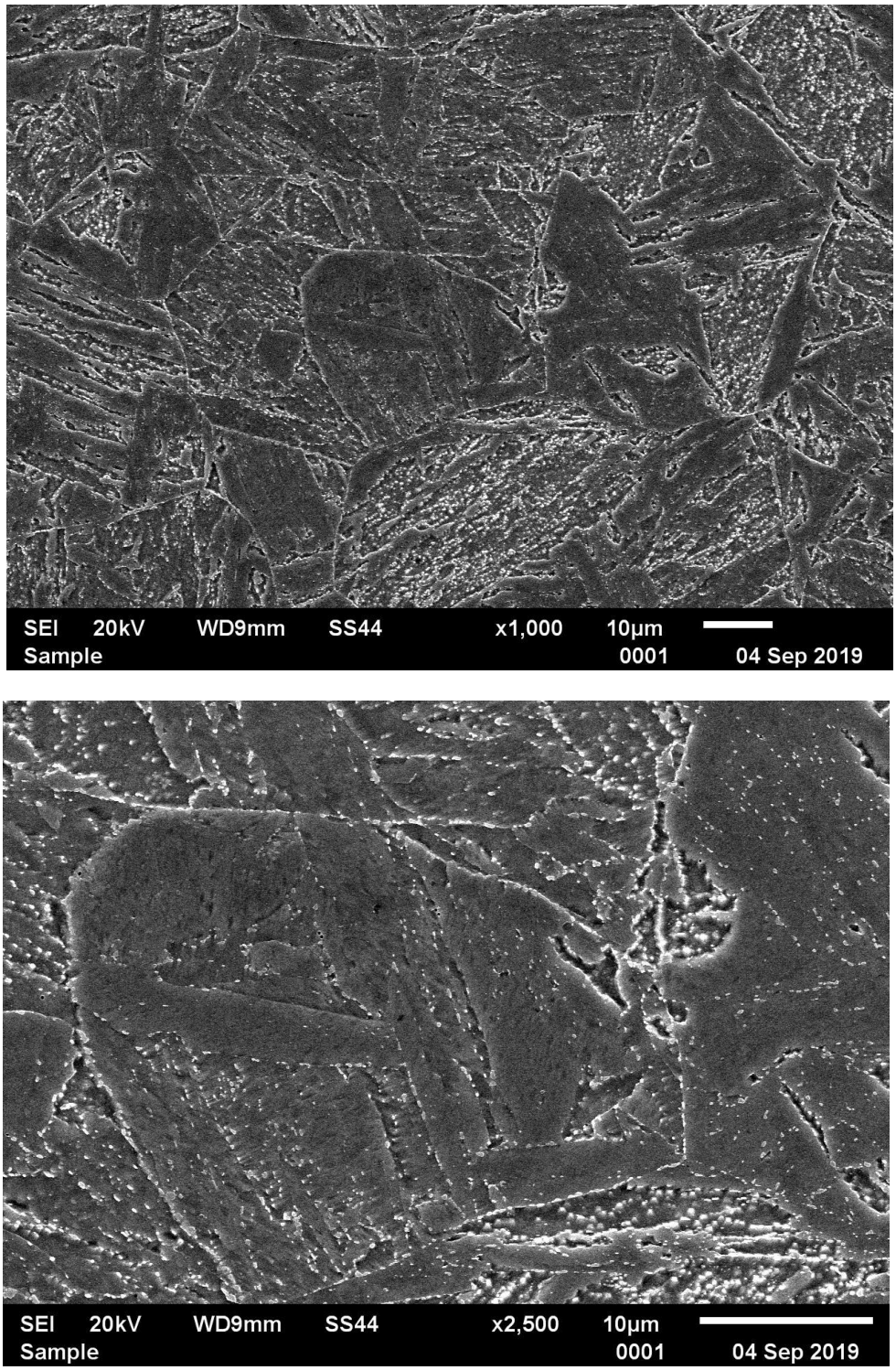
Obróbka cieplna	**Gatunek**	**Austenityzowanie**		**Odpuszczanie**	
		Temperatura °C	**Ośrodek chłodzący**	**Temperatura °C**	**Ośrodek chłodzący**
+NT*	Thor115	1060÷1100	powietrze	750÷790	powietrze
	T/P91	1040÷1090	powietrze	730÷790	powietrze

*normalizowanie i odpuszczanie

2.2. Mikrostruktura stali Thor 115

Po obróbce cieplnej – ulepszaniu cieplnym stal Thor 115 charakteryzuje się mikrostrukturą typową dla tej grupy materiałów. Mikrostrukturę stali Thor 115 w stanie dostawy przedstawiono na rys. 2. Stal Thor 115 posiada mikrostrukturę wysokoodpuszczonego martenzytu z licznymi cząstkami o zróżnicowanej morfologii (rys. 1). W stanie dostawy w stalach martenzytycznych obserwuje się dwa rodzaje wydzieleń, tj. węgliki bogate w chrom typu $M_{23}C_6$ i węgliki, węglikoazotki, azotki bogate w niob lub/i wanad typu MX (NbX, VX, V-wings). Węgliki (węglikoborki) bogate w chrom typu $M_{23}C_6$ obserwuje się na granicach ziaren byłego austenitu i graniach listew martenzytu, natomiast cząstki bogate w wanad/niob typu MX wydzielone są wewnątrz listew martenzytu, część z nich na dyslokacjach. Węgliki $M_{23}C_6$ w stalach martenzytycznych wydzielone na granicach stabilizują podziarnową mikrostrukturę, przyczyniają się do spowolnienia procesów mięknienia osnowy. Cząstki typu MX wydzielone się wewnątrz ziaren i podziaren kotwiczą

i utrudniają ruch dyslokacji zapewniając tym samym stali wysoką wytrzymałość na pełzanie podczas długotrwałej [20 - 25].



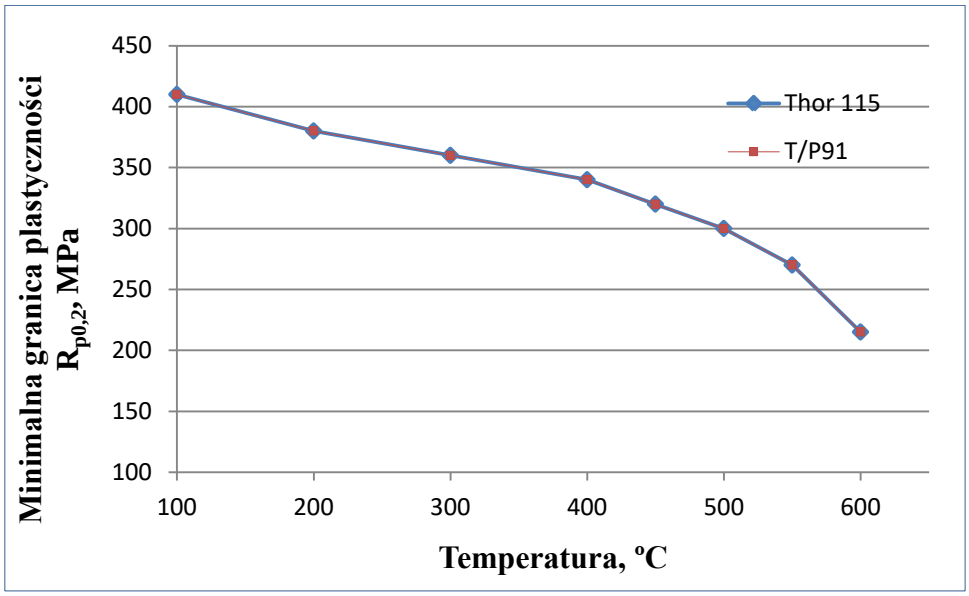
Rys. 2. Mikrostruktura stali Thor 115 w stanie dostawy, SEM

2.3. Analiza właściwości mechanicznych

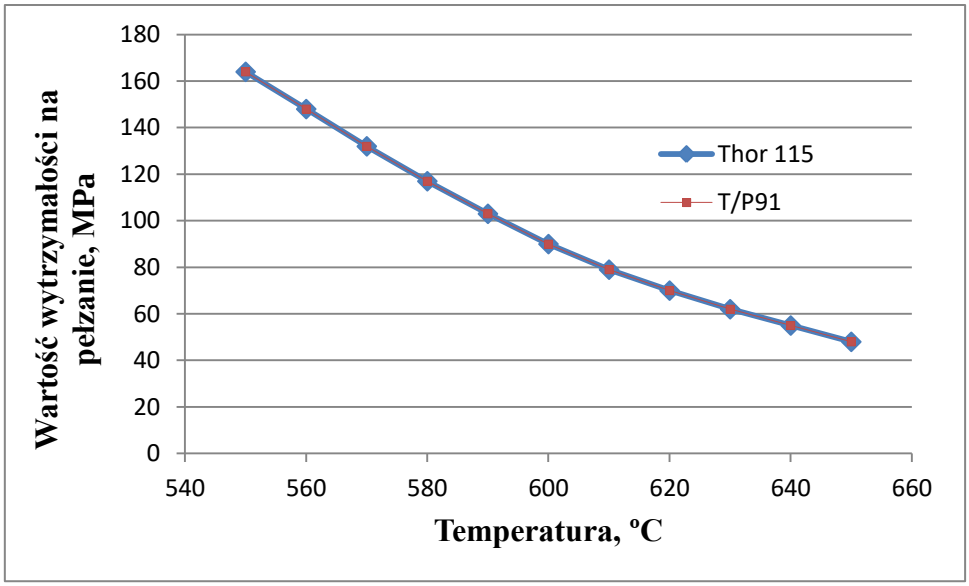
Minimalne właściwości mechaniczne w temperaturze pokojowej stali Thor 115 oraz T/P91 przedstawiono w tabeli 2. Właściwości wytrzymałościowe i plastyczne stali Thor 115 i T/P91 są porównywalne, co wskazuje na zbliżony wpływ ulepszania cieplnego na mikrostrukturę tych materiałów. Stal Thor 115 charakteryzuje się natomiast wyższą wymaganą wartością energii łamania, co wynikać może z wyższych wymagań stawianym elementom wykonanym z tego materiału, ale również z wyższej minimalnej temperatury odpuszczania. Również wartość granicy plastyczności określona w temperaturze podwyższonej dla tych stali wykazuje podobny przebieg zmian z temperaturą badania (rys. 3). Pewne zastrzeżenia budzi natomiast podstawowy parametr dla tej grupy materiałów, tzn. wytrzymałość na pełzanie, która dla stali Thor 115 (rys. 4) została wyznaczony dla 100 000 godzin w danej temperaturze poprzez ekstrapolację.

Tabela 2. Właściwości mechaniczne Thor 115 i T/P91 [19, 21]

Gatunek	$R_{p0,2}$ [MPa] min	Rm [MPa]	A [%] min		Praca łamania KV_2 [J] min	
			Wzdłużne	Poprzeczne	Wzdłużne	Poprzeczne
Thor 115	450	620÷850	19	17	68	41
T/P91	450	630÷830	19	17	40	27



Rys. 3 Zmiana wymaganej minimalnej granicy plastyczności $R_{p0,2}$ dla stali Thor 115 i T/P91 [19, 21]



Rys.4. Wymagana wartość wytrzymałości na pełzanie dla stali Thor 115 i T/P91 [19, 21]

3. Podsumowanie

Jednym z najnowszych rozwiązań materiałowych do zastosowań w przemyśle energetycznym na elementy maszyn i urządzeń pracujących przy parametrach nad - czy ultranadkrytycznych jest nowoczesna żarowytrzymała stal martenzytyczna Thor 115. Odpowiednio zoptymalizowany skład chemiczny tej stali w porównaniu do powszechnie stosowanej stali T/P91 zapewnia lepszą odporność na utlenianie i korozję wysokotemperaturową. Mikrostruktura stali Thor 115 uzyskana poprzez ulepszanie cieplne jest zbliżona do stali typu 9-12% Cr i ma zapewnić wysoką stabilność mikrostruktury w czasie długotrwałej eksploatacji. Właściwości mechaniczne stali Thor 115 są porównywalne do właściwości stali T/P91. Wątpliwości może w przypadku tej stali budzić jedynie wytrzymałość na pełzanie tej stali. Kilkukrotnie w poprzednich latach w przypadku wprowadzania nowoczesnej stali do energetyki mieliśmy do czynienia z podawaniem przez producenta zawyżonych danych dotyczących wytrzymałości na pełzanie. Prowadzone w KIM PCz w tym zakresie badania materiałowe zweryfikują przydatność tej stali do zastosowań w energetyce.

4. Literatura

[1] Dobrzański J., Fudali S., Hernas A., 2015. Pasternak J., Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.

[2] Golański G., 2017. Żarowytrzymałe stale austenityczne, WIPiTM, Częstochowa.

[3] Stachura S., Gwoździk M., Stradomski Z., 2010. Charakterystyka stali nowej generacji dla bloków energetycznych, Energetyka 2: 94 - 102.

[4] A. Merda A., Golański G., Zieliński A., 2018. Nowe żarowytrzymałe stopy o strukturze austenitycznej dla energetyki zawodowej, Energetyka 3: 142-146.

[5] Dobrzański J. 2011. Nowej generacji martenzytyczne stale 9-12% Cr do pracy w warunkach pełzania na elementy krytyczne części ciśnieniowej kotłów energetycznych o nadkrytycznych parametrach pracy, Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 4: 1-13.

[6] Zieliński A., 2016. Trwałość eksploatacyjna żarowytrzymałych stali o osnowie ferrytycznej w warunkach długotrwałego oddziaływania temperatury. Instytut Metalurgii Żelaza, Monografia.

[7] Dobrzański J., Zieliński A., Pasternak J., Hernas A., 2010. Doświadczenia z zastosowania nowych stali do wytwarzania elementów kotłów na parametry nadkrytyczne, Prace IMŻ 1:. 51-60.

[8] Brózda J., 2004. Stale żarowytrzymałe nowej generacji, ich spawalność i własności złączy spawanych. Część I. Cel stosowania stali żarowytrzymałych nowej generacji, ich charakterystyka i wynikające korzyści, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa 1: 41-49.

[9] Dobrzański J., Pasternak J., 2009. Krajowe doświadczenia w zakresie możliwości zastosowania wysokochromowych stali martenzytycznych na elementy krytyczne kotłów o parametrach nadkrytycznych, Prace IMiUE Politechniki Śląskiej: 153-186.

[10] Hernas A., 1999. Żarowytrzymałość stali i stopów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.

[11] Zieliński A., Dobrzański J., Purzyńska H., Golański G., 2016. Changes in properties and microstructure of high-chromium 9-12%Cr steels due to long-term exposure at elevated temperature, Arch. Metall. Mater. 61: 957–964.

[12] Zielinski A., Golanski G., Sroka M., 2016. Assessment of microstructure stability and mechanical properties of X10CrWMoVNb9-2 (P92) steel after long-term thermal ageing for high-temperature applications, Kovove Mater. 54: 61–70.

[13] Golanski G., Zielinska-Lipiec A., Zielinski A., Sroka M., 2017. Effect of Long-Term Service on Microstructure and Mechanical Properties of Martensitic 9% Cr Steel, Journal of Materials Engineering and Performance.

[14] Golański G., Jasak J., Zieliński A., Kolan C., Urzynicok M., Wieczorek P., 2017. Quantitative analysis of stability of 9%Cr steel microstructure after long-term ageing, Arch. Metall. Mater. 62: 273-281.

[15] Ennis P. J., Zielińska-Lipiec A., Czyrska-Filemonowicz A., 2000. Influence of heat treatments on microstructure parameters and mechanical properties of P92 steel, Mater. Sc. Techn. 16): 1226-1232.

[16] Pandey C., Mahapatr M. M.a, Kumar P., 2018. Effect of post weld heat treatments on fracture frontier and type IV cracking nature of the crept P91 welded sample, Materials Science and Engineering: A 731: 249-265.

[17] Zielińska-Lipiec A. 2005. Analiza stabilności mikrostruktury modyfikowanych stali martenzytycznych 9%Cr w procesie wyżarzania i pełzania, Wyd. AGH.

[18] Ortolani M, D'Incau M, Ciancio R, Scardi P. 2017. Microstructural evolution of Thor115 creep-strength enhanced ferritic steel, Metallurgical and Materials Transactions A 48A: 6111 – 6117.

[19] VdTÜV-Werkstoffblatt - Heat-Resisting Steel THORTM 115 Seamless tube, 2018.

[20] Urzynicok M., Kwieciński K., 2019. Fabrication experience of new high oxidation material – THORTM 115, Joint EPRI – 123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials: 60-70.

[21] Dobrzański J., Zieliński A., Pasternak J., Hernas A., 2010. Doświadczenia z zastosowania nowych stali do wytwarzania elementów kotłów na parametry nadkrytyczne, Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 1: 51 - 61.

[22] Xu Y., Nie Y., Wang M., Li W., Jin X.. 2017. The effect of microstructure evolution on the mechanical properties of martensite ferritic steel during long-term aging, Acta Materialia, 131: 110-122.

[23] Zeman M., Blacha S., 2014. Spawalne martenzytyczne stale żarowytrzymałe nowej generacji, Przeglad Spawalnictwa 4: 51 – 61.

[24] Golański G., Merda A., Klimaszewska K., 2019. Microstructural Aspects of Long-Term Ageing of Martensitic 9% Cr Steel with and Without Boron Addition, Journal of Metallic Materials 71: 27-33.

[25] Merda A., Klimaszewska K., Sroka M., Wieczorek P., Golański G., 2018. Analysis of the Microstructure and Properties of T92 Steel after Long-Term Service, Archives of Materials Science and Engineering 93: 5 – 11.

Porównanie nawierzchni tramwajowych stosowanych w Polsce

Rochel Maciej [(1)]

[1] Katedra Dróg, Kolei i Inżynierii Ruchu, Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Krakowska
Maciej Rochel: maciek.rochel@gmail.com

Streszczenie
W artykule przedstawiono nawierzchnie tramwajowe, które są obecnie stosowane na polskich sieciach tramwajowych. Omówiono podział nawierzchni pod względem funkcjonalnym i strukturalnym. Następnie opisano, z czego składają się poszczególne typy nawierzchni tramwajowych. Przygotowano również porównanie zalet i wad poszczególnych nawierzchni tramwajowych.

Słowa kluczowe: tramwaj, torowisko, nawierzchnia.

Comparison of tram track surfaces in Poland

Summary
This paper presents tram track surfaces that are currently used on Polish tram networks. The functional and structural division of the tram track surfaces was discussed. Then, it describes what the different types of tram surfaces consist of. A comparison of the pros and cons of tram surfaces was also prepared.

Keywords: tram, tram track, surface.

1. Introduction

The tram track is an essential element of the tram infrastructure. In addition to the tram track, infrastructure elements also include tram stops, overhead contact line, turnouts, signaling and lighting. The basic requirements to be met by a tram track are above all durability, reliability and comfort of use (Oleksiewicz, 2006). In addition, the track should be cheap to build and maintain. The tram rolling stock is the most important comfort criterion for passengers in tramway transport. It should not be forgotten that the tracks on which the trams run are crucial in the aspect of noise and vibrations inside and outside the passing tram. In addition, tram tracks are located in the city centers, which means that they must allow other vehicles to move around besides trams.

The most common type of tram track surface in Poland is ballast track, where steel rails are supported on sleepers, which are themselves laid on crushed stone ballast. This type of track is the cheapest in construction, but it looks unsightly and requires frequent maintenance. In turn, ballastless tracks that are filled with grass or sedum (the so-called "green track") are the most expensive to build and difficult to maintain, but they are durable and look very aesthetically pleasing (Rochel, 2019). In Poland, the percentage of such tracks is only 5% of the entire tram network in the country. The main advantage of such a green tramway track

surface is the reduction of noise from a passing tram and an increase in the biologically active part of the city (Urbanowicz 2017).

Fig. 1. and 2. Ballast tram track and green track surface (skyscrapercity.com)

2. Division of tram tracks

Tram tracks can be classified in structural and functional terms.

- Structural division – It assumes distinguishing the track in terms of materials used for its construction:
    - Ballast track - Steel rails supported on sleepers, which are themselves laid on crushed stone ballast. The sleepers can be made of prestressed concrete or wood. The ballast can be supplemented to the rail head or to cover the sleeper. Ballast is primarily used to stabilize the track. First, it absorbs the pressure of the sleeper, spreading it over the entire surface. This action prevents permanent deformation of the track under the pressure of passing trams. In addition, it facilitates drainage of water from the track so that it retains the lowest possible humidity. In addition, it prevents shifting of sleepers, keeping them in place even at high loads. An example of such a track is shown in Figure 1.
    - Ballastless track - Continuous or prefabricated slab of concrete with rails supported directly on its upper surface. Instead of ballast, the rigid concrete slab structure with mounted rails is a stabilizing function. Such track is then filled with material depending on the needs. It can be asphalt, concrete, grass or crushed stone. By replacing ballast, the track structure ensures better performance by reducing vertical elastic deformation. Ballastless construction is designed as a multi-layered structure in which the value of deformation modules of individual layers decreases with their depth of arrangement (Sołkowski, 2013). An example of such a track is shown in Figure 2. Ballastless tracks can be divided into the following groups:

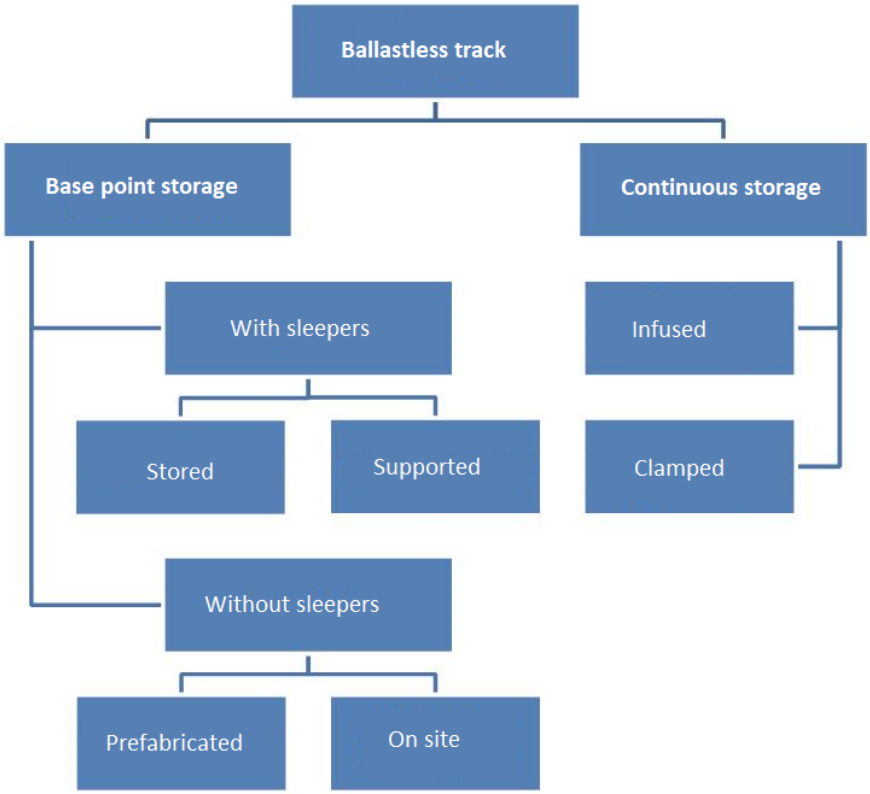


Fig. 3. Classification of different types of ballastless track (Chudyba 2018)

- Functional division – It assumes distinguishing the track in terms of its accessibility for other vehicles:

  - Shared trackway – Tram track built into the road used also by vehicles other than trams. Used in city centers where separation of the track is physically impossible. Such track is built in the roadway. There are cases when building a shared trackway, but the track is separated with a curb to prevent cars from using it. The purpose of this is to allow emergency services or buses to run on the track. On separated tramway tracks, ballastless surfaces are most often used. Because there is no accommodation for flange it is necessary to use grooved rails. In grooved rail at the top part of rail is a slot called the flangeway. The flangeway has the railhead on one side and the guard on the other. Most popular type of grooved rail is 60R2.

Fig. 4. Shared trackway in Olsztyn (own photo)

- Separated trackway - Tram track used only by trams. Used outside city centers. The physical separation of the track enables trams to be fast, collision-free, passing other traffic users. This type of track is also used on fast tram routes. Crossings and passages through a separate track are made only in designated places. The surface on such crossings are usually reinforced concrete or rubber slabs placed on the ballast tram track. On separated tracks, ballast surfaces with crushed stone filling are most often used. In the case of a green track, ballastless surfaces are used as a separate track. Flat-bottom rail is used on separated tracks. It is typical, most popular rail cross section, also called Vignole's rail. In tramways, the flat-bottom rail type used is 49E1.

Fig. 5. Separated trackway in Olsztyn (own photo)

3. Types of tram track surfaces

As part of the comparison of tram track types, 8 different tram surfaces used in Poland on separated, shared tram tracks and at junctions were presented.

- Ballast track, steel rails supported on prestressed concrete sleepers

The construction of a tramway track involving the installation of rails on prestressed concrete sleepers with elastic fastening is still a frequently used solution of the track surface in Polish cities. Thanks to its low price and easy installation it is a competitive solution for more modern constructions. Due to the low durability, this construction is not suitable for tracks loaded with heavy traffic of tramway vehicles.

The classic ballast tram track surface consists of:

- Type 49E1 rail rails or 60R2 grooved rails,
- PS-83 prestressed concrete sleepers,
- SB type fastening devices.

The whole structure is mounted on a properly prepared track bed and covered with crushed stone, usually not less than 20 cm thick under the sleeper. The tram track in this construction is permanently connected by means of welded joints. It is called continuous welded rail. Equalizing devices are also popular ("Expansion joints"), which are designed to compensate for elongation of rails connected in a continuous welded rail due to temperature changes.

Fig. 6. Ballast track - Katowice (tram-silesia.pl)

- Green tram track – “Moll” system

The first type of the green track construction is the "Moll" system. It is a ballastless construction, where the rails are attached to prefabricated reinforced concrete longitudinal beams with "W" type fastenings. The longitudinal beams are connected to each other approximately every 300 meters with anchors. The system can be used on straight lines and on arches with radius of not less than 250 meters. In this technology, the track structure consists of:

- Flat-bottom rails 49E1 or 60R2 grooved rails,
- "W" type elastic fasteners consisting of: plastic spacers, Ss 25 / Uls 7 screws, Skl 14 clamps, Wfp 14 K angle guide plates, plastic dowels,
- Prefabricated reinforced concrete beams with a length of 6 meters and a trapezoidal section of 540/500 x 400 mm.

Reinforced concrete beams are mounted on a properly prepared surface. Filling between the longitudinal beams can be made in the green track technology - humus on a layer of sand with grass or sedum, or covered with crushed stone. This type of tram track is characterized by a higher construction cost and requires regular maintenance, but it is more durable and aesthetic. In addition, it better reduces vibrations and noise.

Fig. 7. Green tram track – “Moll” system (Sika brochure, 2015)

- Green tram track - Sleepers on longitudinal beams

The second type of green tram track structure is sleepers mounted elastically on polyurethane resin substrates on prefabricated longitudinal beams. This track structure consists of:

- Flat-bottom rails 49E1 or 60R2 grooved rails,
- SB type fastening devices,
- Shortened PS-83 prestressed concrete sleepers (length 2300 mm),
- Spotting made of polyurethane resin under the primer,
- Reinforced concrete beams usually measuring 40x65 cm.

Beams are mounted on a properly prepared surface. They can be prefabricated or wet poured. Unlike in Moll technology, the beams are not connected with anchors. Filling between the longitudinal beams can be made in the green track technology - humus on a layer of sand up to the height of the foundation with grass or stonecrops, filling the thickness of the foundation with crushed stone, or crushed stone to the rail head. The advantages of such a construction are similar to the “Moll” type construction (Banasiak, 2013).

Fig. 8. Green tram track - Krakow (Oleksiewicz 2006)

Embedded Rail System (ERS)

The system of integrated track-road surface (called “ERS”) is a structure used primarily on shared tramways - within bus and tram lanes, on trackways on the road, at level crossings and pedestrian crossings. The construction consists of a tram track with 60R2 type grooved rails embedded in prefabricated reinforced concrete track plates with a potting compound based on polyurethane resins with plastic inserts. Track plates are laid on a properly prepared surface. Thanks to the rail pad under the foot and resin coating, the rail has a continuous elastic support.

Manufacturers of this system offer prefabricated track slabs of various sizes and applications - from basic slabs to straight sections, to finer elements installed on arches or filling the interiors. This system is successfully used on many tram networks in Poland. It is characterized by a high purchase price, but it is a durable and easy to install solution. That system is highly durable for mixed crossing traffic (trams and heavy trucks, busses, cars, rescue and service vehicles). It can be also used under viaducts to reduce construction height. For maintenance it's easy to clean. That system is pilferage proof too (no clips which could be stolen or bent / no screws which could be loosen).

Fig. 9. and 10. ERS-type tram track (skyscrapercity.com)

Embedded Block System (EBS)

Tramway track system (EBS) consist of concrete monolithic blocks that support rails. Rails are attached to blocks with fastenings W-14 type. The concrete blocks are elastically embedded into pre-cast concrete trays that are cast permanently into the slab track. This structure is most often used on bridges and tunnels. It can be used only on separated tram tracks. Alternatively, the space between the rails can be filled with crushed stone. It is an expensive construction solution. However, it is a durable construction that can be easily repaired if necessary.

Fig. 11. EBS-type tram track (Edilon-sendra brochure)

Tram track on a concrete slab, base point storage

This is a tramway track structure on a reinforced concrete slab with point fastening is widely used on separated tram tracks, with crushed stone, grass on shared tram tracks with surface - blocks or asphalt concrete.

The assembly consists of a concrete slab made on a properly prepared subsoil, in which the rails are then fastened with anchors with PT-180 type washers with elastic fastenings Skl. The construction process is simple. Rails are mounted to the fastenings, and then the track is filled with the selected material. This system is similar to EBS-type tram track.

Execution of tram track on reinforced concrete slab with base point storage can be performed on a straight line and arches of any radius. This track structure also ensures adequate drainage - there is a gap of several centimeters between the fastenings, where water can drain from the interbody. In this construction type rails 49E1 or 60R2 type can be used.

Such a track is characterized by an average execution price, where a significant cost is the attachment rails to slab. It is a durable solution that does not require much maintenance work.

Fig. 12. Tram track on a concrete slab with base point storage (skyscrapercity.com)

The constructions presented above are used on tram routes, while the following solutions are used on tram turnouts. The specificity of tram junctions requires the use of other technical solutions that allow free shaping of track geometrical systems without restrictions due to e.g. the radius of the arc in the plan.

Tram track on a concrete slab, continuous storage

One of the modern solutions used in tram surfaces at the junctions is the installation of tracks on a reinforced concrete slab with continuous railing. This solution allows any shape of track layout at the switching node. The surface on the top layer of the structure is also free - it can be hard cast asphalt, cement concrete or cubes. This type of construction consists of:

- 60R2 grooved rails,
- Rail anchoring element for concrete foundation, e.g. steel anchor with nut,
- Concrete foundation built on properly prepared ground.

The rail mounted to the concrete foundation is then covered with rubber blocks and encapsulated with a mass based on polyurethane resins. Filling between railways can be any - at the junctions it is usually a layer of cement concrete, on which there is a four-centimeter layer of hard asphalt. The described technology is a tight solution, so the surface water is drained from the turnout node disk through the grooves to the drainage channels (Oleksiewicz et al., 2013).

Fig. 13. Continuous storage on tramway turnouts (Kemy brochure)

Ballast track with wooden or concrete bearers

The classic ballast track within the turnout junction, like on the route, consists of rails attached to the bearers (sleepers on route) - wooden or prestressed concrete with Skl type elastic fastenings. This solution is currently rarely used in the construction of new lines or comprehensive renovation of existing routes. Most often, this technology occurs during minor renovation works that need to be carried out quickly, without a long break in tram traffic. The described solution is also cheap to build, but it will not be as durable as a turnout node on a reinforced concrete slab. The ballast tramway track at turnouts is currently used only on separate sections of tram tracks. As the experience of cities in Poland has shown, the construction of ballast track within the junction has a negative effect on the durability of the structure.

Fig. 14. Tramway turnouts on wooden bearers (skyscrapercity.com)

4. Advantages and disadvantages of tramway track surfaces

All the solutions presented above have their pros and cons. In order to properly analyze individual tramway track surfaces, nine technology assessment criteria were separated. Ratings were given on a scale of 1 (bad) - 5 (good).

The first criterion includes an assessment of the cost of making a tram track estimated on the basis of current market prices. Another criterion is the durability of a given structure based on the experience of Polish cities. Construction time, as the third criterion, was prepared with the help of available schedules for carrying out construction works on tram track repairs in Poland. The effectiveness of reducing noise emissions as well as reducing vibration has been verified on the basis of European studies (Szabłowska et al., 2020). The criterion of reducing the construction height was included in the comparison, since tram tracks are also made on bridges and under viaducts, where ground clearance is limited. The last criteria, such as: track operation during repairs, duration of spot repairs and the possibility of installing temporary turnouts is of key importance in the ongoing maintenance of tracks.

Tab 1. Comparison of tram track surfaces (own source)

Assessment criterion	Type of tram track surface						
	Separated track			Shared track			
	Ballast track	Ballastless track					
		Green track		Embedded systems		Tram track on a concrete slab	
	Track on sleepers	"Moll" system	Sleepers on longitudinal beams	Embedded Rail System (ERS)	Embedded Block System (EBS)	Base point storage	Continuous storage
Purchase and assembly price	5	2	3	2	3	3	3
Durability	1	4	3	3	4	3	4
Construction time	5	3	2	4	2	2	1
Effectiveness of reducing noise emission	1	3	5	3	3	3	3
Reducing vibration	1	3	3	5	5	3	4
Reducing construction height	1	2	1	4	2	5	4
Track operation during repair	5	1	2	2	2	4	2

Assessment criterion	Type of tram track surface						
	Separated track			Shared track			
	Ballast track	Ballastless track					
		Green track		Embedded systems		Tram track on a concrete slab	
	Track on sleepers	"Moll" system	Sleepers on longitudinal beams	Embedded Rail System (ERS)	Embedded Block System (EBS)	Base point storage	Continuous storage
Duration of spot repairs	5	2	2	3	2	2	1
Possibility of installing temporary turnout	2	1	1	5	5	5	5
Sum	26	21	22	31	28	30	27

Based on the comparative analysis, it can be concluded that the best solution for separated tracks is the green track construction, where sleepers are installed on longitudinal beams. For shared tram track best solution is an Embedded Rail System "ERS". If the main criterion is price, then the best tram track surface on separated tracks is a typical ballast surface, while on separated tracks it is a base point storage tram track.

5. Summary

The diversity of tram track surfaces presented in the article allows to tailor solutions to the needs of users. All surfaces discussed have their pros and cons. However, it indicates comparison of parameters of individual structures, the most optimal structure for separated tracks is green track with sleepers on longitudinal beams, while for shared tracks the ERS (Embedded Rail System) system.

The modern design of the tram track should meet two main objectives: reduce the impact of tram traffic on the environment (noise and vibrations) and improve the quality of transport services provided by improving the technical standards of construction and reducing the maintenance costs of infrastructure. As a rule - all discussed constructions largely meet the presented assumptions. It should be assumed that in the future only such modern tram track constructions will be built.

6. Literature

Banasiak Z., 2013, „Zielone torowiska – rozwiązanie dla Krakowa", Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska.

Chudyba Ł., 2018, „Porównanie kolejowej nawierzchni podsypkowej z bezpodsypkową”, Technika Transportu Szynowego, Nr 9/2018.

Oleksiewicz W., Kraśkiewicz C., 2015, „Rozwój konstrukcji i układu geometrycznego torowisk tramwajowych, jako istotny element postępu w miejskim transporcie szynowym”, Politechnika Warszawska.

Oleksiewicz W., 2006, „Nowoczesne konstrukcje torowisk tramwajowych – kierunki rozwoju”, Konferencja Naukowo-Techniczna – Miasto i Transport, Politechnika Warszawska.

Rochel M., 2019, „Nowoczesne rozwiązania z zakresu infrastruktury tramwajowej na przykładzie Krakowa w świetle tramwajowych przepisów budowlanych”, V Krakowska Ogólnopolska Konferencja Naukowa Transportu „KOKONAT”, Kraków.

Sołkowski J., 2013, „Efekt progowy w nawierzchniach szynowych”, Monografia 435, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej.

Szabłowska P., Rochel M., 2020, “Ways of protection from noise pollution in railway and tramway infrastructure”, Journal of civil engineering and transport, 2(1), 2020.

Urbanowicz W., 2017, „Ponad sto lat zielonych torowisk tramwajowych”, www.transport-publiczny.pl [date of access: 20.05.2020].

Edilon-sendra brochure, www.edilon-endra.com [date of access: 14.05.2020].

Kemy brochure, www.kemy.pl [date of access: 27.05.2020].

Usage of Y-shaped steel sleepers in continuous welded rail construction

Paulina Szabłowska [(1)]

[1] Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii Lądowej, Katedra Dróg, Kolei i Inżynierii Ruchu
Paulina Szabłowska: p.szablowska.pk@gmail.com

Streszczenie
Postęp nauki i techniki prowadzi do powstawania coraz nowszych i bardziej zaawansowanych technologicznie materiałów. W przypadku torów kolejowych postęp ten jest szczególnie widoczny w coraz nowszych rodzajach elementów nawierzchni szynowych. Jednym z takich elementów są podkłady stalowe typu Y. Jest to element konstrukcyjny nawierzchni torowej, którego początki sięgają połowy lat osiemdziesiątych. Początkowo stosowane były głównie na niemieckiej sieci kolejowej. Swoją popularność w innych krajach Europy zyskały jednak nieco później. Dzięki wielu zaletom, w szczególności związanym ze zwiększeniem oporów podłużnych i poprzecznych toru, rozwiązanie aktualnie stosowane jest na całym świecie. W niniejszym artykule omówiono konstrukcję tego elementu nawierzchni. Przedstawiono przytwierdzenia, jakie stosuje się do podkładów stalowych typu Y. Pokazano przykłady zastosowania w Europie oraz w Polsce. Omówiono również zalety oraz wady takiego rozwiązania.

Słowa kluczowe: podkład stalowy typu Y, nawierzchnia kolejowa, tor kolejowy

Usage of Y-shaped steel sleepers in continuous welded rail construction

Summary
The progress of science and technology leads to the emergence of newer and more technologically advanced materials. In the case of railways, this progress is particularly evident in the increasingly new types of track surfaces. One such element is Y-shape steel sleeper. Y-shape steel sleepers are a structural component of the track surface. It is dated back to the mid-eighties. Initially, they were mainly used on the German railway network. However, they gained their popularity in other European countries a little later. Thanks to many advantages, in particular related to the increase of longitudinal and lateral resistance of the track, the solution is currently used all over the world. This article discusses the construction of this track element. The fasteners that are used for steel Y sleepers are presented. Examples of usage in Europe and Poland are shown. The advantages and disadvantages of such a solution were also discussed.

Keywords: Y-steel sleeper, track surface, railway track

1. Introduction

Technological progress and the desire to achieve higher train speeds with higher user comfort lead to the formation of new rail surfaces. Their goal is to improve the structure of the track by ensuring greater safety of train running as well as reducing the costs of operating and maintaining railway infrastructure. One example of a relatively new rail surface that works particularly well in difficult terrain is surface with Y-shape steel sleepers. They are dated back to the mid-eighties. Their beginnings of use are associated with Germany. Firstly they were used on DB Netz AG railway network. There is the largest number in this region – until 2008, around 400-600 km of track has been installed with Y-steel sleepers in the DB AG network (Beck et al., 2008). Nowadays there is more than 1000 km of Y-shaped steel sleepers track made in Europe (Beck et al., 2008) and numbers are growing up.

These sleepers are especially popular in difficult field conditions. Their construction allows the construction of a Continuously Welded Rail track in sharp curves (below 300 m). They significantly increase the lateral and longitudinal resistance of the track and allow to avoid buckling. Thanks to the simplicity of the design, they can be modified to use in many wheelbases and to use additional elements such as the third rail or rack. Like any solution, it also has drawbacks, such as susceptibility to corrosion or price.

The article presents the construction of the sleepers and the most commonly used fasteners. Advantages and disadvantages of the solution have been characterized. Finally, examples of the use of this solution in Poland are indicated.

2. Shape and construction

The Y-shape steel sleeper goes its name by its shape. Sleeper consist of two primary beams. Beams have been curved outward - for 60cm sleeper interval by 185mm and for 65cm sleeper interval by 210mm. For one Y-shape steel sleeper, one primary beam curved to the right, and one curved to the left. They are connected by L-profile sections at the bottom chords, and at the upper chords by square cross-members. This comes to the characteristic forked form of the Y-shape steel sleeper. A double supporting surface results by the connection of the primary beams. The primary beams are supplemented by one short secondary beam in the forking zones to provide a comparable supporting-surface as primary beams (Beck et al., 2008).

Figure 1. Y steel sleepers (own archive)

The cross-section of the primary beam is made of double T-bar shaped element called IB 100 S. Its height is less than 100 mm.

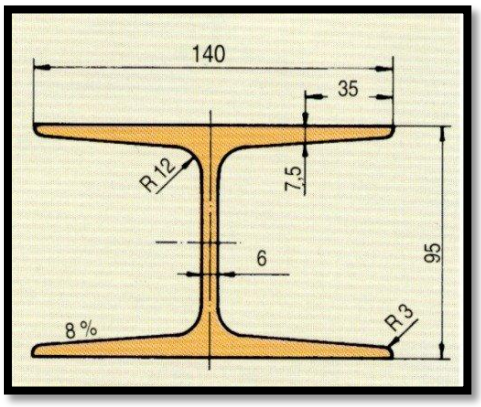


Figure 2. Cross-section of Y steel sleeper primary beam (Source: https://www.researchgate.net)

The ends of the double T-bar beams are cut at an angle of around 30 °. This angle is close to the slope of the ballast heap (Czyczuła, 2002).

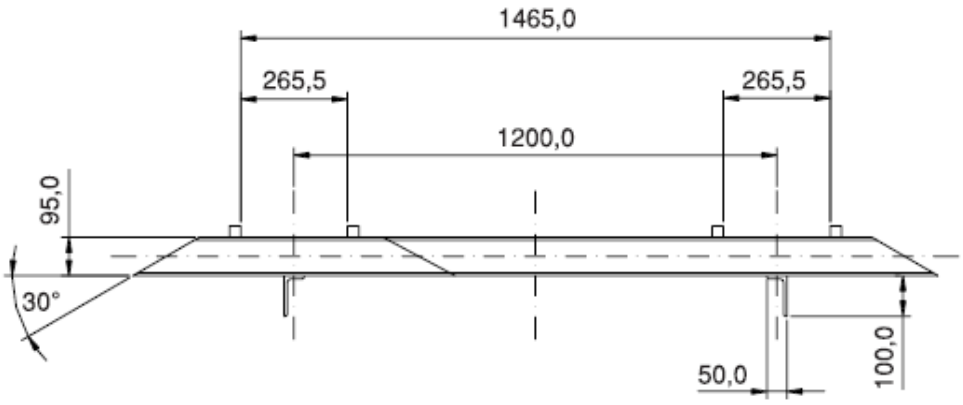


Figure 3. Longitudinal section of Y steel sleeper - example of a sleeper used on the Gubałówka railway - wheelbase 1200mm (Czyczuła 2001)

The total length of the sleeper (for standard gauge railway - wheelbase 1500 mm) is 2300 mm, which is about 300 mm less than a pre-tensioned concrete or wooden sleeper. What's more, thanks to cutting the ends of the sleepers at an angle, the length of the upper part of the sleeper is less than 2000 mm. Thanks to the uncomplicated geometry of the sleeper and its easy shaping, Y-shaped steel sleepers can be used for various wheelbases (Czyczuła, 2002).

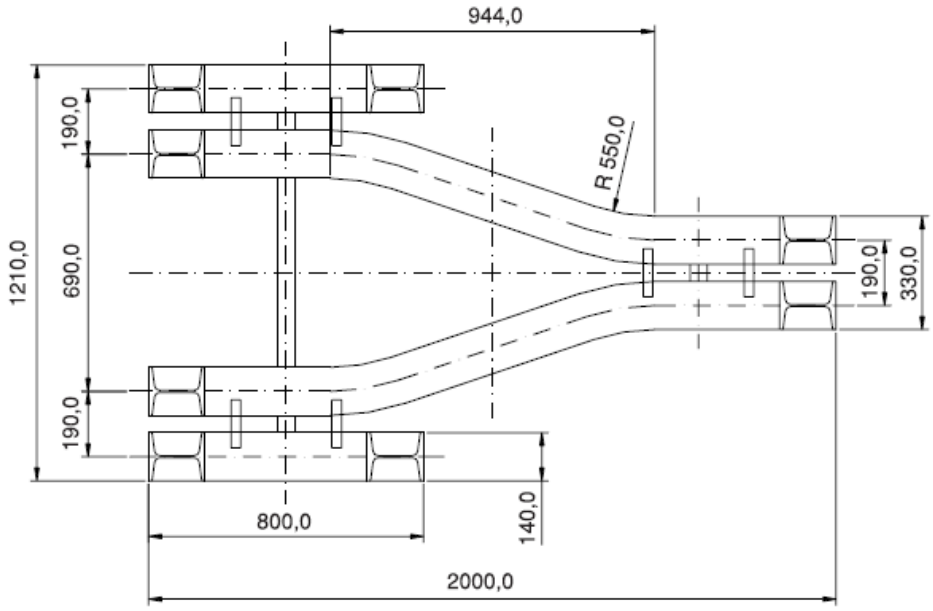


Figure 4. Plan view of Y steel sleeper example of a sleeper used on the Gubałówka railway - wheelbase 1200mm (Czyczuła 2001)

The weight of the sleeper is 132 kg. Sleeper with fasteners weight between 143–145 kg (depending on the type of rails).

3. Rail fasteners

Rail fasteners are a small, but important part of any type of rail surface. The task of rail fastener is to attach the rail to the sleeper and ensure the correct cooperation of these two elements (rail and sleeper). Their role is also to prevent longitudinal movement of the rails relative to the sleepers, as well as to ensure the right tilt of the rail foot (1:20, 1:40) in the section plane (only applies to some ballastless surfaces). We divide the fasteners into rigid and elastic. Elastic fasteners are currently more often used because of their vibration and noise damping properties. The selection of an appropriate fastening system plays a key role in the proper functioning of the railway track.

The most common type of rail fasteners used for Y-shape steel sleepers is fastener type S15 or SKL14. Figure number 5 indicates the elements of this fastener. One fastener consists of two dowels (mounted in the foundation), elastic rail pads, two plate spacers, two spring clamps type Skl 14 and two screws.

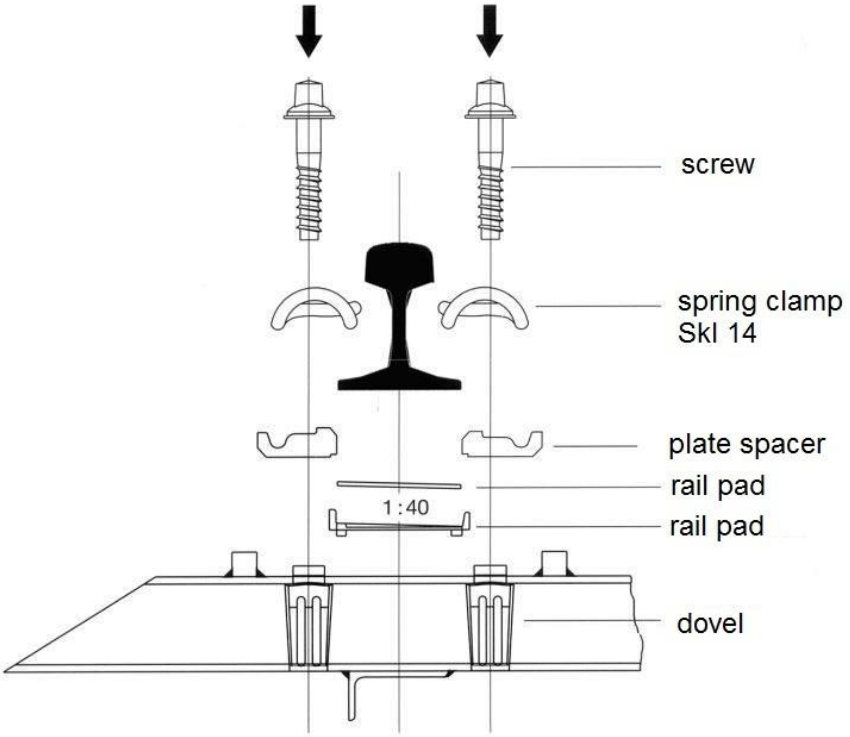


Figure 5. Elements of the fastener type S15 with spring clamp type (own graphic based on Popczyk M. and others 2004)

The plate spacer is to ensure that the rail is held in the required position. This allows the load to be transferred to the sleeper in a way that protects the screw against crushing and shear. As in most fasteners, the rail is placed on an elastic rail pad located on the surface of the sleeper. This rail pad also ensures proper rail inclination (which is mainly 1:40) and also acts as an insulator (Chudyba, 2017). Figure number 6 shows the W14 type fastening, which is analogous to the S15 type fastening.

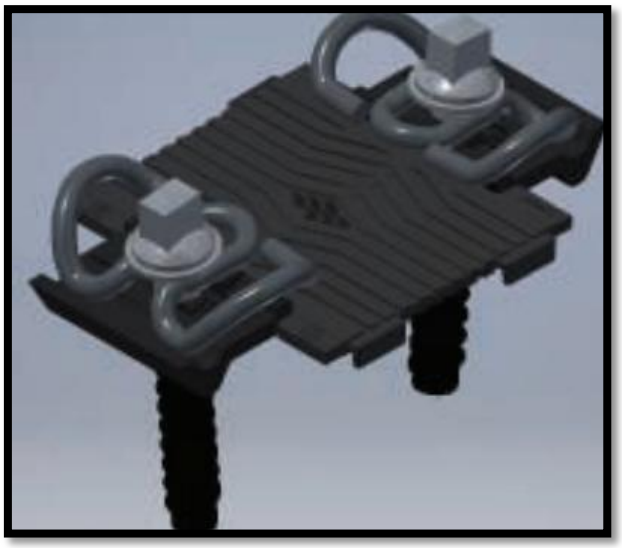


Figure 6. Fastener type W14 with spring clamp type (Chudyba, 2017)

The Skl 14 spring clamp resembles the letter "W" in shape. It ensures the elasticity of the system. The shape of the clamp secures the sleeper against plastic deformation. The middle part of the clamp provides additional protection against rotation. The clamps in the S15 fastening system have two positions. At the production stage (in the production plant) the fastener is assembled in so-called "mounting position". After laying the sleepers on the foundation, the clamp is moved to the foot of the rail and tightened with a screw with the appropriate force. The use of a screw protects the paw against spontaneous release during track operation (Chudyba, 2017).

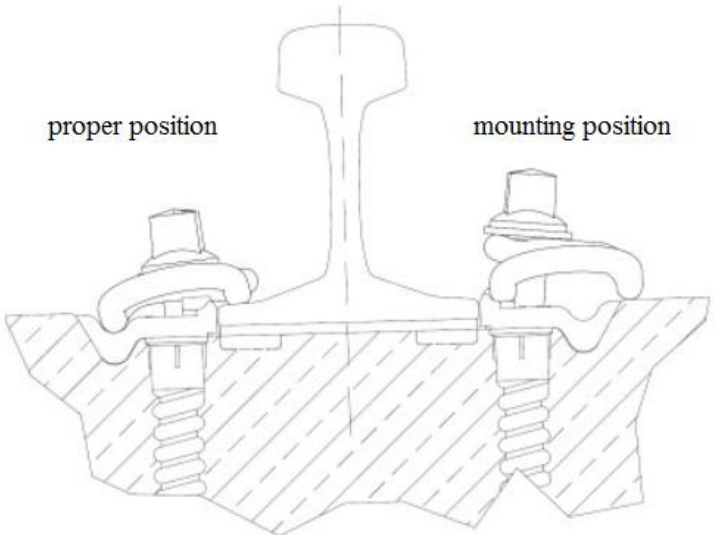


Figure 7. Fastener type W14 – mounting position and proper usage position (Chudyba, 2017)

As it was mentioned, it is the most common rail fastener used for Y-shaped steel sleepers but it isn't the only one possible. There can be also used other type of fasteners e.g. types of Pandrol system (Czyczuła, 2002).

4. Advantages

Speaking about the advantages of track on Y-shaped steel sleepers one should pay attention to the reduced number of materials needed for its construction. There are 1667 beam sleepers per kilometer of traditional track (prestressed concrete or wooden sleepers). Only 803 sleepers are needed to build a kilometer of railway track on steel Y sleepers (Thyssenkrupp).

Another important aspect that reduces the amount of material is the length of the sleepers. As it was mentioned before, Y-shape steel sleepers at its base is about 300 mm shorter than a standard beam sleeper. Considering the slant of the sleeper, the upper part of the foundation is 600 mm narrower than the beam sleeper. In practice, this leads into a smaller track width, and hence - a smaller amount of ballast (Thyssenkrupp).

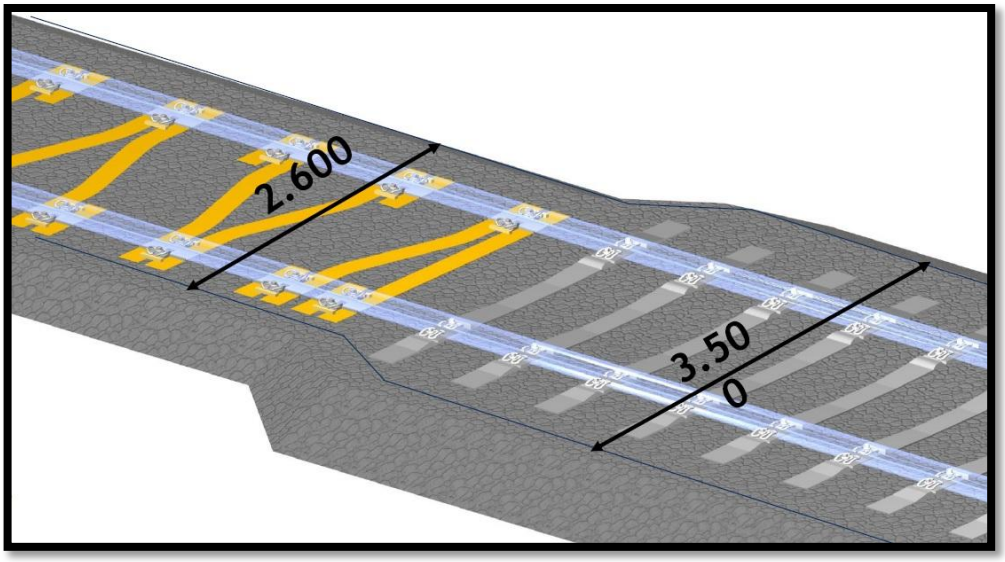


Figure 8. Reduced track width by using Y-shaped steel sleepers (http://www.railwaygft.pl/)

The last aspect affecting the reduction of the amount of material is the height of the sleeper. The track height is also reduced due to the low height of the sleeper (only 95mm). The use of a Y-shaped steel sleeper allows the construction height to be reduced by approx. 130 mm, which can be particularly useful in the case of modernizing a railway line, which requires e.g. maintaining a facility with a small gauge. Both – sleepers' length and height reduce track ballast by 30-40% compared to typical railway track (Thyssenkrupp).

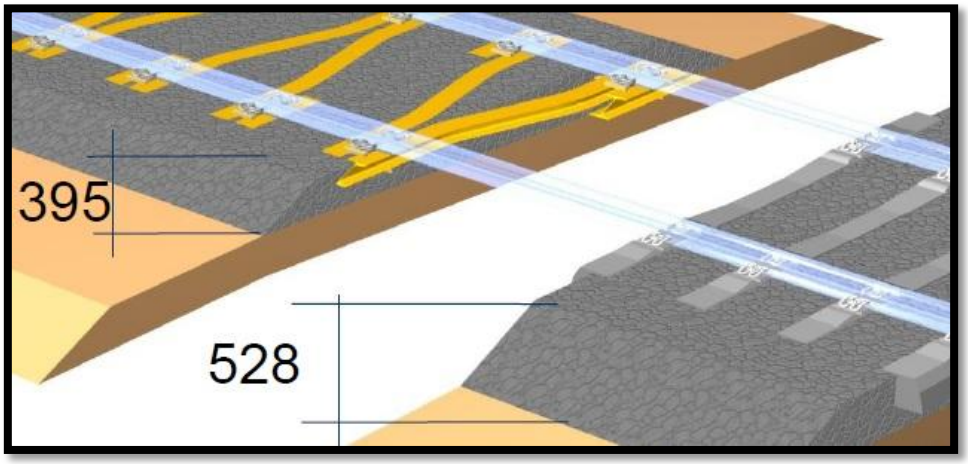


Figure 9. Reduced track height by using Y-shaped steel sleepers (http://www.railwaygft.pl/)

In addition to the benefits associated with reducing the amount of material, Y-shaped steel sleepers are mostly known for their increased lateral and longitudinal bucking resistance. Thanks to the unusual shape of the sleeper and the double T-bar beam cross-section, the sleepers are better filled with ballast. This translates into increased resistance of both the longitudinal and lateral track bucking resistance, and thus there is a lower risk of Continuously Welded Rail track buckling. Due to the abovementioned properties, Y-type steel

sleepers are particularly useful when constructing a Continuously Welded Rail track in a sharp curve (increasing track lateral resistance) and track with high longitudinal inclination (increasing track longitudinal resistance) (Szabłowska, 2017).

5. Disadvantages

The biggest and most common disadvantage is cost of this solution. Despite the reduction in the amount of materials needed for the application, Y-shaped steel sleepers are still expensive. The price of one Y-shaped steel sleeper is several times higher than a standard prestressed beam sleeper. Only a few sources indicate a reduction of semi-variable costs resulting from exploitation (Beck et al., 2008). For most of countries this kind of sleepers are kind of solution for 'special tasks'.

We can't also forget about material that this sleepers are made of. Steel in known not only by its strength but also susceptibility to corrosion. Of course, the manufacturer anticipated the possibility of protecting the product with a layer of zinc, which solves the problem of corrosion. However, the price of the product is so high that its use is negligible. Corrosion problems can be particularly serious in the case of problematic places in the track, such as level crossings, tunnels or places with weak soils. These are the points where dehydration often does not function properly and the residual water contributes to the development of corrosion. A special place is level crossing. In addition to dehydration problems, in central European climatic conditions, with snowfall, salt is often used in road engineering, which causes very rapid degradation of steel.

It is also worth mentioning that Y-shaped steel sleepers require the use of more advanced track tamping machines. The distance between the ballast tamper's arm must be variable.

The last disadvantage of Y-shaped steel sleepers is the ability of steel to conduct. The sleeper is protected against conduction by fasteners elements such as: dovel, rail pad, plate spacer. The main element constituting electrical insulation is a dowel. Any deterioration of the insulation properties of this element during track operation. It may lead to a significant deterioration of its electrical parameters (reduction of rail-ground transition resistance) and thus the penetration of stray voltage into the track's depth (Popczyk et al., 2004).

6. Usage

- Europe

Y-shaped steel sleepers are dated back to the mid-eighties. They were developed in 1983 in Germany. Firstly they were used on DB Netz AG railway network – first parts of track were made in 1984 in the length of 150 m. Until 2008, around 400-600 km of track has

been installed with Y-steel sleepers in the DB AG network (Beck et al., 2008). Nowadays there is more than 1000 km of Y-shaped steel sleepers track made in Europe (Beck et al. 2008).

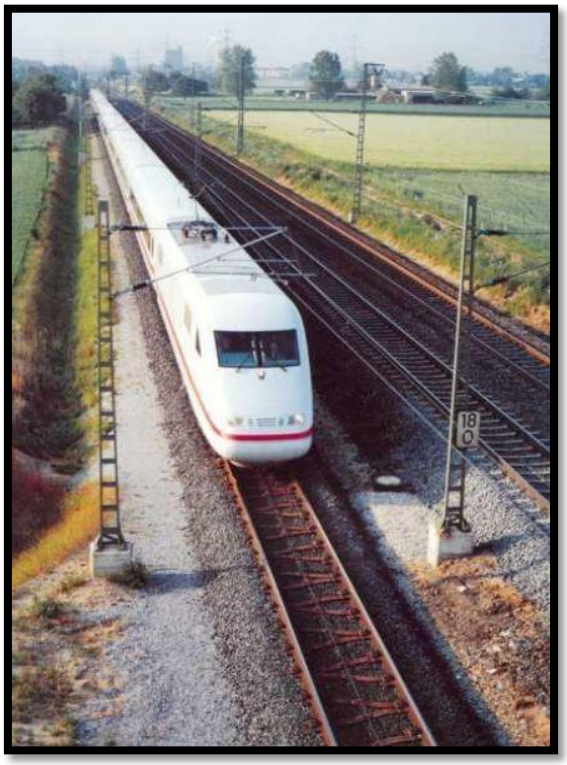


Figure 10. German DB AG Network with Y-shaped steel sleepers (https://www.thetrainline.com/)

- Poland – Line No. 94 Kraków Płaszów – Oświęcim, section Kraków Swoszowice – Skawina

The first application of Y-shaped steel sleepers in Poland took place in 2002 in normal gauge track – line no. 94 Kraków Płaszów – Oświęcim, section Kraków Swoszowice – Skawina. Sleepers were installed in track no 2 in the length of 600 m as a test section on the PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. network. Track was made of 49E1 rails with S15 fasteners. Geometry of the track in plane consisted of arches 304 m and 498 m with transition curves length 30, 50, 60 m. Track inclination was between 7,7 – 9,0 ‰. The maximum speed was 80 km/h (Czyczuła et al., 2005).

Figure 11. Y-steel sleeper at line 94 Kraków Płaszów – Oświęcin, section Kraków Swoszowice – Skawina after year of exploitation (Czyczyła et al., 2005)

- Poland – Line No. 109 Kraków Bieżanów – Wieliczka Rynek Kopalnia

Another use of Y-shaped steel sleepers in Poland took place on the railway line No. 109 connecting the Kraków Bieżanów station with Wieliczka Rynek Kopalnia. In 2011, the line was modernized, under which Y-shaped steel sleepers were used along its entire length. As in the case of railway line No. 94, 49E1 rails with S15 fastening were used. The line was operated at a speed of 70 km/h (www.semaforek.kolej.org.pl)

Figure 12. Y-steel sleeper at line 109 Kraków Bieżanów - Wieliczka (Karwat A. www.semaforek.kolej.org.pl)

- Poland – Line No. 309 Kłodzko Nowe – Kudowa Zdrój, section Duszniki Zdrój – Kudowa Zdrój

In the year 2012-2014 the modernization of railway line No. 309 Kłodzko Nowe - Kudowa Zdrój on the section Duszniki Zdrój - Kudowa Zdrój took place. The scope of work performed included replacement of approx. 18.5 km of contactless tracks, using the "Y" sleepers on an unprecedented section of more than 17 km of track in Poland. On the renewed line, train speed was increased from 30 km/h to 60 km/h (www.strabag.pl).

Figure 13. Y-steel sleeper at line 309 Kłodzko Nowe – Kudowa Zdrój, section Duszniki Zdrój – Kudowa Zdrój (www.dolny-slak.org.pl)

- Poland – Line No. 118 Kraków Główny – Kraków Lotnisko

Another railway line in Poland on which Y-shaped steel sleepers were used is railway line No. 118 connecting the Kraków Główny station with the Balice Airport. Its modernization was carried out in the years 2013-2014. At that time, among others railway track under which steel Y sleepers were used almost along the entire length of the line. The minimum arc radius in the plan was 250m, and the track's longitudinal inclination ranged between 16-20 ‰. The maximum train speed on the line was 80 km/h (www.semaforek.kolej.org.pl)

Figure 14. Y-steel sleeper at line 118 Kraków Główny – Kraków Airport (own archive)

- Poland – Line No. 624 Kraków Zabłocie – Kraków Bonarka

The last example of the use of Y-shaped steel sleepers in Poland is the railway line No. 624 connecting the Kraków Zabłocie and Kraków Bonarka stations. The railway line was built as a connection between railway lines No. 91 Kraków Główny - Medyka and route 94 Kraków Płaszów - Oświęcim. Thanks to it, it is possible to get from the Kraków Główny station to the Zakopane station bypassing the Kraków Płaszów station. The construction of the new line took place in 2015-2017. As part of the investment, two flyovers with two railway tracks and viaducts with a total length of over 1500 m were erected. The track geometry in the plan consists of arches with radius 267 m and 340 m preceded by transition curves. The longitudinal inclination is 20 ‰. Due to the location of the tracks in curves with a small radius of the arc and a large longitudinal inclination, the tracks on the flyover were made with the use of steel Y sleepers. The total length of the building was about 1500 m (Nowak M. and others).

Figure 15. Y-steel sleeper at line 624 Kraków Zabłocie – Kraków Bonarka (own archive)

7. Summary

To sum up, railway track with Y-shape steel sleepers are becoming more common in Europe and Poland. Most of the railway tracks made in this technology are located in Germany on the DB Netz AG railway network. In Poland, the number of kilometers of such a track is also gradually increasing. This solution is especially useful in difficult field conditions like railway track construction in sharp curves or tracks located on longitudinal slopes. Y-shape steel sleepers provide better bucking resistance than standard beam sleepers (both in the transverse and longitudinal directions). Despite the disadvantages (like cost, corrosion or conduction problems with stray voltage), usage of Y-shaped steel sleepers in railway track solution is proven and effective. It apperas to be more frequent in future railway lines modernization.

8. Literature

Beck A., Hempe T., DB's experience with Y-steel sleepers, Global Railway Review, year 2008

Chudyba Ł., Fastening systems to concrete sleepers – comparison of the operating characteristics of fastening system SB and W14, Przegląd Komunikacyjny, Infrastruktura I transport szynowy, 11/2017, page 27-32

Czyczuła W., Powrót podkładów stalowych, Technika Transportu Szynowego, year 2002, page 69-74

Czyczuła W., Kudła D.: Modern Track Structure for Mountain Railways. Pro. of XI-th Int. Conference on Track Modernisation, year 2001

Czyczuła W., Jamka M., Lisowski S., Badania parametrów stanu nawierzchni kolejowej z podkładami stalowymi typu Y na odcinku testowym w Krakowie Swoszowicach, Technika Transportu Szynowego, 4/2005, page 55-60

Nowak M. we współpracy z PKP Polskie Linie Kolejowe S.A., Budimex S.A., Krakowska łącznica kolejowa – wygodniejsze i szybsze podróże, Mosty – realizacja numeru, page 16-19

Popczyk M., Prusak J., Zając W., Investigation and appraisal of rails on the matallic sleepers as a source of stray currents, National Conference Corrosion Measurements in Electrochemical Protection, Polski Komitet Elektrochemicznej Ochrony przed Korozją, year 2004, page 41-49

Szabłowska P., Influence of geometrical and mechanical parameters on CWR track stability in horizontal plane, master thesis, Politechnika Krakowska, 2017

Thyssenkrupp, Making tracks towards tommorow, Material Sevrices, Material Germany, Services Infrastructure, Rail Superstructure, Company Materials

www.railwaygft.pl

www.strabag.pl

www.thetrainline.com

Drzewa i krzewy jako cenne źródła związków biologicznie aktywnych

Tołpa Jadwiga [(1)], Wróblewska Agnieszka [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Jadwiga Tołpa: jadwiga.tolpa@zut.edu.pl

Streszczenie
Artykuł jest pracą przeglądową, w której opisano związki biologicznie aktywne zawarte w drzewach i krzewach Europy Środkowej, takie jak: fenole, sterole oraz olejki eteryczne. Związki te wykorzystywane są głównie w terapiach detoksykacyjnych, w preparatach witaminowych, w preparatach zwiększających odporność i w adiuwantach stosowanych w leczeniu różnych chorób, zarówno u osób starszych, jak i u dzieci. Praca dostarcza informacji o przykładowych źródłach tych cennych związków bioaktywnych. Jako przykładowe źródła należy wymienić drzewa i krzewy rosnące w Europie Środkowej, takie jak: wierzba iwa (*Salix caprea* L.), wierzba biała (*Salix alba* L.), wierzba babilońska (*Salix babylonica* L.), brzoza brodawkowata (*Betula pendula* Roth), sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.), robinia akacjowa (*Robinia pseudoacacia* L.), głóg (*Crataegus* sp. L.), *świerk pospolity (Picea abies* (*L.) H. Karst),* jodła pospolita (*Abies alba* Mill) oraz jałowiec pospolity (*Juniperus communis* L.).

Słowa kluczowe: związki bioaktywne, olejki eteryczne, sterole, fenole, drzewa i krzewy Europy Środkowej

Trees and shrubs as valuable sources of biologically active compounds

Summary
The article is a review paper which describes the biologically active compounds contained trees and shrubs that grow in Central Europe, such as: phenols, sterols and essential oils. These compounds are mainly used in detoxification therapies, vitamin preparations, immunity enhancers and adjuvants in the treatment of various diseases in both the elderly and children. The work provides information about exemplary sources of these valuable bioactive compounds. As examples of sources one should mention trees and shrubs growing in Central Europe such as: willow (*Salix caprea* L.), white willow (*Salix alba* L.), Babylonian willow (Salix babylonica L.), papillary birch (*Betula pendula* Roth), pine (*Pinus sylvestris* L.), acacia robinia (*Robinia pseudoacacia* L.), hawthorn (*Crataegus* sp. L.), spruce (*Picea abies* (L.) H. Karst), fir (*Abies alba* Mill), and juniper (*Juniperus communis* L.).

Keywords: bioactive compounds, essential oils, sterols, phenols, trees and shrubs of Central Europe

1. Wstęp

Rośliny wytwarzają specyficzne struktury stanowiące barierę utrudniającą penetracje patogenom, a jednocześnie produkują substancje hamujące ich wzrost. Związki te są metabolitami wtórnymi, takimi jak: fenole, terpenoidy, seskwiterpenoidy, żywice, garbniki i alkaloidy. Dotychczas, jako źródła związków bioaktywnych wykorzystywano głównie owoce i kwiaty egzotycznych drzew i krzewów. Z kolei poszukiwanie nowych źródeł związków bioaktywnych koncentruje się obecnie na rodzimych gatunkach roślin, głównie ze względu na ich dostępność. Stosowanie takich surowców musi opierać się jednak na znajomości ich składu chemicznego, a w szczególności związków prozdrowotnych lub leczniczych.

Do cenniejszych roślin drzewiastych wykazujących właściwości prozdrowotne należą m.in. wiśnia kornelijska, zwana również kornelianową (*Cornus mas* L.), głóg, czarny bez, kora kruszyny, a także drzewa pospolite, takie jak: brzoza, sosna, lipa, dąb i wierzba. Obecność związków bioaktywnych w tych roślinach przyczyniła się do ich wykorzystania w terapiach detoksykacyjnych, w preparatach witaminowych, w preparatach zwiększających odporność i w adiuwantach, stosowanych w leczeniu różnych chorób, zarówno u osób starszych, jak i u dzieci (Dyduch, 2014; Hartwell, 1967).

2. Związki bioaktywne

Drzewa strefy klimatu umiarkowanego są bogatym źródłem związków bioaktywnych, takich jak: związki fenolowe, sterole i olejki eteryczne.

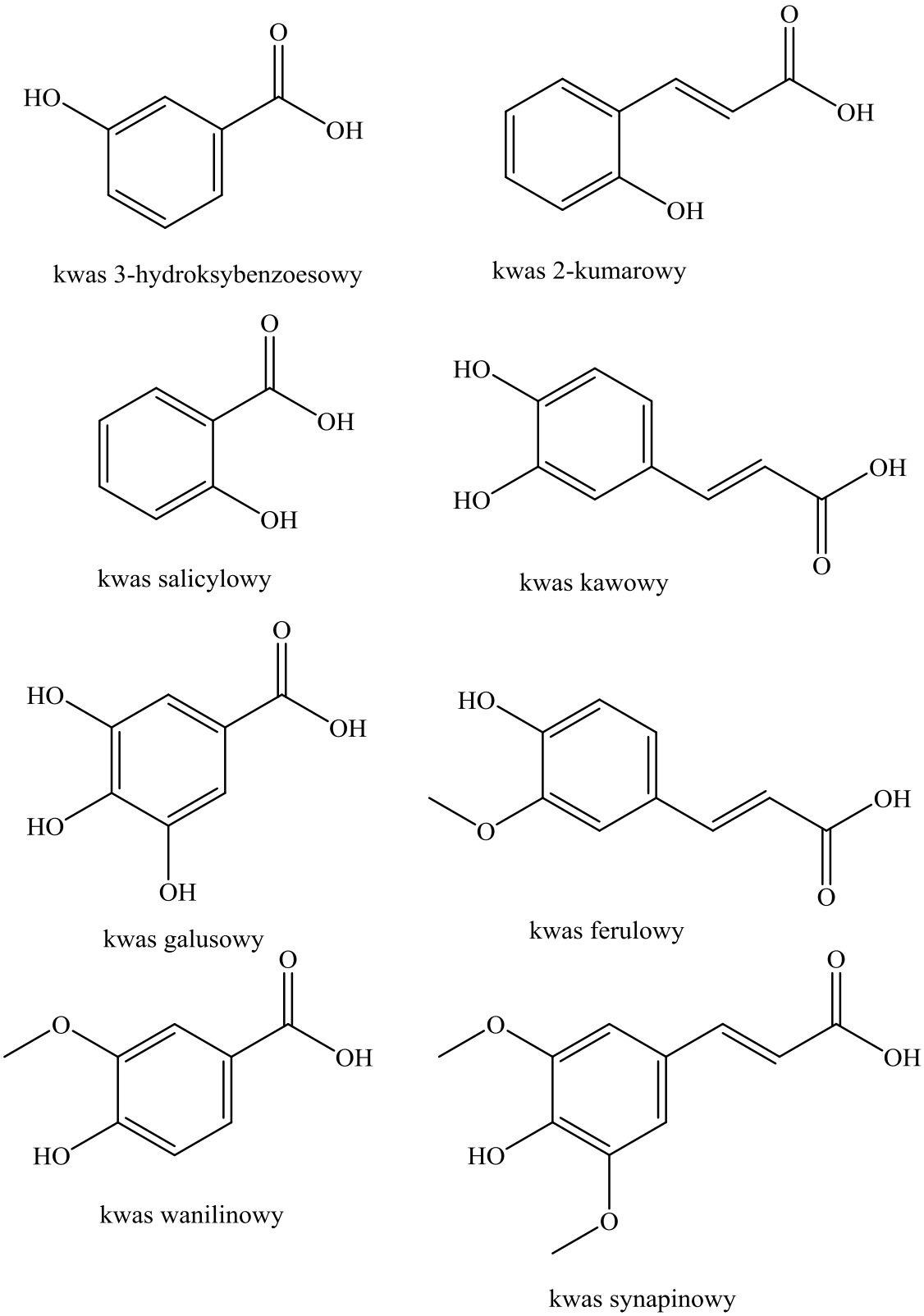
- Związki fenolowe

Polifenole są wtórnymi metabolitami roślinnymi, różniącymi się znacznie pod względem struktury, masy cząsteczkowej, a także właściwości fizycznych, biologicznych i chemicznych. Znajdują się one we wszystkich częściach roślin, tj. w kwiatach, owocach, nasionach, liściach, korzeniach, korze i w częściach zdrewniałych (Hermann, 1978; Kolesnikov i in., 2001). Związki fenolowe pod względem budowy zasadowego szkieletu węglowego można podzielić na kwasy fenolowe, flawonoidy, proantocyjanidyny i stylbeny (Blomhoff, 2008).

- Kwasy fenolowe

Pochodne hydroksylowe kwasów benzoesowego i cynamonowego są powszechne w świecie roślinnym (Rys. 1).

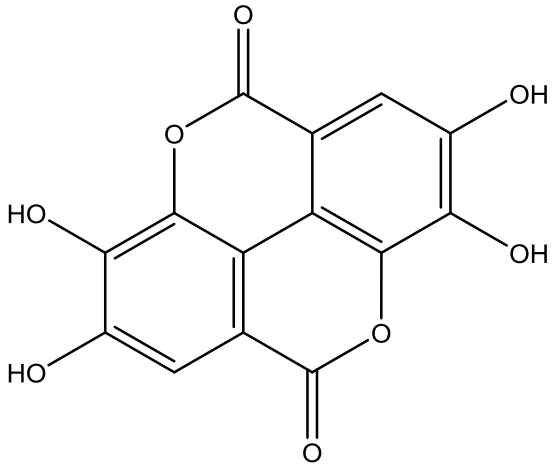
W roślinach kwasy fenolowe występują głównie w postaci związanej, jako estry i glikozydy, zawarte w ligninach i garbnikach hydrolizowanych. Jako przykłady należy wymienić kwasy hydroksycynamowe znajdujące się w kompleksach estrowych z kwasami karboksylowymi lub z glukozą. Występują one w kompleksach estrowych z następującymi kwasami: malonowym, winowym, α-hydroksy-hydrokofeinowym, hydroksycynamonowym, tartronowym, szikimowym, galakturonowym, glukarynowym (jako glukuronid kwasu kofeinowego), glukonowym (jako kwas feruloiloglukonowy). Z kolei kwasy hydroksybenzoesowe występują głównie, jako glikozydy. W tkankach roślinnych zidentyfikowano również inne kompleksy kwasów fenolowych, np. kompleksy z flawonoidami, kwasami tłuszczowymi, sterolami i polimerami ścian komórkowych. Kwasy fenolowe mogą być również składnikami antocyjanów lub flawonów (Robbins, 2003; Jeszka i in., 2010).



Rys. 1. Struktury chemiczne przykładowych kwasów organicznych zawartych w roślinach (opracowanie własne na podstawie Robbins i in., 2003; Jeszka i in., 2010)

Szczególnie interesującym związkiem aktywnym z grupy kwasów hydroksybenzoesowych jest kwas elagowy, dimer kwasu galusowego. W roślinach występuje

on w postaci wolnej oraz częściej w postaci związanej estrowo z glukozą, tworząc garbniki hydrolizujące (elagotaniny) (Quideau i in., 1997; Scalbert i in., 2000).



kwas elagowy

Rys. 2. Struktura chemiczna kwasu elagowego (opracowanie własne)

Kwas elagowy występuje w drewnie dębu, orzecha włoskiego i kasztanowca słodkiego, a także w owocach jagodowych, w truskawkach i malinach (Häkkinen i in., 2000; Wang i in., 2000), w niektórych nasionach orzechów (Aguilera-Carbo i in., 2008) i w winogronach muskadynowych (Lee i in., 2004). Kwas elagowy wykazuje m.in. właściwości antynowotworowe, dzięki czemu może hamować podział komórek i indukować apoptozę w komórkach nowotworowych (Narayanan i in., 1999; Han i in., 2006). Ponadto zbadano i potwierdzono jego przeciwzapalne działanie (Festa i in., 2001; Corbett i in., 2010). Kwas elagowy występujący w owocach wiśni kornelijskiej wykazuje działanie immunostymulujące, immunomodulujące, przeciwdrobnoustrojowe, antyoksydacyjne i antynowotworowe. Hamuje on niekorzystne działanie promieniowania UVB, chroni skórę przed przedwczesnym starzeniem i wykazuje działanie przeciwzapalne (Lamer-Zarawska i in., 1998; Kwiatkowska, 2010; Sepúlveda i in., 2011).

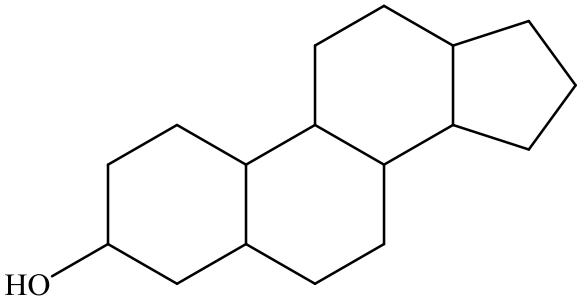
Tabela. 1. Główne źródła kwasów fenolowych

Źródło kwasów fenolowych	Kwas fenolowy	Literatura
wierzba iwa (*Salix caprea* L.)	kwas wanilinowy	(Pohjamo i in. 2003)
wierzba biała (*Salix alba L,)*	kwas salicylowy	(Bisset i in. 2001)
wierzba babilońska (*Salix babylonica* L.)	kwas kawowy	(Duke 1992)

Rys. 3. Przykładowe źródło kwasów fenolowych – wierzba płacząca lub nagrobna (*Salix × sepulcralis 'Chrysocoma'*) (opracowanie własne)

- Sterole

Sterole stanowią kolejną grupę związków występujących w drzewach (Tab. 2). Są to alkohole należące do grupy steroidów. Sterole są ważnym składnikiem membran biologicznych. Niepolarna, hydrofobowa część cząsteczki sterolu, poprzez przyłączenie do kwasów tłuszczowych fosfolipidów, przyczynia się do zmniejszenia płynności błon (Cooper i in., 1984). Fitosterole obejmują sterole (związki nienasycone) i stanole (związki nasycone). Fitosterole są chemicznymi homologami cholesterolu różniącymi się stopniem nasycenia i konfiguracją łańcucha. Podstawowe sterole roślinne występujące w olejach roślinnych różnią się strukturą ich łańcucha bocznego (Rys. 4). W zależności od ich struktury i biosyntezy, sterole roślinne zostały podzielone na następujące grupy: 4-dimetylosterole, 4α-monometylosterole i 4,4-dimetylosterole, 4-dimetylosterole, w tym stygmasterol, β-sitosterol i kampesterol. Fitosterole są naturalnymi składnikami roślinnymi, np. występują w soi, w olejach roślinnych, w ryżu i w drewnie sosnowym. Występują one również w niewielkich ilościach w orzechach, w warzywach i w owocach. Wyniki badań wskazują na to, że niektóre składniki lipidowe, takie jak: wielonienasycone kwasy tłuszczowe, sterole i stanole roślinne, mogą skutecznie obniżać poziom cholesterolu we krwi. Zawartość frakcji LDL cholesterolu jest redukowana nie tylko przez sterole nierafinowane, ale również przez te, które poddawane są uwodornieniu lub estryfikacji. Dotychczas zidentyfikowano prawie 40 postaci steroli roślinnych, wśród których najczęściej występują β-sitosterol, kampesterol i stygmasterol (Batta i in., 2006; Moghadasian i in., 1999; Patel i in., 2006).

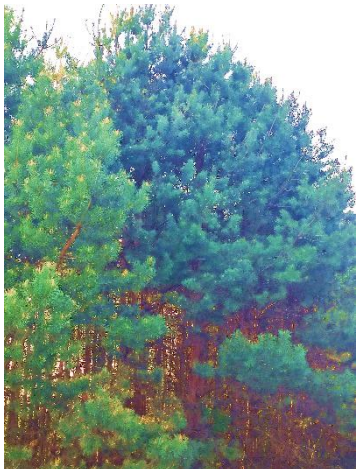


Rys. 4. Szkielet sterolowy (opracowanie własne)

Tabela 2. Główne źródła steroli

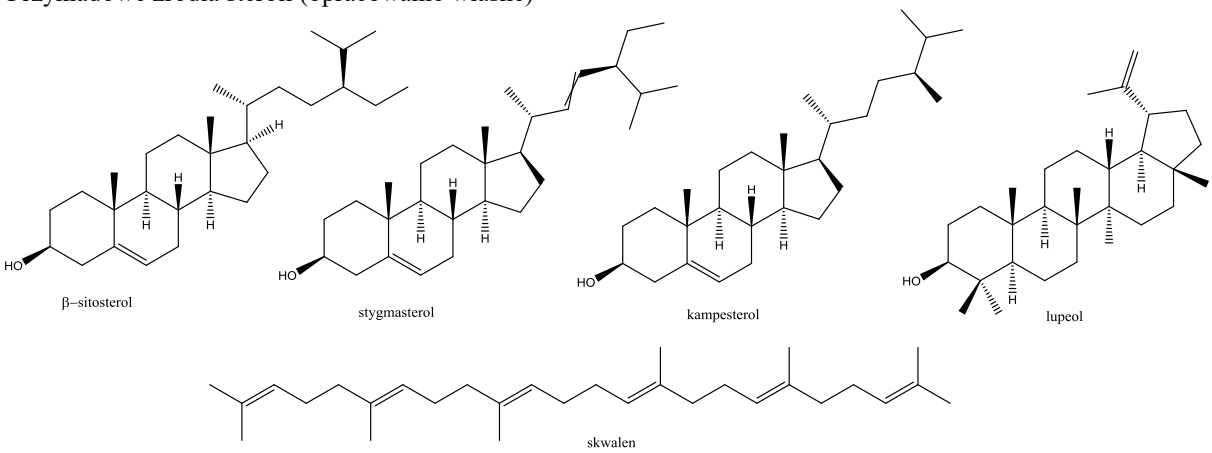
Źródło steroli	Sterole	Odnośnik literaturowy
brzoza brodawkowata (*Betula pendula* Roth), sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.), robinia akacjowa (*Robinia pseudoacacia* L.)	wolne sterole: β-sitosterol, stygmasterol, kampesterol sterole estryfikowane: α-sitosterol, β-sitosterol, stygmasterol, kampesterol, cykloartenol, skwalen, lupeol	(Saranpää i in. 1987, Piispanen i in. 2004, Saranpää i in. 1987, Hillinger i in. 1996, Stuper-Szablewska i in. 2017, Rowe 1965, Mészáros i in. 2007)
głóg (*Crataegus sp.* L.)	stygmasterol, kampesterol, β-sitosterol	(Dong i in. 2009)

brzoza brodawkowa



sosna zwyczajna

Rys. 5. Przykładowe źródła steroli (opracowanie własne)



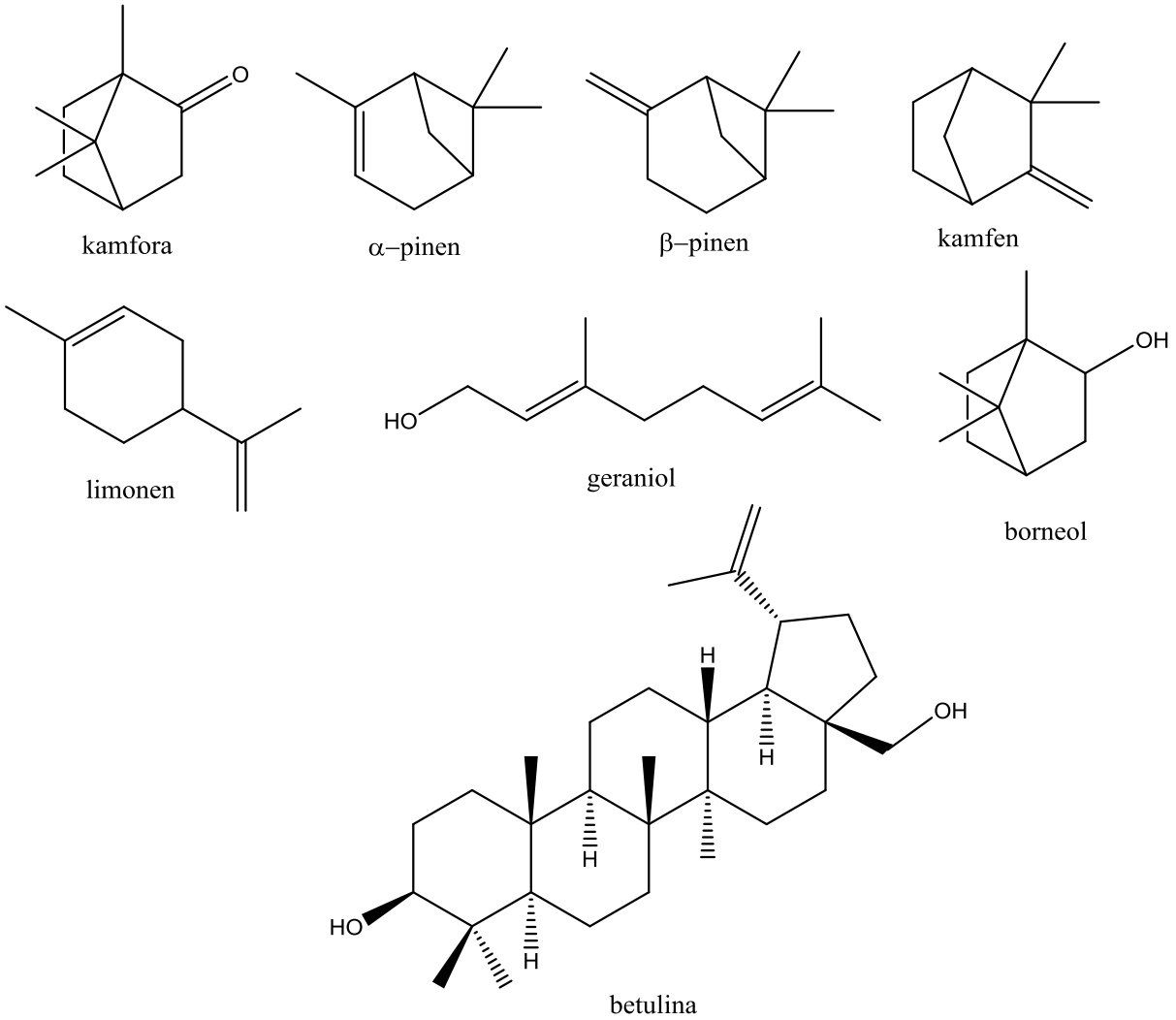
Rys. 6. Struktury chemiczne wybranych steroli zawartych w drzewach i krzewach Europy Środkowej (opracowanie własne)

- Olejki eteryczne

Inną grupą związków aktywnych pochodzenia roślinnego są olejki eteryczne. Są to związki lotne najczęściej spotykane w komórkach tkanek wydzielniczych roślin. Związki te są naturalnymi oligomerami izoprenowymi, szeroko występującymi w przyrodzie. Chemicznie są to złożone, wieloskładnikowe mieszaniny związków mono-, seskwi- i rzadziej diterpenowych. Składnikami olejków eterycznych mogą być alkohole, ketony, aldehydy, estry lub etery. Sporadycznie zawierają one również związki azotu lub siarki. Ich cechą wyróżniającą jest to, że jeden olejek eteryczny może zawierać więcej niż dziesięć, a nawet kilkadziesiąt związków różniących się stężeniem i właściwościami (Bakkali i in., 2008; Trytek i in., 2007). Za źródło olejków eterycznych uważa się rośliny, które zawierają ponad 0,01% olejku. Olejki eteryczne otrzymuje się z drzew i krzewów z rodziny *Pinaceae* (rodzaje *Pinus* sp., *Abies* sp., *Picea* sp., *Larix* sp.) (Tab. 3). Olejek sosnowy wykazuje działanie antyseptyczne, łagodzi objawy przeziębienia, grypy, zapalenia migdałków, zapalenia zatok, kataru i kaszlu, a także pobudza układ krążenia. Olejek z jodły, obok działania wykrztuśnego i antyseptycznego, wykazuje działanie moczopędne i przeciwreumatyczne, natomiast badania potwierdziły, że terpeny obecne w oleju brzozowym wykazują działanie przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne i przeciwwirusowe.

Tabela 3. Główne źródła terpenów

Źródło terpenów	Główne składniki olejku	Odnośnik literaturowy
świerk pospolity(Picea abies L.) H. Karst	kamfora, limonen, kamfen, borneol, α-pinen, β-pinen	(Głowacki 1994, Radulescu i in. 2011)
sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.)	α-pinen, β-pinen, kadyden, (S)-(-)-limonen	(Nowak i in. 2009, Judžentienė i in. 2006)
robina akacjowa (*Robinia pseudoacacia* L.)	linalol, geraniol, terpinen-4-ol, α-terpineol, cis- i trans-farnezol, nerolidol i β-bisabolol	(Kicel i in. 2015)
brzoza brodawkowata (*Betula pendula* Roth)	betulina, kwas betulinowy, aldehyd betulinowy, kwas oleanolowy	(Krasutsky 2006)
jodła pospolita (*Abies alba* Mill)	limonen, octan bornylu, aldehyd laurynowy	(Kuźma i in. 2014, Wajs i in. 2010)
jałowiec pospolity (*Juniperus communis* L.)	α-pinen, kamfen, limonen, kadynen, terpinen-4-ol, β-pinen, sabinen	(Majewska i in. 2017, Damjanović i in. 2006, Hajdari i in. 2014, Gonny i in. 2006



Rys. 7. Struktury chemiczne wybranych terpenów zawartych w drzewach Europy Środkowej (opracowanie własne)

3. Podsumowanie

Przedstawione źródła literatury wskazują, że substancje czynne pochodzenia roślinnego, w szczególności te uzyskiwane z drzew i krzewów rosnących w umiarkowanej strefie klimatycznej, wykazują korzystny wpływ na zdrowie człowieka. Dzięki obecności związków bioaktywnych w tych roślinach znalazły one zastosowanie w terapiach detoksykacyjnych oraz jako suplementy witamin, a także preparaty zwiększające odporność i leki wspomagające w leczeniu różnych chorób. Wykazano, że dieta bogata w związki bioaktywne odgrywa znaczącą rolę w profilaktyce chorób układu krążenia i nowotworów. Ze względu na fakt, że leczenie przewlekłych bólów, nowotworów, chorób układu krążenia i wielu innych chorób wymaga połączenia kilku metod terapeutycznych, coraz większą popularnością cieszą się alternatywne terapie z wykorzystaniem preparatów pochodzenia roślinnego. Należy również podkreślić, że molekularne mechanizmy działania w przypadku substancji czynnych

zawartych w preparatach roślinnych nie zostały w pełni wyjaśnione i wymagają dalszych badań.

4. Literatura

Aguilera-Carbo A. F., Augur C., Prado-Barragan L. A., Aguilar C. N., Favela-Torres E., 2008. Extraction and analysis of ellagic acid from novel complex sources. Chemical Papers, 62: 440-444.

Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M., 2008. Biological effect of essentials oils – a review. Food and Chemical Toxicology. 46: 446-475.

Batta A. K., Xu G., Honda A., Miyazaki T., Salen G., 2006. Stigmasterol reduces plasma cholesterol levels and inhibits hepatic synthesis and intestinal absorption in the rat. Metabolism. 55: 292-299.

Bisset N., Wichtl M., 2001, Herbal drugs and phytopharmaceuticals. CRC.

Blomhoff R., 2010. Role of dietary phytochemicals in oxidative stress. Bioactive Compounds in Plants-Benefits and Risks for Man and Animals. Oslo: The Norwegian Academy of Science and Letters. 52-70.

Cooper R. A., Strauss J. F., 1984. Regulation of cell membrane cholesterol. Physiology of Membrane Fluidity. 1: 73-97.

Corbett S., Daniel J., Drayton R., Field M., Steinhardt R., Garrett N., 2010. Evaluation of the anti-inflammatory effects of ellagic acid. Journal of Perianesthesia Nursing. 25: 214-220.

Damjanović B., Skala D., Baras J., Petrović-Djakov D. 2006. Isolation of essential oil and supercritical carbon dioxide extract of *Juniperus communis* L. fruits from Montenegro. Flavour and Fragrance Journal. 21: 875-880.

Dong H., Zhang T., Li J., Peng S., Zhang H., 2009. The study on inhibition of tumor cells with sitosterol from hawthorn fruits. Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutics. 30: 270-272.

Duke J. A., 1992. Database of phytochemical constituents of GRAS herbs and other economic plants. CRC Press.

Festa F., Aglitti T., Duranti G., Ricordy R., Perticone P., Cozzi R., 2001. Strong antioxidant activity of ellagic acid in mammalian cells in vitro revealed by the comet assay. Anticancer Research. 21: 3903-3908.

Głowacki S., 1994. Zawartość olejków eterycznych w igliwiu drzew leśnych. Sylwan. 138: 27-42.

Gonny M., Cavaleiro C., Salgueiro L., Casanova J. 2006. Analysis of *Juniperus communis* subsp. alpina needle, berry, wood and root oils by combination of GC, GC/MS and 13C-NMR. Flavour and Fragrance Journal. 21: 99-106.

Hajdari A., Mustafa B., Gashi V., Nebija D., Ibraliu A., Novak, J. 2014. Chemical composition of the essential oils of ripe berries of *Juniperus oxycedrus* L., growing wild in Kosovo. Biochemical Systematics and Ecology. 57: 90-94.

Häkkinen S. H., Törrönen A. R., 2000. Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and Vaccinium species: influence of cultivar, cultivation site and technique. Food Research International. 33: 517-524.

Han D. H., Lee M. J., Kim J. H., 2006. Antioxidant and apoptosis-inducing activities of ellagic acid. Anticancer Research. 26: 3601-3606.

Herrmann K., 1978. Review on nonessential constituents of vegetables. III. Carrots, celery, parsnips, beets, spinach, lettuce, endives, chicory, rhubarb, and artichokes (author's transl). Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung. 167: 262.

Hillinger C., Höll W., Ziegler H., 1996. Lipids and lipolytic enzymes in the trunkwood of *Robinia pseudoacacia* L. during heartwood formation. Trees. 10: 366-375.

Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K., 2010. Związki fenolowe–charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. Nauka Przyroda Technologie. 4: 19.

Judžentienė A., Šližytė J., Stiklienė A., Kupčinskienė E., 2006. Characteristics of essential oil composition in the needles of young stand of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) growing along aerial ammonia gradient Chemija. 17: 67–73.

Kicel A., Olszewska M.A., Owczarek A., Wolbiś M., 2015. Preliminary study on the composition of volatile fraction of fresh flowers and leaves of *Robinia pseudoacacia* L., growing in Poland. Acta Poloniae Pharmaceutica 72: 1217–1222.

Kolesnikov M. P., Gins V. K., 2001. Phenolic substances in medicinal plants. Applied Biochemistry and Microbiology. 37: 392-399.

Krasutsky P.A., 2006. Birch bark research and development. Natural Product Reports. 23: 919-942.

Kuźma P., Balcer A., Staniszewski P., Obiedziński M.W., 2014. Porównanie składu olejek eterycznych igliwia jodły(*Abies alba* Mill.) pochodzącej ze stanowisk zróżnicowanych pod względem wysokości nad poziomem morza. Aparatura Badawcza i Dydaktyczna. 19: 47-51

Kwiatkowska E., 2010. Kwas elagowy–zawartość w żywności i rola prozdrowotna. Postępy Fitoterapii. 4: 211-214.

Lamer-Zarawska E., Oszmianski J., 1998. Rola niektorych substancji roslinnych w profilaktyce przeciwnowotworowej. Wiadomości Zielarskie. 40: 1-4.

Lee J. H., Talcott S. T., 2004. Fruit maturity and juice extraction influences ellagic acid derivatives and other antioxidant polyphenolics in muscadine grapes. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 52: 361-366.

Majewska E., Kozłowska M., Kowalska D., Gruczyńska E., 2017. Characterization of the essential oil from cone-berries of *Juniperus communis* L. (*Cupressaceae)*. Herba Polonica. 63, 3: 48-55.

Mészáros E., Jakab E., Várhegyi G., 2007. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 79: 61-70.

Moghadasian M. H., Frohlich J. J., 1999. Effects of dietary phytosterols on cholesterol metabolism and atherosclerosis: clinical and experimental evidence. The American Journal of Medicine, 107: 588-594.

Narayanan B. A., Geoffroy O., Willingham M. C., Re G. G., Nixon D. W., 1999). p53/p21 (WAF1/CIP1) expression and its possible role in G1 arrest and apoptosis in ellagic acid treated cancer cells. *Cancer letters*. *136*: 215-221.

Nowak G., Nawrot J., 2009. Surowce roślinne i związki naturalne stosowane w chorobach układu oddechowego. Herba Polonica. 55: 178-213.

Patel M. D., Thompson P. D., 2006. Phytosterols and vascular disease. Atherosclerosis, 186: 12-19.

Piispanen R., Saranpää P., 2004. Seasonal and within-stem variations of neutral lipids in silver birch (*Betula pendula*) wood. Tree Physiology. 24: 991-999.

Pohjamo S. P., Hemming J. E., Willför S. M., Reunanen M. H., Holmbom B. R., 2003. Phenolic extractives in *Salix caprea* wood and knots. Phytochemistry. 63:165-169.

Quideau S., Feldman K. S., 1997. Ellagitannin chemistry. The first synthesis of dehydrohexahydroxydiphenoate esters from oxidative coupling of unetherified methyl gallate. The Journal of Organic Chemistry. 62: 8809-8813.

Radulescu V., Saviuc C., Chifiriuc C., Oprea E., Visan D.C., Marutescu L., Lazar V., 2011. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from shoots Spruce (*Picea abies* L). Revista de Chimie. 62: 69-74

Robbins R. J., 2003. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 51: 2866-2887.

Rowe J. W., 1965. The sterols of pine bark. Phytochemistry. 4: 1-10.

Saranpää P., Nyberg H., 1987. Lipids and sterols of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. Trees. 1: 82-87.

Saranpää P., Nyberg H., 1987. Seasonal variation of neutral lipids in *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. Trees. 1: 139-144.

Scalbert A., Williamson G., 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. The Journal of Nutrition. 130: 2073S-2085S.

Sepúlveda L., Ascacio A., Rodríguez-Herrera R., Aguilera-Carbó A., Aguilar C. N., 2011. Ellagic acid: biological properties and biotechnological development for production processes. African Journal of Biotechnology. 10: 4518-4523.

Stuper-Szablewska K., Rogoziński T., Perkowski J., 2017. Contamination of pine and birch wood dust with microscopic fungi and determination of its sterol contents. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology. 68: 127-134.

Szwajkowska-Michalek L., Przybylska-Balcerek A., Rogoziński T., Stuper-Szablewska K., 2019. Bioactive Substances in Trees and Shrubs of Central Europe.

Trytek M., Paduch R., Fiedurek J., Kandefer-Szerszeń M., 2007. Monoterpeny – stare związki, nowe zastosowania i biotechnologiczne metody ich otrzymywania. Biotechnologia. 1: 135–155.

Wang S. Y., Lin H. S., 2000. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 48: 140-146.

Wajs A., Urbańska J., Zaleśkiewicz E., Bonikowski R., 2010. Composition of essential oil from seeds and cones of *Abies alba*, Natural Product Communications. 5: 1-4.

Terpeny, jako związki ułatwiające penetrację substancji aktywnych przez skórę

Tołpa Jadwiga [(1)], Wróblewska Agnieszka [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Jadwiga Tołpa: jadwiga.tolpa@zut.edu.pl

Streszczenie
W artykule opisano terpeny, takie jak: limonen, karwon, mentol oraz geraniol, jako związki ułatwiające wnikanie substancji aktywnych przez skórę. Terpeny to węglowodory alifatyczne, których podstawowym elementem budowy jest izopren. Związki pochodzenia naturalnego, terpeny, są dobrze znanymi środkami umożliwiającymi przenikanie leków w głąb skóry i obecnie cieszą się one dużym zainteresowaniem przemysłu farmaceutycznego. Terpeny są klinicznie akceptowalnymi i względnie bezpiecznymi substancjami wzmacniającymi penetrację przez skórę, zarówno leków lipofilnych, jak również hydrofilnych. Skuteczność terpenów, jako wzmacniaczy penetracji zależy nie tylko od ich stężenia w preparacie, ale także od właściwości fizykochemicznych leku (substancji czynnej), który ma być transportowany przez skórę lub w głąb skóry.

Słowa kluczowe: terpeny, limonen, karwon, geraniol, przenikanie substancji aktywnych przez skórę

Terpenes as compounds facilitating the penetration of active substances through the skin

Summary
The article describes terpenes such as: limonene, carvone, menthol and geraniol as compounds facilitating penetration of active substances through the skin. Terpenes are aliphatic hydrocarbons, and isoprene is an essential element of their structure. Compounds of natural origin, terpenes are well known agents enabling the penetration of drugs into the skin and currently they are of great interest to the pharmaceutical industry. Terpenes are clinically acceptable and relatively safe substances that enhance skin penetration of both lipophilic and hydrophilic drugs. The effectiveness of terpenes as penetration enhancers depends not only on their concentration in the preparation, but also on the physicochemical properties of the drug (active substance) which will be transported through or into the skin.

Keywords: terpenes, limonene, carvone, geraniol, penetration of active substances through the skin

1. Wstęp

Skóra to jeden z największych narządów ciała. Służy ona, jako warstwa ochronna podstawowych tkanek, takich jak: mięśnie, więzadła i organy wewnętrzne, osłaniając je przed wpływem środowiska zewnętrznego, a także przed urazami mechanicznymi i promieniowaniem słonecznym. Skóra i jej elementy wchodzą w skład układu immunologicznego i uczestniczą w przemianie materii. Reguluje ona temperaturę ciała, służy, jako organ wydalniczy poprzez gruczoły łojowe i potowe oraz zawiera zakończenia nerwów czuciowych umożliwiające odbieranie bodźców (np. dotyku, temperatury, bólu i ciśnienia). W różnych partiach ciała, skóra różni się kolorem, grubością oraz wytworami (np. obecnością paznokci, włosów i, gruczołów). Wszystkie typy skóry mają tę samą podstawową strukturę,

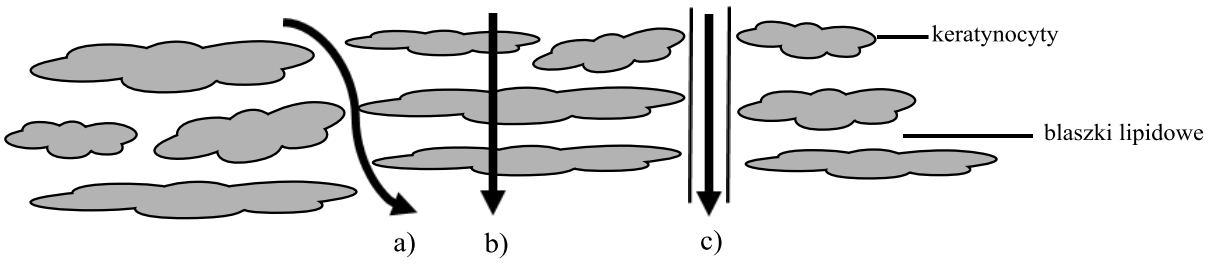
składającą się z trzech warstw: naskórka, skóry właściwej i tkanki podskórnej (Mezei 1994; Ghafourian i in., 2010).

Naskórek skóry, epiderma (łac. *epidermis*) najbardziej zewnętrzna powłoka skóry składa się z warstwy rogowej, warstwy jasnej, warstwy ziarnistej, warstwy kolczystej, warstwy podstawnej. Następna warstwa to wysoko naczyniowa skóra właściwa (łac. *cutis vera*), która odżywia i wspiera naskórek i składa się z grubej warstwy gęstej, fibroelastycznej tkanki łącznej, zawierającej wiele receptorów sensorycznych, naczyń krwionośnych, zakończeń nerwowych oraz gruczołów. Pod skórą właściwą znajduje się warstwa podskórna (łac. *tela subcutanea, subcutis*), składająca się z tkanki łącznej właściwej luźnej; i zmiennych ilości tkanki tłuszczowej (Ghafourian i in., 2010). Skóra jest opisywana jako droga podania leków miejscowo, regionalnie lub systemowo, ale niestety podawanie leków skórnych i przezskórnych jest często ograniczone przez słabą przepuszczalność leków (Fang i in., 2003). Tę niską przepuszczalność można przypisać przede wszystkim warstwie rogowej naskórka, która służy jako ograniczająca wskaźnik bariera lipofilowa przed wchłanianiem toksyn chemicznych i biologicznych oraz utratą wody (Shah, 1994; Cornwell i in., 1996; Hadgraft, 2004).

Warstwa rogowa naskórka ma grubość 15-20 μm (Hadgraft, 2001) i składa się z 15-20 warstw spłaszczonych, gęsto upakowanych, metabolicznie nieaktywnych komórek, po których następuje kilka rozróżnialnych histologicznie warstw ściśle upakowanych komórek. Ponadto błony komórkowe naskórka są tak ściśle połączone, że nie ma prawie żadnej przestrzeni międzykomórkowej, przez którą mogłyby się rozprzestrzeniać cząsteczki nieelektrolitów polarnych i jony (Hsieh, 1994). Białka i lipidy warstwy rogowej naskórka tworzą złożoną strukturę blokującą, przypominającą „cegły" i „zaprawę" lipidową (Shah, 1994). Głównymi lipidami występującymi w warstwie rogowej naskórka są: cholesterol i kwasy tłuszczowe (Law i in., 1995). Ceramidy, w szczególności ceramid 2 i ceramid 5, odgrywają ważną rolę w ogólnej organizacji macierzy lipidowej warstwy rogowej naskórka oraz w funkcji bariery ochronnej skóry (Chen i in., 2000). Ceramidy są ściśle upakowane w warstwach lipidowych dzięki silnemu wiązaniu wodorowemu pomiędzy przeciwległymi amidowymi grupami głównymi. Wskazuje to na poprzeczną organizację cząsteczek ceramidów, obok poprzecznej organizacji łańcucha ortorymidalnego. To wiązanie wodorowe jest odpowiedzialne za wytrzymałość, integralność i właściwości barierowe warstw lipidowych w warstwie rogowej (Moore i in., 2000).

Istnieje kilka dróg przenikania przez skórę substancji leczniczych. Substancje te mogą przemieszczać się przez blaszki lipidowe (międzykomórkowe) (Rys. 1a), keratynocyty

(Rys. 1b) oraz przydatki skórki (mieszki włosowe i gruczoły potowe (Rys. 1c) (Ho, 2004). Ta ostatnia droga jest jednak uważana za nieistotną, częściowo ze względu na przydatki zajmujące tylko stosunkowo niewielką powierzchnię (Hadgraft, 2001).



Rys. 1. Drogi przenikania leków przez skórę (opracowanie własne na podstawie Ho 2004)

Przezskórne podanie leków ma wiele zalet, np. pozwala uniknąć efektu pierwszego przejścia (Roy, 1999). Przezskórne podawanie substancji leczniczych należy do jednej z najlepiej akceptowalnych przez pacjentów dróg podania leku (Naik i in., 2000).

Wadą przezskórnej drogi podawania leku jest bariera, którą stanowi warstwa rogowa naskórka, utrudniająca przenikanie. Dlatego tylko cząsteczki o specyficznych, unikatowych właściwościach fizykochemicznych mogą przenikać przez skórę (Naik i in., 2000). Z tego powodu, zakres potencjalnych leków, które mogą być podawane przezskórnie, jest bardzo mały, co podkreśla potrzebę włączania wzmacniaczy penetracji do preparatów, które mogłyby pomóc w skutecznym dostarczaniu większej ilości leków (Cornwell i in., 1996). W celu zwiększenia penetracji cząsteczek leku przez skórę można stosować zarówno metody fizyczne jak i chemiczne polegające na zastosowaniu związków ułatwiających penetrację (Behl i in., 1993).

Idealny stymulator penetracji skóry powinien być m.in.: bezwonny i bezbarwny, obojętny farmakologicznie, kompatybilny z lekami i innymi substancjami pomocniczymi, stabilny chemicznie i fizycznie, niealergiczny, niedrażniący i nietoksyczny. Ponadto jego działanie powinno być odwracalne oraz powinien on dawać szybki efekt w przewidywalnym okresie czasu (Hadgraft i in., 1993; Charoo i in., 2008).

Miejsce działania chemicznych środków wspomagających penetrację skóry znajduje się w warstwie rogowej naskórka (Walker i in., 1996). Wzmacniacze chemiczne można podzielić na takie, które zmieniają podział na warstwę rogową naskórka i na takie, które wpływają na dyfuzję w warstwie rogowej naskórka (Thomas i in., 2004). Przykładami chemicznych środków wspomagających penetrację są: terpeny, sulfotlenki (dimetylosulfotlenek), alkohole (etanol), poliole (glikol propylenowy), alkany, kwasy tłuszczowe (kwas oleinowy), estry, aminy i amidy (mocznik, dimetyloformamid, pirolidony), cyklodekstryny oraz środki

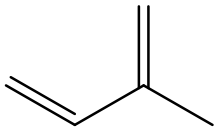
powierzchniowo czynne (niejonowe, kationowe, anionowe) (Walker i in., 1996; Foldvari, 2000).

Substancje wzmacniające penetrację skóry mogą działać za pomocą jednego lub kilku z trzech potencjalnych mechanizmów, zgodnie z teoriami: lipidową i białkową. Mogą one modyfikować wewnątrzkomórkowe domeny białkowe w warstwie rogowej, a także mogą one zwiększać dystrybucje leku na poszczególne warstwy skóry (Barry, 1991).

2. Terpeny

Terpeny są dobrze znanymi środkami umożliwiającymi przenikanie leku w głąb skóry, dlatego też cieszą się one dużym zainteresowaniem przemysłu farmaceutycznego (Cornwell i in., 1993; Gao i in., 1998). Są to na ogół klinicznie akceptowalne i względnie bezpieczne substancje wzmacniające penetrację przez skórę, zarówno leków lipofilnych, jak i hydrofilnych (Gao i in., 1998). Terpeny są jedną z najszerzej badanych klas chemicznych środków wzmacniających penetrację leków w głąb skóry. Różne klasy i właściwości fizykochemiczne i potencjalne mechanizmy działania sprawiają, że terpeny stanowią obiecującą grupę związków do transdermalnego dostarczania leków o szerokim zakresie właściwości fizykochemicznych (Thakur i in., 2005).

Szkielety węglowe terpenów mogą być zbudowane przez połączenie dwóch lub więcej jednostek izoprenowych (C_5H_8) (Rys. 2). Terpeny można klasyfikować w zależności od liczby jednostek izoprenowych w cząsteczce (Tab. 1) (Pinder, 1960; Torssell i in., 1983).



izopren

Rys. 2. Struktura chemiczna izoprenu (opracowanie własne)

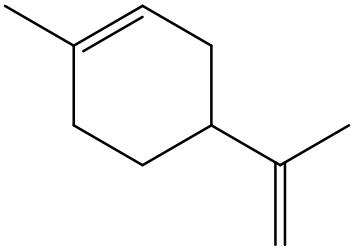
Tabela 1. Klasyfikacja terpenów według liczby jednostek izoprenowych (opracowanie własne na podstawie Thakur i in. 2005, Torssell i in. 1983)

Podgrupa terpenów	Liczba jednostek izoprenowych	Liczba atomów węgla
monoterpeny	2	C_{10}
seskwiterpeny	3	C_{15}
diterpeny	4	C_{20}
sestraterpeny	5	C_{25}
triterpeny	6	C_{30}
tetraterpeny	8	C_{40}
politerpeny	>8	$>C_{40}$

- Limonen

Wykazano, że limonen (Rys. 3) jest bardziej skuteczny niż linalol i cyneol (w połączeniu z glikolem propylenowym) w poprawie wnikania haloperidolu przez skórę

brzucha kobiety. Limonen zwiększał przepuszczalność haloperidolu 26,5-krotnie i skracał czas opóźnienia wnikania haloperidolu przez skórę brzucha kobiety (Lim i in., 2006). Stwierdzono również, że limonen ma większą zdolność penetracji dihydrotestosteronu (DHT) do bezwłosowej skóry szczurów w porównaniu z kwasem oleinowym (Clarys i in., 1998).



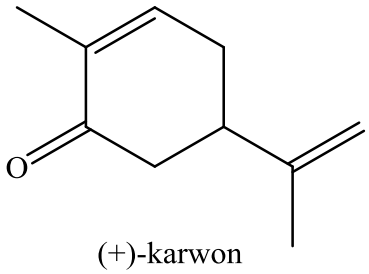
(+)-limonen

Rys. 3. Struktura chemiczna (+)-limonenu (opracowanie własne)

R-(+)-limonen, po obróbce wstępnej, wykazał w badaniach in vitro wyższą zdolność przezskórnego transportu sumatryptanu przez skórę świń w porównaniu z próbą kontrolą (buforem). Uzyskane wyniki wskazują, że największy wpływ na zwiększenie penetracji sumatryptanu przez skórę stwierdzono dla limonenu. Związki zwiększające penetrację lipofilną, takie jak: α-bisabolol, kwas oleinowy oraz związki zwiększające penetrację hydrofilową, np. etanol, glikol polietylenowy 600, *1,8-cyneol* wykazywały mniejszą zdolność wnikania sumatryptanu przez skórę (Femenía-Font i in., 2005).

- Karwon

Przeprowadzono badania in vitro skuteczności przenikania tamoksifenu przez naskórek świni za pomocą czterech terpenów cyklicznych: karwonu (Rys. 4), *1,8-cyneolu*, mentolu i tymolu i stwierdzono, że przy stężeniu 5% (w/v) tych terpenów w połączeniu z mieszaniną 50% (v/v) etanolu z wodą zwiększono transport tamoksyfenu w porównaniu z próbą kontrolą: mieszaniną 50% (v/v) etanolu z wodą.



(+)-karwon

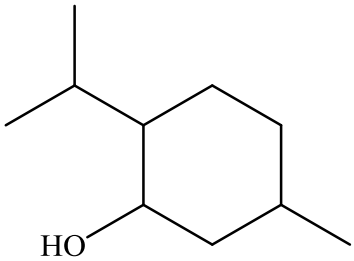
Rys. 4. Struktura chemiczna (+)-karwonu (opracowanie własne)

Najskuteczniejszym terpenem był karwon, a następnie *1,8-cyneol*, tymol i mentol. Stwierdzono, że tymol i mentol zwiększały podział tamoksyfenu w warstwie rogowej naskórka, natomiast karwon i *1,8-cyneol* nie dawały takiego efektu. Uważa się zatem, że

zwiększenie współczynnika przepuszczalności przez karwon i *1,8-cyneol* wynikało z zaburzeń w warstwie rogowej naskórka (Gao i in., 1998).

- Mentol

Stwierdzono, że tymol, karwakrol, *trans*-anetol i linalol ułatwiają transdermalny transport azydotymidyny, porównywalnie lub lepiej niż mentol (Rys. 5).



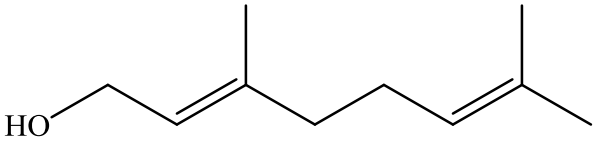
mentol

Rys. 5. Struktura chemiczna mentolu (opracowanie własne)

Podczas badań in vitro nad optymalizacją stężenia stwierdzono, że 5% stężenie tych związków jest najskuteczniejsze w zwiększaniu transportu azydotymidyny przez skórę myszy (Kararli i in., 1995). Ilość azydotymidyny zatrzymanej w skórze została określona w badaniach transportu in vitro z preparatami zawierającymi 0-10% (w/w) polepszacza i 30 mg/ml azydotymidyny w mieszaninie izopropanolu i wody (60:40 (v/v)). Badania te wykazały brak korelacji pomiędzy ilością azydotymidyny zatrzymywanej w skórze, a stężeniem substancji wzmacniających. Wskazywało to, że polepszacze zwiększają współczynnik dyfuzji leku w skórze, a nie wpływają na jej podział (Kararli i in., 1995).

- Geraniol

Geraniol (Rys. 6) jest acyklicznym alkoholem monoterpenowym (Hanif i in., 1998).



geraniol

Rys. 6. Struktura chemiczna geraniolu (opracowanie własne)

W wyniku badań in vitro nad przezskórnym wchłanianiem diklofenaku sodowego przez skórę samca szczura Wistar z zastosowaniem geraniolu i innych związków, takich jak: nerolidol, mentol, tymol, *1,8-cyneol, menton, fenchon i* limonen, stwierdzono, że terpeny zawierające grupy hydroksylowe były skutecznymi akceleratorami przenikania dla diklofenaku sodowego. Najlepszym środkiem wspomagającym penetrację okazał się geraniol, a następnie nerolidol i mentol. Związkiem ułatwiającym wnikanie substancji aktywnej przez

skórę okazał się również limonen. Natomiast fenchon i menton (terpeny ketonowe) były mniej efektywne w tym procesie, a terpen tlenkowy (1,8-cyneol) okazał się słabym akceleratorem dla diklofenaku sodowego (Arellano i in., 1996).

3. Podsumowanie

Przezskórna droga podawania leków ma wiele zalet. Dlatego też skupiono uwagę na badaniach nad zwiększeniem przenikania substancji leczniczych przez skórę. Jednym z rozwiązań jest włączenie substancji wzmacniających penetrację skóry, jako składników leków. Niestety niektóre wzmacniacze penetracji skóry są toksyczne i dlatego istnieje potrzeba znalezienia bezpiecznych i skutecznych zamienników. Przeprowadzono, więc badania nad wzmacniaczami penetracji skóry pochodzenia naturalnego. Wiele związków chemicznych pozyskiwanych ze źródeł naturalnych, w tym terpeny, wykazało się skutecznością w przenikaniu przez warstwy skóry. Stwierdzono, że ich skuteczność zależy nie tylko od ich stężenia w preparacie, ale także od właściwości fizykochemicznych leku, który ma być transportowany przez/do warstw skóry. Z doniesień literaturowych można wywnioskować, że naturalne substancje wzmacniające penetrację, w tym terpeny będą odgrywały w przyszłości główną rolę w rozwoju skutecznych produktów transdermalnych.

4. Literatura

Arellano A., Santoyo S., Martin C., Ygartua P., 1996. Enhancing effect of terpenes on the in vitro percutaneous absorption of diclofenac sodium. International Journal of Pharmaceutics, 130: 141-145.

Barry B. W., 1991. Lipid-protein-partitioning theory of skin penetration enhancement. Journal of Controlled Release. 15: 237-248.

Behl C. R., Char H., Patel S. B., Mehta D. B., Piemontese D., Malick A. W., 1993. In vivo and in vitro skin uptake and permeation studies. In Topical Drug Bioavailability, Bioequivalence, and Penetration. 225-259.

Charoo N. A., Shamsher A. A. A., Kohli K., Pillai K., Rahman Z., 2008. Improvement in bioavailability of transdermally applied flurbiprofen using tulsi (*Ocimum sanctum*) and turpentine oil. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 65: 300-307.

Chen H. C., Mendelsohn R., Rerek M. E., Moore D. J., 2000. Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry studies of fatty acid homogeneous ceramide 2. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 1468: 293-303.

Clarys P., Alewaeters K., Jadoul A., Barel A., Manadas R. O., Préat V., 1998. In vitro percutaneous penetration through hairless rat skin: influence of temperature, vehicle and

penetration enhancers. European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics. 46: 279-283.

Cornwell P. A., Barry B. W., 1993. The routes of penetration of ions and 5-fluorouracil across human skin and the mechanisms of action of terpene skin penetration enhancers. International Journal of Pharmaceutics. 94: 189-194.

Cornwell P. A., Barry B. W., Bouwstra J. A., Gooris G. S., 1996. Modes of action of terpene penetration enhancers in human skin; differential scanning calorimetry, small-angle X-ray diffraction and enhancer uptake studies. International Journal of Pharmaceutics. 127: 9-26.

Fang J. Y., Leu Y. L., Hwang T. L., Cheng H. C., Hung C. F., 2003. Development of sesquiterpenes from Alpinia oxyphylla as novel skin permeation enhancers. European Journal of Pharmaceutical Sciences.19: 253-262.

Femenia-Font A., Balaguer-Fernandez C., Merino V., Rodilla V., Lopez-Castellano A., 2005. Effect of chemical enhancers on the in vitro percutaneous absorption of sumatriptan succinate. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 61: 50-55.

Foldvari M., 2000. Non-invasive administration of drugs through the skin: challenges in delivery system design. Pharmaceutical Science & Technology Today. 3: 417-425.

Gao S., Singh J., 1998. In vitro percutaneous absorption enhancement of a lipophilic drug tamoxifen by terpenes. Journal of Controlled Release. 51: 193-199.

Ghafourian T., Samaras E. G., Brooks J. D., Riviere J. E., 2010. Validated models for predicting skin penetration from different vehicles. European Journal of Pharmaceutical Sciences. 41: 612-616.

Godwin D. A., Michniak B. B., 1999. Influence of drug lipophilicity on terpenes as transdermal penetration enhancers. Drug Development and Industrial Pharmacy. 25: 905-915.

Hadgraft J., 2004. Skin deep. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 58: 291-299.

Hadgraft J., 2001. Skin, the final frontier. International Journal of Pharmaceutics. 224: 1-18.

Hadgraft J., Williams D. G., Allan G., 1993. Azone. Mechanisms of action and clinical effect. Drugs and the Pharmaceutical Sciences. 59: 175-197.

Hanif R. M., Qineng P., Zhan G., 1998. Penetration enhancing effect of tetrahydrogeraniol on the percutaneous absorption of 5-fluorouracil from gels in excised rat skin. Journal of Controlled Release. 55: 297-302

Ho C. K., 2004. Probabilistic modeling of percutaneous absorption for risk-based exposure assessments and transdermal drug delivery. Statistical Methodology. 1: 47-69.

Hsieh D. S., 1994. Drug permeation enhancement-theory and applications. Drug Development and Industrial Pharmacy. 20: 1828-1829.

Kararli T. T., Kirchhoff C. F., Penzotti Jr S. C., 1995. Enhancement of transdermal transport of azidothymidine (AZT) with novel terpene and terpene-like enhancers: in vivo-in vitro correlations. Journal of Controlled Release. 34: 43-51.

Law S., Wertz P. W., Swartzendruber D. C., Squier C. A., 1995. Regional variation in content, composition and organization of porcine epithelial barrier lipids revealed by thin-layer chromatography and transmission electron microscopy. Archives of Oral Biology. 40: 1085-1091.

Lim P. F. C., Liu X. Y., Kang L., Ho P. C. L., Chan Y. W., Chan S. Y., 2006. Limonene GP1/PG organogel as a vehicle in transdermal delivery of haloperidol. International Journal of Pharmaceutics. 311: 157-164.

Mezei M. 1994. Liposomes as penetration promoters and localizers of topically applied drugs. Drugs and the PharmaceuticalS. 62: 171-198.

Moore D. J., Rerek M. E., 2000. Insights into the molecular organization of lipids in the skin barrier from infrared spectroscopy studies of stratum corneum lipid models. Acta Dermato-Venereologica. 80.

Naik A., Kalia Y. N., Guy R. H., 2000. Transdermal drug delivery: overcoming the skin's barrier function. Pharmaceutical Science & Technology Today. 3: 318-326.

Pinder A. R., 1960. Chemistry of the Terpenes. Chapman & Hall.

Roy S., 1999. Preformulation aspects of transdermal drug delivery systems. Transdermal and Topical Drug Delivery Systems. 139-166.

Shah V. P., 1994. Skin penetration enhancers: scientific perspectives. Drugs and the Pharmaceutical Sciences. 62: 19-23.

Thakur R. A., Wang Y., Michniak-Kohn B., 2005. Essential oils and terpenes. In Percutaneous Penetration Enhancers, Second Edition. 159-173.

Thomas B. J., Finnin B. C., 2004. The transdermal revolution. Drug Discovery Today. 9: 697-703.

Torssell K., Torssell K. B., 1983. Natural product chemistry: a mechanistic and biosynthetic approach to secondary metabolism. Chichester, UK: Wiley.

Walker R. B., Smith E. W., 1996. The role of percutaneous penetration enhancers. Advanced Drug Delivery Reviews. 18: 295-301.

Przeciwdrobnoustrojowe właściwości olejków eterycznych i ich składników

Tołpa Jadwiga [(1)], Wróblewska Agnieszka [(1)]

[1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
Jadwiga Tołpa: jadwiga.tolpa@zut.edu.pl

Streszczenie
Praca dostarcza informacji o przeciwdrobnoustrojowych właściwościach olejków eterycznych oraz o wybranych, zawartych w nich związkach organicznych. Olejki eteryczne to lotne ciecze, które można pozyskać z różnych części roślin, takich jak: kwiaty, korzenie, kora, liście, nasiona, skórki oraz owoce. Związki te są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, perfumeryjnym oraz w medynie. Głównie związki te są stosowane, jako aromaty spożywcze i zapachowe, dodawane do żywności, napojów, perfum i kosmetyków. Olejki eteryczne są mieszaniną różnych związków chemicznych, w tym związków zawierających siarkę i azot. W artykule opisano działanie przeciwdrobnoustrojowe allicyny i izotiocyjanianu allilu. Allicyna wykazuje silne działanie bakteriobójcze, a głównym jej źródłem jest czosnek. Izotiocyjanian allilu nadaje ostry smak wielu produktom spożywczym, np. musztardzie i podobnie jak allicyna posiada on właściwości bakteriobójcze.

Słowa kluczowe: olejki eteryczne, allicyna, izotiocyjanian allilu, właściwości przeciwdrobnoustrojowe

Antimicrobial properties of essential oils and their components

Summary
The work provides information about the antimicrobial properties of essential oils and selected organic compounds contained in them. Essential oils are volatile liquids that can be obtained from various parts of plants, such as: flowers, roots, bark, leaves, seeds, skins and fruits. These compounds are widely used in food, cosmetic, perfume and medical industries. These compounds are mainly used as food and fragrance aromas added to food, beverages, perfumes and cosmetics. Essential oils are a mixture of various chemical compounds, including compounds containing sulphur and nitrogen. The article describes the antimicrobial action of allicin and allyl isothiocyanate. Allicin has a strong bactericidal effect and its main source is garlic. Allyl isothiocyanate gives a spicy taste to many food products, e.g. mustard, and just like allicin it has bactericidal properties.

Keywords: essential oils, allicin, allyl isothiocyanate, antimicrobial properties

1. Wstęp

Olejki eteryczne to aromatyczne i lotne ciecze pozyskiwane z roślin lub z ich części, takich jak: kwiaty, korzenie, kora, liście, nasiona, owoce lub ich skórki (Deans i in., 1987; Hammer i in., 1999; Sánchez-González i in., 2010). Olejki eteryczne są od wieków stosowane w medycynie, w perfumerii i w kosmetyce. Są one dodawane do żywności, jako przyprawy lub zioła. Początkowo olejki eteryczne były stosowane w medycynie, ale w XIX wieku ich użycie jako składników aromatycznych oraz smakowych wzrosło. Znanych jest prawie 3000 różnych olejków eterycznych, a 300 jest przedmiotem w handlu na rynku aromatów spożywczych i zapachowych (Burt, 2004).

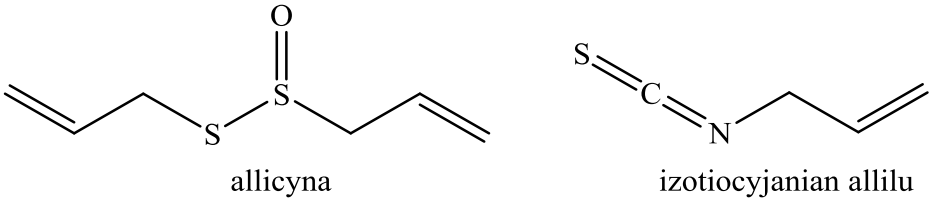
Olejki eteryczne uważane są za wtórne metabolity i są ważne dla ochrony roślin, ponieważ posiadają m.in. właściwości przeciwbakteryjne (Fraenkel, 1959; Tajkarimi i in., 2010). Właściwości antybakteryjne metabolitów wtórnych, w tym olejków eterycznych

zostały po raz pierwszy zbadane przez De la Croix w 1881 r. (Burt, 2004). Wykazano, że olejki eteryczne lub ich składniki posiadają nie tylko szerokie spektrum działania antybakteryjnego (Deans i in.,1987; Oussalah i in., 2007), ale również posiadają właściwości antypasożytnicze (George i in., 2009), owadobójcze (Enan, 2001; Kim i in., 2003), antywirusowe (Astani i in., 2011), przeciwgrzybowe, przeciwgrzybicze (Fitzgerald i in., 2003; Kalemba i in., 2003; Silva i in., 2011) oraz przeciwutleniające (Brenes i in., 2010). Ponadto działają one również jako stymulatory wzrostu u zwierząt (Brenes i in., 2010).

2. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa olejków eterycznych i ich składników

Rośliny posiadają lub wytwarzają w odpowiedzi na inwazję mikrobiologiczną lub uraz mechaniczny różne związki o aktywności antybakteryjnej (Roller, 2003). Identyfikacja najbardziej aktywnych przeciwdrobnoustrojowo olejków eterycznych może nie być prosta, ponieważ olejki eteryczne są złożonymi mieszaninami, w których skład wchodzi do 45 różnych związków (Delaquis i in., 2002; Djenane i in., 2011; Espina i in., 2011). Ponadto, skład danego olejku eterycznego może różnić się w zależności od pory roku, w której następuje zbiór roślin, z których jest on pozyskiwany oraz metod stosowanych do jego ekstrakcji (Nannapaneni i in., 2009; Pereira i in., 2010; Sánchez-González i in., 2010, Demuner i in., 2011; Djenane i in., 2011; Paibon i in., 2011).

Olejki eteryczne zawierają szereg różnych związków, takich jak: nienasycone kwasy tłuszczowe, laktony, terpeny, glikozydy oraz związki zawierające siarkę i azot (Caballero i in., 2003). Dwa przykłady związków zawierających siarkę i azot o znanym działaniu przeciwbakteryjnym to allicyna i izotiocyjanian allilu (AITC) (Rys. 1).



Rys. 1. Struktury chemiczne allicyny i izotiocyjanianu allilu (opracowanie własne)

- Allicyna

Allicyna (*tiosulfinian* dialilu) znajduje się w czosnku (Ankri i in., 1999). Przeciwdrobnoustrojowe działanie allicyny jest znane od czasu jej pierwszego wyizolowania i zbadania przez Cavallito i współpracowników (Cavallito i in., 1944). Sposób działania allicyny został bardzo szczegółowo wyjaśniony. Wewnątrz ząbków czosnku, aminokwasowa cysteina jest przekształcana w alliinę, znany sulfotlenek, który nie posiada aktywności przeciwbakteryjnej (Block, 1992; Ankri i in., 1999). Przekształcenie alliiny do alicyny

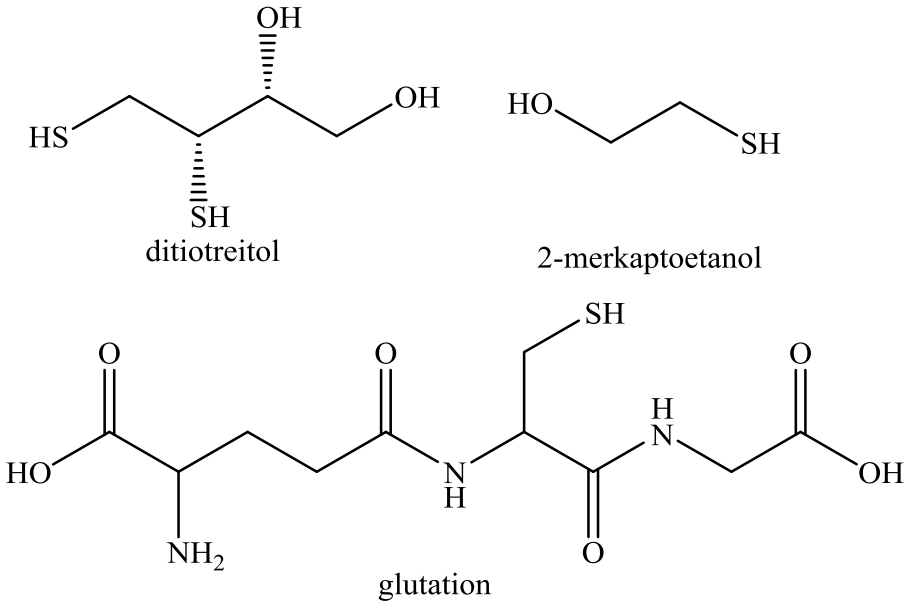
przeciwdrobnoustrojowej wymaga zastosowania enzymu alliinazy. Badania sugerują, że alliina i alliinaza znajdują się w dwóch różnych częściach (przedziałach) czosnku, a gdy ząbki czosnku zostają uszkodzone, alliina łączy się z alliinazą i powstaje allicyna (Ankri i in., 1999). Alicyna odpowiada za ostry zapach i właściwości antybakteryjne, przeciwko bakteriom Gram-ujemnym i Gram-dodatnim (Cavallito i in., 1944), przeciwgrzybiczne, przeciwgrzybowe, przeciwpasożytnicze oraz przeciwwirusowe czosnku (Kyung, 2011).

Rys. 2. Główne źródło allicyny (opracowanie własne)

Allicyna jest łatwo transportowana przez błonę komórkową do cytoplazmy, gdzie może wykazywać swoje działanie przeciwbakteryjne. Wykazano, że wyciąg z czosnku, którego głównym składnikiem jest allicyna, nie spowodował istotnych zmian w morfologii komórek *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, co potwierdza hipotezę, że allicyna działa wewnątrzkomórkowo (Perry i in., 2009).

Przeciwdrobnoustrojowe działanie allicyny związane jest z jej reaktywną grupą chemiczną. Grupa -S(O)-S- allicyny reaguje z grupą tiolową (-SH) enzymów. Zbadano, że aliicyna hamowała aktywność enzymu dehydrogenazy alkoholowej zależnej od $NADP^+$ z *Thermoanaerobium brockii*, Co ciekawe, enzym ten może być reaktywowany za pomocą związków zawierających grupę tiolową, takich jak: ditiotreitol, 2-merkaptoetanol i glutation

(Rabinkov i in., 1998) (Rys. 3), co pokazuje, że interakcja prowadząca do zahamowania aktywności enzymu przez aliicynę jest odwracalna.



Rys. 3. Struktury chemiczne ditiotreitolu, 2-merkaptoetanolu i glutationu (opracowanie własne)

Focke i współpracownicy wykazali, że allicyna hamuje aktywność enzymów uczestniczących w syntezie acetylo-CoA u bakterii, roślin, drożdży i ssaków, a proces ten jest odwracalny (Focke i in., 1990). Allicyna tylko częściowo hamowała replikację DNA i syntezę białek u *Salmonella typhimurium*, podczas gdy 90% ihnibicja syntezy RNA występowała przez co najmniej 30 min (Feldberg i in.,1988).

Z badań nad przeciwdrobnoustrojowym działaniem allicyny wynika, że jest ona nieswoistym inhibitorem wielu enzymów. Alicyna może być potencjalnie stosowana w połączeniu z innymi środkami przeciwdrobnoustrojowymi, ponieważ ma ona hamujący wpływ na syntezę RNA (a przez to i białek), a tym samym zmniejsza lub utrudnia mechanizmy obronne komórek.

- Izotiocyjanian allilu

Izotiocyjaniany, znane również jako olejki gorczycowe, są powszechnymi składnikami olejków eterycznych z roślin należących do rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*), takich jak: gorczyca jasna (składnik musztard), brokuł, chrzan pospolity i rzepa (Nielsen i in., 2000). Izotiocyjaniany powstają w roślinach w wyniku enzymatycznego rozkładu glukozynolanów, który zachodzi pod wpływem mirozynazy po uszkodzeniu komórek rośliny (Delaquis, 1995). Poza izotiocyjanianami, produktami hydrolizy glukozynolanów zachodzącej przy pomocy mirozynazy są nitryle oraz tiocyjaniany (Zhang, 1994). Izotiocyjaniany mogą stanowić około 90% składu olejku eterycznego (Ward i in., 1998). Izotiocyjanian allilu w postaci pary

i cieczy wykazał wysoką aktywność bakteriobójczą wobec różnych mikroorganizmów patogennych powodujących zepsucie żywności, w tym *Escherichia coli* O157:H7 (Luciano i in., 2009), *Salmonella typhimurium*, *Listeria monocytogenes* oraz innych tlenowych Gram-ujemnych bakterii (Delaquis, 1997), a także szerokiego spektrum grzybów pleśniowych (Delaquis, 1997; Nielsen, 2000).

Nie jest pewne, czy AITC szybko przenika przez osłony komórkowe do cytoplazmy komórek prokariotycznych i eukariotycznych, czy też ma wpływ na strukturę ściany komórkowej bakterii i grzybów mikroskopowych. Ahn (Ahn, 2001) wizualizował komórki poddane działaniu AITC za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i wykazał, że AITC powoduje uszkodzenia wewnętrznych struktur komórkowych, ale nie stwierdzono uszkodzeń ściany komórkowej Gram-dodatniej bakterii *Listeria monocytogenes*. Pomimo, iż nie stwierdzono wycieku ATP błon komórkowych, jego ilość w komórkach bakterii uległa zmniejszeniu, co wskazuje, że AITC miało wpływ na procesy oddychania komórkowego. Natomiast inne badania wykazały, że izotiocyjanian allilu powodował uszkodzenia ściany komórkowej *Escherichia coli* i bakterii z rodzaju *Salmonella*, prowadząc do wycieku metabolitów komórkowych z pominięciem ich lizy (Lin i in., 2000).

Sposób przeciwdrobnoustrojowego działania AITC jest związany z obecnością w jego strukturze grupy chemicznej R - N = C = S. Centralny atom węgla izotiocyjanianu (R - N = C = S) jest wysoce elektrofilny i w łagodnych warunkach łatwo reaguje z nukleofilami tlenu, siarki lub azotu, w wyniku, czego powstają odpowiednio karbaminiany, tiokarbaminiany lub pochodne tiomocznika (Zhang i in., 1994; Verma, 2003). Wewnątrz komórki AITC może reagować z glutationem, siarczynami, aminokwasami, oligopeptydami, białkami i wodą (Kawakishi i in., 1982; Kawakishi i in., 1985; Kawakishi i in., 1987' Cejpek i in., 2000). AITC rozszczepia wiązanie disulfidowe, które tworzy się przez utlenienie grupy tiolowej cysteiny, wchodzącej w skład białek w procesie oksydacyjnym (Kawakishi i in., 1982), ale także atakuje wolne grupy aminowe argininy (Kawakishi i in., 1987).

3. Podsumowanie

Olejki eteryczne posiadają szereg właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Wykazują one działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciwgrzybicze.

Różnorodność składników olejków eterycznych jest ogromna. Niektóre z nich charakteryzują się niską aktywnością wobec mikroorganizmów, podczas, gdy inne są silnymi środkami przeciwdrobnoustrojowymi.

Opisane w pracy związki zawierające siarkę i azot, takie, jak allicyna i izotiocyjanian allilu wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową. Alicyna wykazuje silne działanie

bakteriobójcze, głównie przeciwko bakteriom Gram-ujemnym i Gram-dodatnim. Związek ten posiada również właściwości przeciwgrzybiczne, przeciwgrzybowe, przeciwpasożytnicze oraz przeciwwirusowe. Izotiocyjanian allilu odpowiada za ostry smak wielu przypraw, np. chrzanu. Wykazuje on działanie przeciwbakteryjne i znieczulające.

Zarówno olejki eteryczne, jak również ich składniki posiadają właściwości lecznicze, które mogą zostać w przyszłości wykorzystane w leczeniu wielu schorzeń. Dlatego też warto skupić uwagę na dalszych badaniach nad nimi.

4. Literatura

Ankri S., Mirelman D., 1999. Antimicrobial properties of allicin from garlic. Microbes and Infection. 1: 125-129.

Ahn E. S., Kim Y. S., Shin D. H., 2001. Observation of bactericidal effect of allyl isothiocyanate on *Listeria monocytogenes*. Food Science and Biotechnology. 10: 31-35.

Astani A., Reichling J., Schnitzler P., 2011. Screening for antiviral activities of isolated compounds from essential oils. Evidence-based complementary and alternative medicine. 2011.

Block E., 1992. The organosulfur chemistry of the genus Allium–implications for the organic chemistry of sulfur. Angewandte Chemie International Edition in English. 31: 1135-1178.

Brenes A., Roura E. 2010. Essential oils in poultry nutrition: Main effects and modes of action. Animal Feed Science and Technology. 158: 1-14.

Burt S. 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. International Journal of Food Microbiology. 94: 223-253.

Caballero B., Trugo L. C., Finglas P. M., 2003. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Academic Press.

Cavallito C. J., Bailey J. H., 1944. Allicin, the antibacterial principle of Allium sativum. I. Isolation, physical properties and antibacterial action. Journal of the American Chemical Society. 66: 1950-1951.

Cejpek K., Valušek J., Velíšek J., 2000. Reactions of allyl isothiocyanate with alanine, glycine, and several peptides in model systems. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 48: 3560-3565.

Deans S. G., Ritchie G., 1987. Antibacterial properties of plant essential oils. International Journal of Food Microbiology. 5: 165-180.

Delaquis P. J., Mazza G., 1995. Antimicrobial properties of isothiocyanates in food preservation. Food Technology 49: 73-84.

Delaquis P. J., Sholberg P. L., 1997. Antimicrobial activity of gaseous allyl isothiocyanate. Journal of Food Protection. 60: 943-947.

Delaquis P. J., Stanich K., Girard B., Mazza G., 2002. Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. International Journal of Food Microbiology. 74: 101-109.

Demuner A. J., Almeida Barbosa L. C., Gonçalves Magalhaes C., Da Silva C. J., Alvares Maltha C. R., Lelis Pinheiro A., 2011. Seasonal variation in the chemical composition and antimicrobial activity of volatile oils of three species of Leptospermum (*Myrtaceae*) grown in Brazil. Molecules. 16: 1181-1191.

Djenane D., Yangüela J., Montañés L., Djerbal M., Roncalés P., 2011. Antimicrobial activity of *Pistacia lentiscus* and *Satureja montana* essential oils against *Listeria monocytogenes* CECT 935 using laboratory media: Efficacy and synergistic potential in minced beef. Food Control. 22: 1046-1053.

Enan E. 2001. Insecticidal activity of essential oils: octopaminergic sites of action. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology. 130: 325-337.

Espina L., Somolinos M., Lorán S., Conchello P., García D., Pagán R. 2011. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes. Food Control. 22: 896-902.

Feldberg R. S., Chang S. C., Kotik A. N., Nadler M., Neuwirth Z., Sundstrom D. C., Thompson N. H., 1988. In vitro mechanism of inhibition of bacterial cell growth by allicin. Antimicrobial Agents and Chemotherapy. 32: 1763-1768.

Fitzgerald D. J., Stratford M., Narbad A., 2003. Analysis of the inhibition of food spoilage yeasts by vanillin. International Journal of Food Microbiology. 86: 113-122.

Focke M., Feld A., Lichtenthaler H. K.,1990. Allicin, a naturally occurring antibiotic from garlic, specifically inhibits acetyl-CoA synthetase. FEBS Letters. 261: 106-108.

Fraenkel G. S., 1959. The raison d'etre of secondary plant substances. Science. 1466-1470.

George D. R., Smith T. J., Shiel R. S., Sparagano O. A. E., Guy J. H., 2009. Mode of action and variability in efficacy of plant essential oils showing toxicity against the poultry red mite, *Dermanyssus gallinae*. Veterinary Parasitology. 161: 276-282.

Hammer K. A., Carson C. F., Riley T. V., 1999. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. Journal of Applied Microbiology. 86: 985-990.

Kalemba D. A. A. K., Kunicka A., 2003. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. Current Medicinal Chemistry. 10: 813-829.

Kawakishi S., Kaneko T., 1985. Interaction of oxidized glutathione with allyl isothiocyanate. Phytochemistry. 24: 715-718.

Kawakishi S., Kaneko T., 1987. Interaction of proteins with allyl isothiocyanate. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 35: 85-88.

Kawakishi S., Namiki M., 1982. Oxidative cleavage of the disulfide bond of cystine by allyl isothiocyanate. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 30: 618-620.

Kim S. I., Roh J. Y., Kim D. H., Lee H. S., & Ahn Y. J., 2003. Insecticidal activities of aromatic plant extracts and essential oils against *Sitophilus oryzae* and *Callosobruchus chinensis*. Journal of Stored Products Research. 39: 293-303.

Kyung K. H., 2012. Antimicrobial properties of allium species. Current Opinion in Biotechnology. 23: 142-147.

Lin C. M., PRESTON III J. F., Wei C. I., 2000. Antibacterial mechanism of allyl isothiocyanate. Journal of Food Protection. 63: 727-734.

Luciano F. B., Holley R. A., 2009. Enzymatic inhibition by allyl isothiocyanate and factors affecting its antimicrobial action against Escherichia coli O157: H7. International Journal of Food Microbiology. 131: 240-245.

Luciano F. B., Hosseinian F. S., Beta T., Holley R. A., 2008. Effect of free-SH containing compounds on allyl isothiocyanate antimicrobial activity against *Escherichia coli* O157: H7. Journal of Food Science. 73: M214-M220.

Nannapaneni R., Chalova V. I., Crandall P. G., Ricke S. C., Johnson M. G., O'Bryan C. A. 2009. *Campylobacter* and *Arcobacter* species sensitivity to commercial orange oil fractions. International Journal of Food Microbiology. 129: 43-49.

Nielsen P. V., Rios R., 2000. Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil. International Journal of Fod Microbiology. 60: 219-229.

Oussalah M., Caillet S., Saucier L., Lacroix M., 2007. Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157: H7, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. Food Control.18: 414-420.

Paibon W., Yimnoi C. A., Tembab N., Boonlue W., Jampachaisri K., Nuengchamnong N., Ingkaninan K. 2011. Comparison and evaluation of volatile oils from three different extraction methods for some Thai fragrant flowers. International Journal of Cosmetic Science, 33: 150-156.

Pereira C. G., Meireles M. A. A. 2010. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. Food and Bioprocess Technology. 3: 340-372.

Perry C. C., Weatherly M., Beale T., Randriamahefa A., 2009. Atomic force microscopy study of the antimicrobial activity of aqueous garlic versus ampicillin against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus.* Journal of the Science of Food and Agriculture. 89: 958-964.

Rabinkov A., Miron T., Konstantinovski L., Wilchek M., Mirelman D., Weiner L., 1998. The mode of action of allicin: trapping of radicals and interaction with thiol containing proteins. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects. 1379: 233-244.

Roller S. (Ed.). 2003. Natural antimicrobials for the minimal processing of foods. Elsevier.

Sánchez-González L., Vargas M., González-Martínez C., Chiralt A., Chafer M., 2011. Use of essential oils in bioactive edible coatings: a review. Food Engineering Reviews. 3:1-16.

Silva F., Ferreira S., Duarte A., Mendonca D. I., Domingues F. C., 2011. Antifungal activity of Coriandrum sativum essential oil, its mode of action against *Candida* species and potential synergism with amphotericin B. Phytomedicine. 19: 42-47.

Tajkarimi M. M., Ibrahim S. A., Cliver D. O., 2010. Antimicrobial herb and spice compounds in food. Food Control. 21: 1199-1218.

Verma R. P., 2003. Synthesis and Reactions of 3-Oxobutyl Isothiocyanate (OB ITC). European Journal of Organic Chemistry. 2003: 415-420.

Ward S. M., Delaquis P. J., Holley R. A., Mazza G., 1998. Inhibition of spoilage and pathogenic bacteria on agar and pre-cooked roast beef by volatile horseradish distillates. Food Research International. 31: 19-26.

Zhang Y., Talalay P., 1994. Anticarcinogenic activities of organic isothiocyanates: chemistry and mechanisms. Cancer Research. 54: 1976-1981.

Kurdwanów. Lata 80. dekadą zmian. Świat dawnej wsi i wznoszonego osiedla budynków wielorodzinnych

Woźniczka Magdalena [(1)]

[1] Wydział Architektury, Politechnika Krakowska
Magdalena Woźniczka: mmwozniczka@interia.pl

Streszczenie
Kurdwanów to dawna podkrakowska wieś, przyłączona w 1941 roku do Krakowa. W latach 80. XX wieku na północnym stoku Kurdwanowa zaczęto wznosić osiedle budynków wielorodzinnych. Dziś przeszłość Kurdwanowa - jako wsi i osiedla wielorodzinnego, jest praktycznie nieznana. Przeprowadzone badania miały na celu poznanie i uwiecznienie dziejów Kurdwanowa w tak ważnym okresie jego istnienia, jakim były lata 80. W tym czasie omawiany rejon posiadał równocześnie cechy dawnej wsi oraz nowego osiedla wielorodzinnego.
Kurdwanów lat 80. został poznany przede wszystkim dzięki analizie: dokumentacji technicznej budynków, materiałów kartograficznych i fotograficznych. Do zrozumienia jego przestrzeni konieczne stało się poznanie historii rozwoju opracowywanego rejonu. Badania te oparto na analizie literatury oraz planów kartograficznych.
Zmiany w Kurdwanowie w latach 80. objęły każdą sferę życia m.in.: społeczną, przestrzenną, komunikacyjną. Badania ujawniły jak silnie zmienił się krajobraz i działanie Kurdwanowa w latach 80. Z miejsca posiadającego głównie cechy dawnej wsi, Kurdwanów stał się rejonem znanym przede wszystkim z rozległego osiedla budynków wielorodzinnych.

Słowa kluczowe: Kurdwanów, osiedle wielorodzinne, wieś podkrakowska, Kraków

Kurdwanów. The 1980's -a decade of changes. The world of the former village and rising multi-family housing estate

Summary
Kurdwanów is a former village near Kraków. It was attached to Kraków in 1941. In the 1980s on the northern slope of Kurdwanów the construction of a multi-family housing estate began. Today, the past of Kurdwanow - as a village and multi-family housing estate, is practically unknown. Conducted research allowed to explore and capture the crucial part of Kurdwanow's history. Over the 1980s, concerned area simultaneously had the features of an old village and a new multi-family housing estate.
Kurdwanów of the 1980s was examined mainly by the analysis of: technical documentation of buildings, cartographic and photographic materials. Learning the history of the region's development was necessary to understand its space. These studies were based on the analysis of the literature and cartographic plans.
Changes in Kurdwanów in the 1980s affected every sphere of life, including social and spatial features and communication. Research revealed the significance of the changes that influenced both the landscpae and the everyday life of Kurdanwow. During the short period of time the place that had mainly the features of the old village turned into the well-known multi-family housing estate.

Keywords: Kurdwanow, multi-family housing estate, village near Krakow, Krakow

1. Wstęp

Lata 80. XX wieku były dekadą dynamicznych przemian w przestrzeni Krakowa. W okresie od roku 1980 do 1990 liczba ludności miasta wzrosła o 34,8 tys. mieszkańców, natomiast liczba mieszkań o 24,5 tys. (Sady, 2003). Zachodzące w przestrzeni zmiany nie ominęły Kurdwanowa, dawnej podkrakowskiej wsi przyłączonej w 1941 roku do Krakowa. Kurdwanów w dekadę lat 80. wkroczył, jako teren charakteryzujący się wiejskimi

krajobrazem, zabudową i jej strukturą. Rok 1990 rozpoczął już, jako rejon znany z rozległego osiedla budynków wielorodzinnych. W okresie tym wykształcił się nieformalny podział przestrzeni Kurdwanowa na Stary Kurdwanów - obejmujący zabudowę jednorodzinną, i Nowy Kurdwanów, rozumiany, jako osiedle budynków wielorodzinnych.

Po niemal 40 latach od ukończenia pierwszych obiektów mieszkalnych, przeszłość dawnej wsi oraz początki osiedla wielorodzinnego w Kurdwanowie są praktycznie nieznane dla społeczeństwa. Prowadzone badania miały na celu poznanie i uwiecznienie przestrzeni Kurdwanowa w latach 80. XX wieku - niezwykle ważnym okresie dziejów tej dawnej podkrakowskiej wsi.

2. Materiały i metody

Kurdwanów to miejsce dotychczas słabo zbadane. W żadnym okresie swojej historii nie był to rejon wyróżniający się na tle okolicznych terenów. Nieliczne opracowania badające Kurdwanów dotyczą przede wszystkim jego dawnych dziejów. Wśród nich jest *Studium konserwatorskie - Kurdwanów* wykonane w roku 1986 (Piotrowski i in., 1986). Wartościowe informacje na temat badanego rejonu pojawiają się w pracach dotyczących Krakowa i dawnego województwa krakowskiego. Są to m.in. *Słownik historyczno-geograficzny województwa krakowskiego w średniowieczu* (Leszczyńska-Skrętowa, 1997), *Poczet sołtysów i wójtów wsi, gmin i gromad przyłączonych do Krakowa po 1915 roku* (Staniszewska i in, 2015), *Kraków: zespół osadniczy, proces lokacji, mieszczanie do roku 1333* (Rajman, 2004). Materiałami pomocnymi w badaniu dziejów Kurdwanowa są też materiały kartograficzne, m.in. *Kataster galicyjski* oraz dawne plany Krakowa.

Analiza wymienionych treści pozwoliła stworzyć rys historyczny Kurdwanowa do okresu powojennego. Rezultat badań stanowi podstawę do poznania i zrozumienia przestrzeni omawianego rejonu w badanym okresie dziejów Kurdwanowa.

Historia Kurdwanowa w latach 70. i 80. jest zagadnieniem praktycznie nie poruszanym w opracowaniach naukowych. Dotychczas jedyną pracą, obejmującą ten okres życia Kurdwanowa jest wydawnictwo *Krakowskie osiedla modernizmu lat 1945 - 1990* (Włodarczyk, 2014), które zawiera krótką notkę o historii powstania osiedla Kurdwanów Nowy.

W obliczu braku istniejących opracowań dotyczących badanego okresu, wyjątkowo wysoką wartość zyskały materiały kartograficzne oraz fotograficzne. Ze względu na niewielką szczegółowość planów Kurdwanowa z lat 70. i 80. XX wieku, najistotniejszymi materiałami obrazującymi przestrzeń w omawiany okres są fotografie - w szczególności zdjęcie lotnicze z roku 1970 oraz satelitarne z lat 1995 i 1996. Drugą grupę stanowią

panoramy wykonane z rejonu południowego Kurdwanowa w latach 70., 80. i 90. Obejmują one centrum dawnego Kurdwanowa oraz stok, na którym wzniesiono osiedle wielorodzinne. Odrębny zbiór stanowią zdjęcia poszczególnych reliktów dawnej wsi, istniejących w Kurdwanowie we wczesnych latach 80. Wymienione materiały fotograficzne ujmują omawiany obszar z różnych perspektyw. Porównując poszczególne zdjęcia prezentujące odmienne ujęcia tych samych miejsc, możliwe stało się określenie układu zabudowy oraz gabarytów i charakteru obiektów.

Szczególne zagadnienie stanowi powstałe w latach 80. osiedle budynków wielorodzinnych. Głównym materiałem, który posłużył do jego zbadania jest dokumentacja techniczna znajdująca się w Spółdzielni Mieszkaniowej Kurdwanów Nowy. Obejmuje ona projekty m.in. urbanistyki osiedla i architektoniczno-budowlane budynków mieszkalnych i usługowych. Analiza dostępnych dokumentów pozwoliła określić chronologię powstawania osiedla, jego projektowany kształt i zabudowę oraz miejsca gdzie plan nie został zrealizowany.

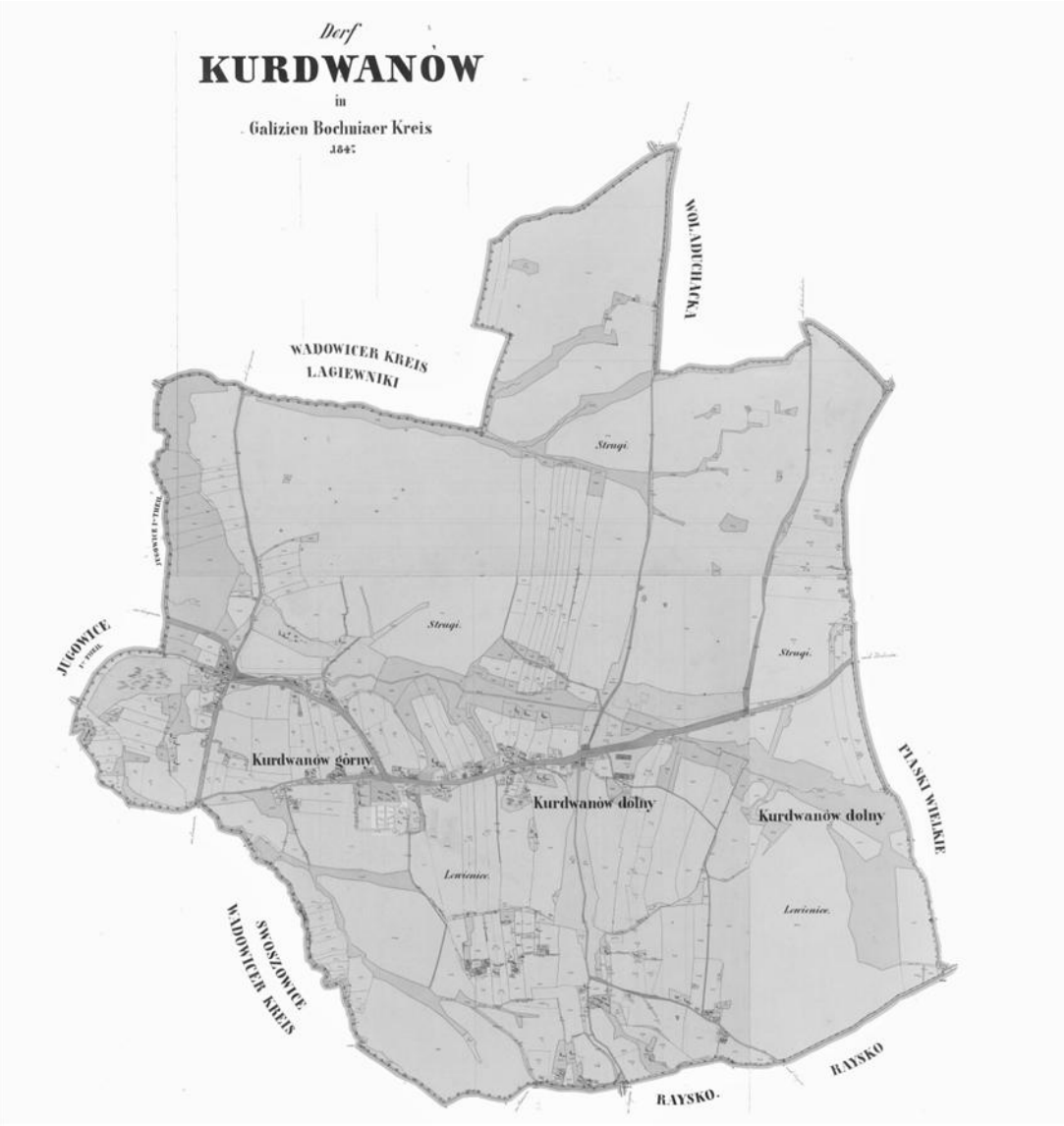
Informacje, które posłużyły do badania Kurdwanowa lat 80. zostały pozyskane również w drodze wywiadów. Objęły one dwie odmienne grupy społeczne: mieszkańców centrum dawnej wsi i pracowników dzisiejszej SM Kurdwanów Nowy. Pierwsza grupa prezentuje spojrzenie na zmiany w Kurdwanowie w latach 80. z perspektywy pierwotnych mieszkańców rejonu. Są to wartościowe, ale też silnie emocjonalne i subiektywne przekazy. Osoby pracujące w SM Kurdwanów Nowy stanowią natomiast źródło szczegółowych, obiektywnych danych na temat powstawania osiedla.

3.Wyniki

Dawna wieś Kurdwanów rozwijała się wzdłuż szlaków komunikacyjnych z Krakowa do Wieliczki i Myślenic. Jej centrum położone było 6 kilometrów na południe od krakowskiego rynku. W wiekach XIV i XV w Kurdwanowie wyodrębniły się dwa majątki ziemskie - wikariuszy katedry krakowskiej oraz zakonu św. Ducha (Staniszewska i in., 2015). Z czasem te dwie części wsi zaczęto określać odpowiednio mianem Kurdwanowa Górnego i Kurdwanowa Dolnego.

W XIX wieku centrum Kurdwanowa stanowiła zabudowa wzdłuż dzisiejszej ul. Cechowej (Rys. 1). W jej bliskim sąsiedztwie znajdowały się dwa majątki ziemskie będące kontynuacją majątków Kurdwanów Górny i Kurdwanów Dolny. Na skrzyżowaniu dzisiejszych ulic Cechowej i Łężce zlokalizowana była posiadłość rodziny Szujskich, a później Massalskich. U zbiegu ulic Wyżynnej i Cechowej położony był majątek należący do

rodziny Starowieyskich, a później Timoftiewiczów. Poza główną drogą wznoszono tylko nieliczne zabudowania mieszkalne. W krajobrazie przeważały pola uprawne i łąki.



Rys. 1 Plan Kurdwanowa w Katastrze galicyjskim (1847), źródło: ANK Oddział V

Na przełomie lat 20. i 30. XX wieku przy dzisiejszej ul. Cechowej 19 wzniesiono szkołę. Budynek ten był przez wiele lat jedynym wyróżniającym się obiektem Kurdwanowa. W 1941 roku analizowany obszar został przyłączony do Krakowa, jako LII Dzielnica Katastralna miasta. Teren ten zamieszkiwało wówczas 1256 osób. Zmiana statusu administracyjnego nie wpłynęła gwałtownie na dawną wieś. Do początku lat 80. Kurdwanów kontynuował ścieżkę rozwoju wytyczoną w ubiegłych wiekach, niemal nie zmieniając swojego charakteru. Analiza porównawcza planu Kurdwanowa z roku 1941 oraz zdjęć lotniczych z roku 1970 (Rys.2) wskazuje, że zabudowa Kurdwanowa w tym okresie uległa tylko nieznacznemu rozwojowi.

Rys. 2 Zdjęcie lotnicze (1970) z zaznaczonymi granicami Kurdwanowa z Katastru galicyjskiego oraz istotnymi drogami, źródło: https://msip.um.krakow.pl/kompozycje/?config=config_historia.json (dostęp: 24.10.2019), grafika: oprac. aut.

Do początku lat 80. XX wieku główne skupisko zabudowy nadal znajdowało się przy centralnej drodze pierwotnej wsi. Najbardziej rozpoznawalnym budynkiem był gmach starej szkoły. Konkurencję dla niego stanowił wyłącznie budynek nowej placówki edukacyjnej - tzw. tysiąclatki, którą zbudowano na początku lat 70. przy granicy z Piaskami Wielkimi. Do tego też budynku ostatecznie przeniesiono naukę z dawnej wiejskiej szkoły, a ona sama została przekształcona w dom kultury. W latach 80. w Kurdwanowie w dalszym ciągu znajdowały się pozostałości dawnych majątków. Posiadłość w Kurdwanowie Dolnym była już jednak w stanie ruiny, degradacji uległ również należący do niej staw gospodarski.

Dopełnienie zabudowy Kurdwanowa początku lat 80. stanowiły drewniane (Rys. 3) lub murowane z cegły domy mieszkalne oraz stodoły. Znakomita większość z nich pochodziła z końca XIX i początku XX wieku. W rejonie ulicy Cechowej zabudowania posiadały zwartą strukturę. W pozostałych rejonach Kurdwanowa występowały nieliczne, rozproszone budynki mieszkalne i gospodarskie. Charakterystyczne dla przestrzeni Kurdwanowa przełomu lat 70. i 80. były również białe drogi wykonane z tłucznia wapiennego. Pochodził on z miejscowego kamieniołomu położnego na Zrębie Kurdwanowa (Górecki i in., 2010). W latach 80. dwie ówcześnie główne drogi Kurdwanowa - ul. Cechowa i fragment ul. Myślenickiej były już pokryte asfaltem.

Rys. 3 Jedna z chałup Kurdwanowa (1983), źródło: Piotrowski T., Niewalda W. Studium konserwatorskie – Kurdwanów, cz.III, nr 104, mps PKZ O.Kraków, Kraków 1986

Komunikacja publiczna w Kurdwanowie do czasu wzniesienia osiedla budynków wielorodzinnych ograniczała się do dwóch linii autobusowych: 133 i 155 (PPWK, 1982). Wsparcie komunikacyjne stanowiły autobusy odjeżdżające z sąsiednich Woli Duchackiej i Piasków Wielkich.

Zwiastunem zmian, które miały nadejść wraz z początkiem lat 80. był uchwalony w 1977 roku Miejscowy Plan Ogólny Zagospodarowania Przestrzennego miasta Krakowa[1]. Zgodnie z ustaleniami planu północny stok Kurdwanowa został określony, jako tereny zabudowy wielorodzinnej o wysokiej intensywności. Przeznaczeniem rejonu ul. Cechowej

[1] www.bip.krakow.pl (dostęp: 24.10.2019)

były usługi naukowe, natomiast południowych krańców dawnej wsi tereny ogrodnicze. W planie zlokalizowano również drogę szybkiego ruchu. W roku 2003 w jej miejscu ukończono autostradową obwodnicę Krakowa. W roku 1988 uchwalono nowy Miejscowy Plan Ogólny Zagospodarowania Przestrzennego Miasta Krakowa [2]. Zgodnie z jego wytycznymi tereny wzdłuż ul. Cechowej oraz południowe rubieże Kurdwanowa zostały przeznaczone pod zabudowę jednorodzinną. Zapis ten stworzył szansę na dalszy rozwój Starego Kurdwanowa w latach 90.

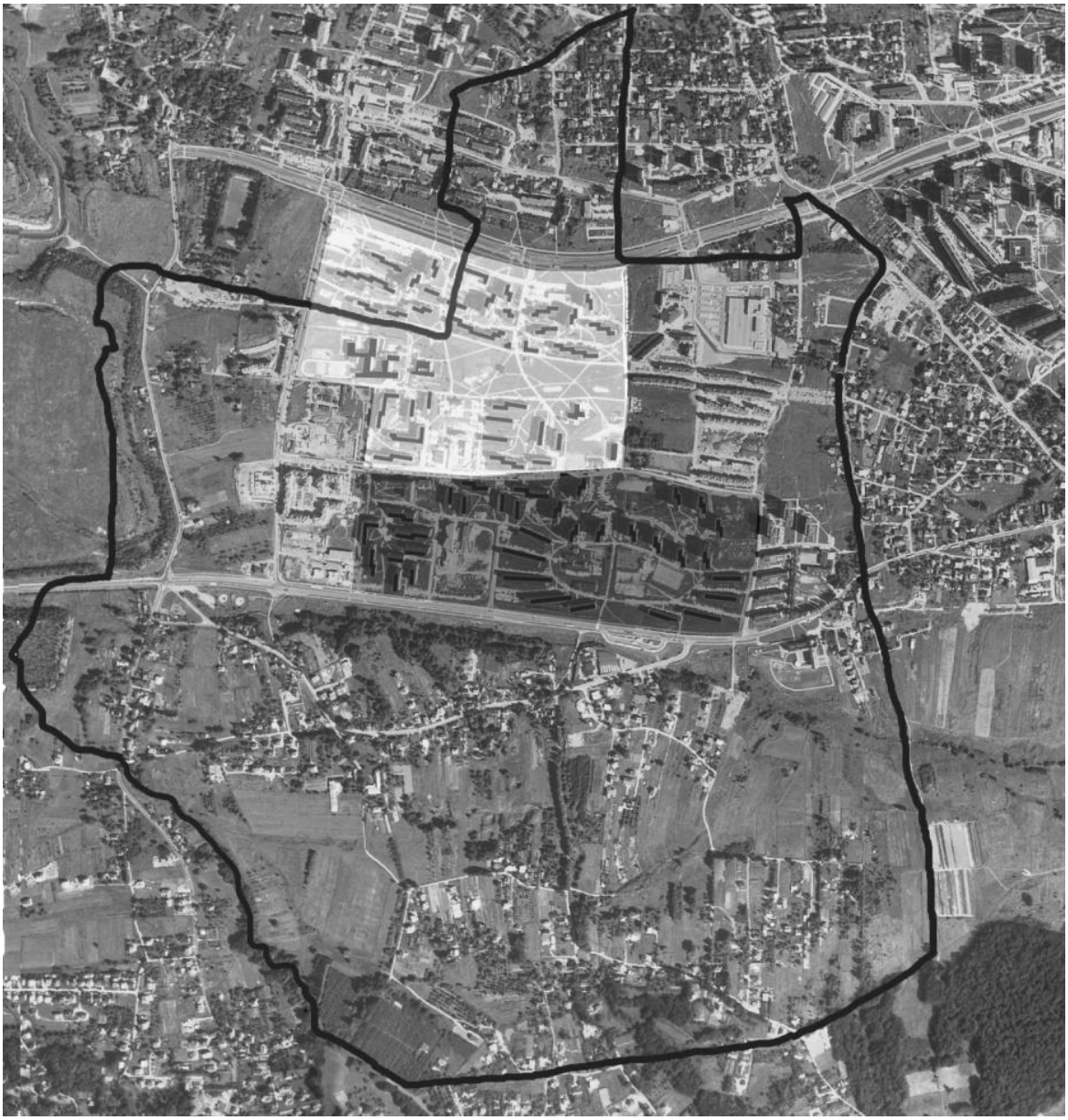
Historia dzisiejszego osiedla Kurdwanów Nowy rozpoczęła się na przełomie lat 70. i 80. Inwestorem oraz wykonawcą dokumentacji projektowej była Wojewódzka Spółdzielnia Mieszkaniowa w Krakowie - Zakład Projektowania i Usług Inwestycyjnych (ZPiUI) „Inwestprojekt". W realizacji osiedla uczestniczyła również Związkowa Spółdzielnia Mieszkaniowa (ZSM) w Krakowie, z której 29 czerwca 1992 roku wyodrębniono Spółdzielnię Mieszkaniową Kurdwanów Nowy [3]. Głównym projektantem założenia była arch. Anna Sierosławska. Przy projekcie pracowali również architekci: Andrzej Lipski, Konrad Wierzbicki, Janusz Gawor i Janusz Szczurek.

Realizacja osiedla w Kurdwanowie była podzielona na etapy, nazywane w ówczesnych czasach "przedsięwzięciami". Rdzeń dziś znanego osiedla powstał w ramach przedsięwzięcia I i III (Rys. 4) (Rys. 5). II przedsięwzięcie objęło wyłącznie pawilon usługowy. Najwcześniejsze projekty budynków wielorodzinnych zostały ukończone w 1979 roku, a w 1982 roku oddano do użytkowania pierwszy obiekt mieszkalny, znajdujący się przy obecnej ul. Witosa 15. Jako rezultat pracy "Inwestprojektu" w latach 80. powstało łącznie 65 budynków mieszkalnych wykonanych w technologiach W70 i W_k70, szkoła, przedszkole, żłobek i pawilon usługowy.

Pierwsza faza projektu oznaczona, jako I przedsięwzięcie, objęła obiekty położone w północno-zachodnim rejonie dawnej wsi. Jest to teren zawarty między dzisiejszymi ulicami Witosa, Turniejową, Wysłouchów i Halszki. W ten sposób projektanci zostali postawieni przed zadaniem zaprojektowania zagospodarowania terenu o powierzchni 33,5 ha. Zespół kierowany przez arch. Annę Sierosławską stworzył kompozycję opartą na trzech pasach o przebiegu wschód - zachód. Pasy północny oraz południowy - przeznaczone głównie pod zabudowę mieszkaniową, zostały podzielone za pomocą ciągów komunikacyjnych na mniejsze partie. Grupowane między traktami budynki 5-kondygnacyjne stworzyły zespoły z wewnętrznymi dziedzińcami. W pasie północnym zlokalizowano ponadto trzy pary

[2] www.bip.krakow.pl [dostęp: 24.10.2019]
[3] dane pochodzą z SM Kurdwanów Nowy z dnia 27.11.2019

11-kondygnacyjnych wieżowców, stanowiących domknięcie kompozycji oraz zaznaczających granicę Kurdwanowa. W pasie środkowym zaprojektowano park, stanowiący centrum życia społecznego osiedla. Jego wnętrze wypełnione zostało miękkimi liniami utwardzeń i zieleni, które stanowiły kontrast dla przewidywalnych, "ostrych" kształtów budynków mieszkalnych. W zachodnią część parku wkomponowano szkołę i przedszkole. We wschodniej partii planowano utworzenie niewielkiego akwenu, który nigdy nie został zrealizowany. Do wschodniej części parku przylegały ponadto - znajdujące się w pasie południowym, żłobek i przychodnia zdrowia.



Rys. 4 Zdjęcie satelitarne (1996) z zaznaczonymi granicami Kurdwanowa z Katastru galicyjskiego oraz ujętym zasięgiem I przedsięwzięcia (obszar wybielony) i III przedsięwzięcia (obszar zaciemniony), źródło: https://msip.um.krakow.pl/kompozycje/?config=config_historia.json [dostęp: 24.10.2019], grafika - oprac. aut.

Rys. 5 Osiedle Kurdwanów Nowy w trakcie budowy (około roku 1985), widziane z rejonu ul. Miarowej w Starym Kurdwanowie, źródło: archiwum rodzinne P. Pers

Drugi etap wznoszenia zabudowy wielorodzinnej na północnym stoku Kurdwanowa był realizowany między ulicami Wysłouchów, Bojki i Stojałowskiego. Teren inwestycji posiadał znacznie bardziej wydłużony kształt aniżeli etap wcześniejszy, a jego powierzchnia wynosiła 27 ha. Projektowany obszar kompozycyjnie podzielono na dwie partie - wschodnią i zachodnią. Niewątpliwie ciekawszą jest część wschodnia. Analogicznie - jak w starszej części osiedla, jądro jej kompozycji wyznaczył teren zielony z wkomponowanymi usługami publicznymi - przedszkolem i żłobkiem. Wymienione punkty usługowe nie zostały jednak zrealizowane. Centralnej wspólnej przestrzeni nadano kształt elipsy. Jej zamknięcie od strony wschodniej i zachodniej stanowiły wachlarzowo rozchodzące się obiekty o pięciu kondygnacjach. Ścianę północną tworzyły budynki 11-kondygnacyjne, usytuowane wzdłuż krzywej przypominającej baranie rogi. Wewnątrz nich wygospodarowano rezerwę terenu pod przyszłe potrzeby osiedla. Południowa krawędź elipsy pozostała otwarta, dzięki czemu z jej wnętrza możliwe stało się podziwianie panoramy Starego Kurdwanowa oraz sąsiedniego Rajska.

Zachodnia część III przedsięwzięcia została zamknięta w kształcie zbliżonym do kwadratu. Jego krawędzie wyznaczone zostały przez ciągi komunikacyjne. Wewnątrz zaprojektowano dwa zgrupowania zabudowy 5-kondygnacyjnej oraz kolejną już szkołę podstawową.

Przedsięwzięcia I i III charakteryzują się przemyślaną i konsekwentną kompozycją. Występuje w nich kontrast regularnych, powtarzalnych form budynków oraz miękkich, organicznych linii otoczenia i układu urbanistycznego. Na uwagę zasługuje również wybór lokalizacji budynków wysokich i niskich. Obiekty 11-kondygnacyjne zostały wprowadzone, jako tło dla budynków niższych, a zarazem zaznaczenie istotnych miejsc. Mowa tu o północnej granicy Kurdwanowa (przedsięwzięcie I) oraz zielonej przestrzeni publicznej (przedsięwzięcie III). Ponadto wieżowce III przedsięwzięcia, są szczególnie charakterystyczne z perspektywy Starego Kurdwanowa. Ich usytuowana na wzgórzu sylweta silnie odcina się od otoczenia i zwraca uwagę mieszkańców przeciwległego stoku.

Zmiany, jakie przyniosła budowa osiedla nie ograniczyły się do przestrzeni i architektury. Równie istotne przekształcenia nastąpiły w strukturze społecznej. Wzniesione w ramach dwóch etapów mieszkania zasiedliło w latach 80. około 13 tysięcy mieszkańców (SM Kurdwanów Nowy). Budowane mieszkania w znakomitej większości przypadków trafiały do nowych właścicieli przy udziale dużych zakładów pracy. W ten sposób na Kurdwanowie w latach 80. zamieszkało wielu pracowników ówczesnej Huty im. Lenina (HiL) i Kombinatu Budownictwa Mieszkaniowego (KBM) oraz funkcjonariuszy Milicji Obywatelskiej.

W ramach opracowanego projektu osiedla w Kurdwanowie zaprojektowano niezbędną infrastrukturę komunikacyjną oraz przewidziano miejsca pod budowę punktów usługowych. Inwestycje inne niż mieszkaniowe nie były realizowane jednak tak szybko, jak same mieszkania. Nowi lokatorzy musieli mierzyć się w wieloma niedogodnościami w życiu codziennym. W przestrzeni osiedla brakowało sklepów, drogi wewnątrzosiedlowe i chodniki dopiero powstawały. Dostęp do komunikacji miejskiej uległ poprawie, przez Kurdwanów kursowały trzy nowe linie autobusowe: 174, 184 i 194, którymi można było dostać się w odległe rejony miasta. Komunikacja nie była jednak dostatecznie wydajna.

O trudach życia w Kurdwanowie pisały krakowskie gazety, mi.in. *Echo Krakowa*. W żartobliwym tonie wspomniana gazeta tak opisywała mieszkańców Kurdwanowa - "Kurdwaniak to osobnik w zabłoconych butach, płaszczu usmarowanym cementem, niosący duże siatki z towarami kupionymi w śródmieściu, spieszący się na autobus, w którym z reguły traci w ścisku guziki" (Echo Krakowa nr 71, 12.04.1988). Niestety ten humorystyczny opis dobrze obrazował jakość życia na nowym osiedlu. Rozwój zaplecza usługowego i komunikacyjnego nastąpił dopiero na przełomie lat 80. i 90. kiedy to oddano do użytkowania nowe sklepy oraz pętlę autobusową przy dzisiejszej ul. Stojałowskiego.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły scharakteryzować przestrzeń Kurdwanowa lat 80. XX wieku. Uchwycone, występujące w latach 80. cechy dawnej wsi i nowego osiedla wielorodzinnego uświadamiają, jak silnej zmianie uległ krajobraz Kurdwanowa w badanym okresie. Był to czas dynamicznego przeobrażenia przestrzeni o charakterze podmiejskiej wsi w miejsce znane przede wszystkim jako osiedle budynków wielorodzinnych. Przekształcenia objęły charakter zabudowy, jej gabaryty, układ przestrzenny, konstrukcję obiektów a nawet formy terenów zielonych. Przeobrażenia nie ominęły sfery społecznej - liczba mieszkańców Kurdwanowa zwiększyła się prawie 10-krotnie, a metamorfozę potęgowała zmiana profesji mieszkańców Kurdwanowa. Z perspektywy niemal 40 lat od ukończenia pierwszego budynku wielorodzinnego w Kurdwanowie widać, że to właśnie w latach 80. wykreowano Kurdwanów jaki znamy dziś.

5. Literatura

Basista A., Betonowe dziedzictwo -architektura w Polsce czasów komunizmu, PWN, 2001, 31-132

Górecki J., Sermet E., Kamieniołomy Krakowa – dziedzictwo niedocenione, w: Dzieje górnictwa – element europejskie dziedzictwa kultury, T.3, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2010, 123-138

Leszczyńska-Skrętowa Z., Kurdwanów w: Słownik historyczno-geograficzny województwa krakowskiego w średniowieczu, cz. III, zeszyt II, Secesja, 1997, 359-363

Piotrowski T., Niewalda W., Studium konserwatorskie – Kurdwanów, cz.III, nr 104, PKZ O. Kraków, 1986

Rajman J., Kraków: zespół osadniczy, proces lokacji, mieszczanie do roku 1333, Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, 2004, 47, 242-243

Sady R., Kraków i jego dzielnice 1945-2002, Roman Sady, 2003, 28-50

Staniszewska A. (red.), Poczet sołtysów i wójtów wsi, gmin i gromad przyłączonych do Krakowa po 1915 roku, Urząd Miasta Krakowa, 2015, 366-372, 402-406

Włodarczyk M., Krakowskie osiedla modernizmu lat 1945-1990, SARP Oddział Kraków, 2004, 56-59

Materiały źródłowe:

Echo Krakowa nr 71, 12.06.1988

Kataster galicyjski (1847), w: ANK oddział V

Księga adresowa Polski dla handlu, przemysłu, rzemiosła i rolnictwa 1929, w: ANK oddział V

Mapy - gminy przyłączone do Krakowa przez Niemców (1941), w: ANK Oddział V

Miejscowy Plan Ogólny Zagospodarowania Przestrzennego miasta Krakowa - 1977: www.bip.krakow.pl [dostęp: 24.10.2019]

Miejscowy Plan Ogólny Zagospodarowania Przestrzennego miasta Krakowa - 1988: www.bip.krakow.pl [dostęp: 24.10.2019]

Plan Krakowa (1982) PPWK, Warszawa-Wrocław

Plan Krakowa (1991) PPWK, Warszawa-Wrocław

Projekty budynków os. Kurdwanów Nowy z lat 1979-1983, w: SM Kurdwanów Nowy

Zdjęcie lotnicze (1970): https://msip.um.krakow.pl/kompozycje/?config=config_historia.json [dostęp: 24.10.2019],

Zdjęcie satelitarne (1996): https://msip.um.krakow.pl/kompozycje/?config=config_historia.json [dostęp: 24.10.2019]

Lithography technologies used in 3D electronic and photonic structures fabrication

Zawadzka Agnieszka [(1)]

[1] Faculty of Microsystem Electronics and Photonics, Wroclaw University of Science and Technology
Agnieszka Zawadzka: agnieszka.zawadzka@pwr.edu.pl

Summary
Recent innovations in microelectronics industry motivate increasing development of microelectronics fabrication methods. Lithography is the most important process in micro- and nanoelectronics technology. It enables fabricating electronic and photonic structures with micro- and nanometer dimensions even with extremely high resolution down to dozens of nanometers. The aim of this work is to review some lithography technologies which allow fabrication of complex 3D micro- and nanostructures. Processes of photolithography, electron beam lithography, nanoimprint lithography, interference lithography and hybrid lithography are described. The technologies principles and differences are discussed, as well as applications of 3D lithography structures in the electronic and photonic structures fabrication.

Keywords: 3D microstructures, photolithography, electron beam lithography, nanoimprint, interference lithography

Rodzaje litografii stosowane do wytwarzania 3D struktur elektronicznych i fotonicznych

Streszczenie
Postęp w branży mikroelektronicznej wpływa na szybki rozwój metod wytwarzania. Najważniejszym procesem w technologii mikro- i nanoelektronicznej jest litografia. Umożliwia ona wytwarzanie struktur elektronicznych i fotonicznych o wymiarach mikro- i nanometrowych z bardzo dużą rozdzielczością, sięgającą nawet do kilkunastu nanometrów. Celem tej pracy jest dokonanie przeglądu technologii litograficznych, które umożliwiają wytwarzanie złożonych mikro- i nanostruktur 3D. Opisano procesy fotolitografii, litografii wiązką elektronową, nanostemplowania, litografii interferencyjnej i litografii hybrydowej. Scharakteryzowano zasady technologii i różnice między nimi, a także przedstawiono przykładowe zastosowania struktur litograficznych 3D w produkcji struktur elektronicznych i fotonicznych.

Słowa kluczowe: mikrostruktury 3D, fotolitografia, elektronolitografia, nanostemplowanie, litografia interferencyjna

1. Introduction

Nowadays, the microelectronics industry is developing increasingly. It is caused by the need for computerization in every field of life. The fabrication process of microelectronic elements is based on lithography methods, that enable to create patterns in micro and nanoscale what is an inherent part of electronics. Recent innovations need faster and smaller computing systems. It pushes lithography to new approaches to reduce critical dimensions and increase packing density. However, reducing the electronics components dimension has limitations. In the case of decreasing sizes of elements, the fabrication of three-dimensional (3D) pattern is more and more common. Due to this a great effort is paid to establish lithography technologies that meet these requirements and enable fabrication of complex

structures and features on complicated topography systems. Such structures find applications in modern electronics and photonics, because of its higher effectivity of surface area.

In this paper, the lithography technologies that enable to fabricate complex 3D electronics and photonics micro- and nanostructures, are described and compared. The technologies' principles and differences are presented. The aim of this review is to collect and complement recent studies on complicated surface patterning and lithography challenges that are essential in microelectronics fabrication technologies.

2. 3D electronics and photonics structures

The use of three-dimensional (3D) microstructures allows progressive miniaturization and fabrication of increasingly complex microelectronics structures. In optoelectronics and photonics such structures, frequently with well-defined curved surface profiles, are more widely used.

They are applied, among others, in typical microelectronic elements such as diodes and transistors. For example, 3D structures T-shape gate structures are applied in high electron mobility transistors, used for example in microwave communications or radar systems. Likewise, vertical LEDs with improved extraction efficiency, are based on 3D periodic concave spherical-cap structures (Yin et al, 2014).

3D micro- and nanostructures are also generally used in photonic structures. Due to the comparable dimensions of such structures and the wavelength of visible light, they may affect the light. For instance, a conical nanostructures array, with height and pitch of pattern less than the wavelength, works as an anti-reflective coating in optical systems. Similarly, the next-generation optical recording medium, computer-generated hologram read-only memory (CGH-ROM), which consists of a 3D stepped pattern, is another example of nanostructures application (Ogino et al, 2014). Besides, the recent development of optical communication on chips and optical propagation control is based on 3D periodic nanostructures, called 3D photonic crystals.

3. Lithography technologies used in 3D structures fabrication

Lithography is the technology that enables pattern fabrication, using a polymer layer applied on the substrate surface. In microelectronics, many lithography techniques are adopted, such as optical lithography, electron beam lithography, nanoimprint lithography, or laser lithography. They are based on various physical principles, due to the distinct factor affecting the polymer layer. Depending on the purpose and used material system different method is used. Some methods are regarded as complementary, due to the various fabricated

features size and time and cost of the process. Also, hybrid lithography is used as a method that mixes other techniques.

- Optical lithography

Within the electronics industry, the most common lithography method due to the processing time and costs is optical lithography. It requires UV or DUV range electromagnetic radiation to fabricate microstructures. By irradiating the resist layer through a mask with opaque and transparent areas, the chemical alterations of the polymer occur. Subsequently, in the development step, selective resist parts are dissolved in a developer solution and the pattern is generated.

Different processing approaches and materials are used for various implementations of photolithography, nevertheless, they largely follow the procedure presented in Fig. 1.

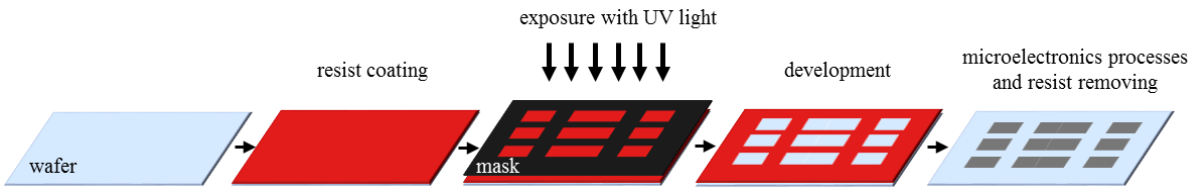
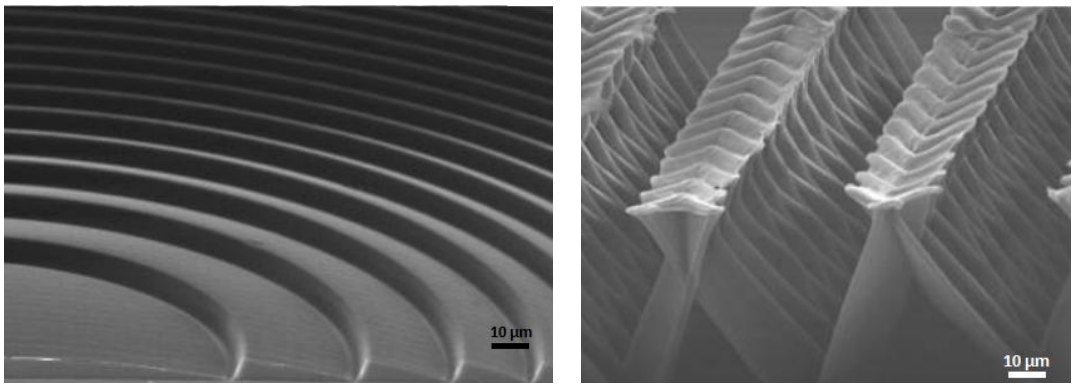


Fig. 1 Photolithography process steps

Despite the fact, that photolithography is prevalent in the microelectronics field, it has certain limitations due to the physical phenomena related to the wave nature of light. Nevertheless, it is continuously evolving technology, what is associated also with the pursuit of further miniaturization and electronics systems integration. It leads to dozens of concepts and approaches to improve this technology, overcome its limits, and fabricate complex structures.

Standard photolithography allows to fabricate 2D features. Manufacturing 3D structures requires advanced concepts, for example the use of gray-tone photomasks (Atthi et al., 2008). Such masks contain varying sizes of opaque areas separated by different size transparent areas and filter certain energy of UV light. The resist is there exposed with a defined level of dose due to mask transparency level. This technique requires polymer material with specific dose-depth characteristics. Different doses, by adjusting the dose to development rate, are transformed into height levels after the development process. Subsequently, in the etching process, the 3D pattern is transferred to the target surface (Fig. 2a).

In standard lithography, the mask and resist layer are perpendicularly aligned to the light source. This leads to vertical pattern profile fabrication. By tilting or rotating the mask and substrate with respect to the beam, inclined features can be obtained. Multiple inclined exposures along different axes enable to generate more complex 3D structures (Fig. 2b).



a) b)

Fig. 2 Cross-sectional SEM image of a Fresnel lens obtained with grayscale lithography (a)(Dillon et al, 2009). 3D microstructure fabricated by two-axis exposure method (b)(Sato et al, 2004)

- Nanoimprint lithography

Nanoimprint lithography (NIL) is a contact printing method, where the resist structures are obtained by mechanical interaction. In this technology a stamp with defined geometry is used. It is pressed into the polymer, whereby the resist shape is defined by the stamp geometry.

In comparison to the standard optical lithography it is based on mechanical interaction and phenomena associated with the light propagation in a material medium, such as interference and diffraction are not an obstacle. Due to this, the minimum dimensions that could be fabricated using NIL are not limited by used wavelength and may have features much smaller than in the standard photolithography. This method also enables to fabricate large patterns without increasing the time of the process and it is an easy method to obtain 3D structures in the resist layer (Nakata et al., 2016).

T-NIL lithography varies very much from the most of other technologies. It works by forming thermoplastic polymers by contact with the stamp using high temperature and at high pressure. To form pattern the polymer is heated to decrease its viscosity and then master is pressed into it. The polymer below the convex stamp structures is pushed into the mold cavities. After pattern forming, the temperature is reduced to harden the polymer and the stamp is withdrawn (Fig. 3).

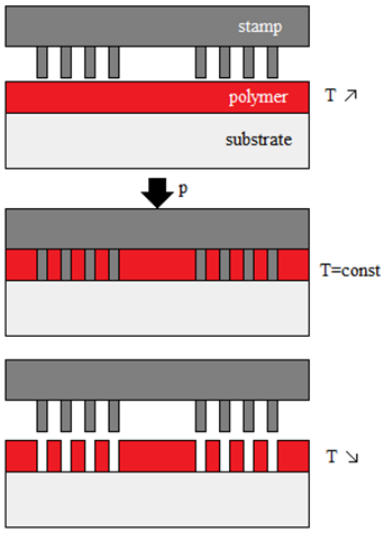
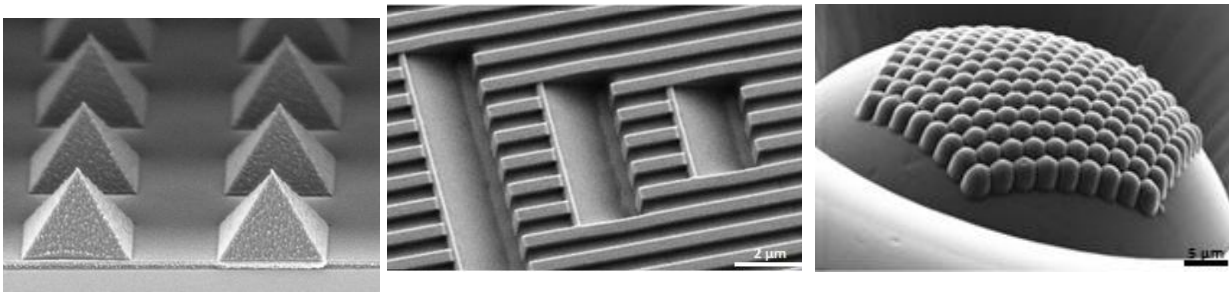


Fig. 3 Schematic of NIL

Using the NIL method, a large variety of complicated profiles can be printed. The only limitation in structures shape is its orientation, which results from the vertical direction of removing the stamp in the demolding step. This technology was first mainly considered as a 2D process because it usually uses planar substrates and stamps. While developing, it was used to create so-called 2.5D structures, where the height to width ratio is high (HAR – high aspect ratio) (Schift, 2015). The fabrication of 3D structures is limited because of the damages that would occur during demolding and structures with horizontal cavities or features with re-entrant corners can not be obtained. Nevertheless, the NIL technique allows the 3D material displacement by mechanical contact and fabrication of 3D features of vertical sidewalls combined with complex arbitrary sloped, concave and, convex profiles is possible. In Fig. 4, three examples of such 3D structures based on NIL technology are presented. A great advantage of this method is that many final shapes of a specific desired 3D structure can be achieved in one lithography process.



a) b) c)

Fig. 4 SEM micrographs of 3D shapes pyramids (a), stamp form (b) (Schift et al, 2015) and convex spherical shapes (c) (Tormen et al, 2007)

- Electron Beam Lithography

Another widely evolving lithography method is Electron Beam Lithography (EBL). It allows to fabricate structures with a resolution almost unattainable for other techniques. It uses an electron beam for exposuring an electron-sensitive resist. The e-beam is focused to single nm spot and it is controlled with an electric or magnetic field, so the mask is not required (Fig. 5). Although, due to the point exposure, this is a method with low throughput and is typically used for masks fabrication, small series, or prototypes. It offers high flexibility in the structure design, and for this reason it is widely used in research.

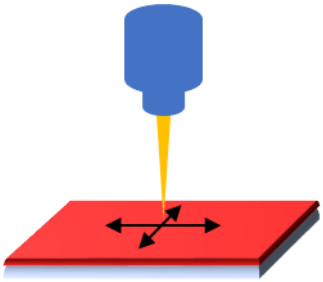


Fig. 5 EBL exposure principle

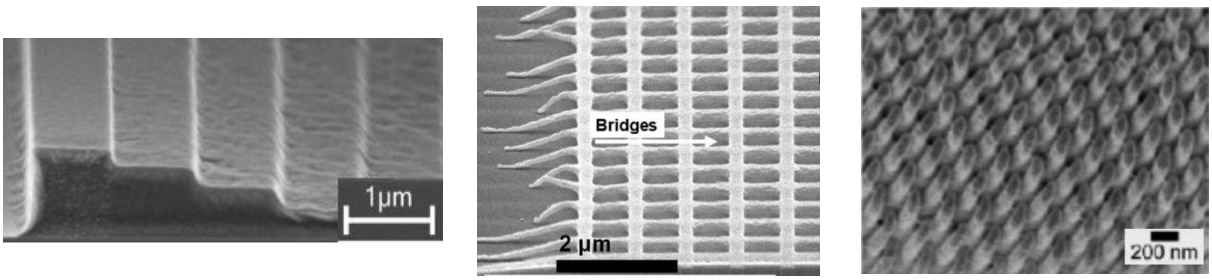
During exposure in EBL, when the e-beam impinges the surface, it causes numerous electrons scattering. Collisions generate a cascade of secondary electrons, that penetrate the material far from the input beam. The area of electrons interaction in the material is much larger than the e-beam diameter. This effect limits the resolution of EBL to >10 nm.

To realize 3D resist structures with EBL, a multiple dose regime of the electron beam is typically used. It requires specific material of resist with dose-depth contrast characteristics. This material changes the internal structure for doses at a different level. The precalculated local dose is assigned to each part of the pattern, where a different height of resist is proposed (Fig. 6a). Such energy variations are directly apparent in the resist profile. However, pattern irradiated with a higher dose tends to wider, and it is difficult to fabricate a <100 nm 3D structures. By increasing the number of levels and thermal annealing of resist, also continuous 3D shapes can be approximated (Schleunitz et al., 2011).

Such a problem is not significant with changing anther e-beam parameter, acceleration voltage. It influences the e-beam range. It allows to fabricate with precise control of the developed pattern depth. This method has the potential to obtain <100 nm 3d features. The adjustment of both, the e-beam dose and acceleration voltage, provides the accurate control of the structures' width and depth simultaneously (Fig. 6b) (Unno et al., 2019).

Another approach is a combination of e-beam with a drive system with two-axes-of-rotation (Yamazaki et al, 2004). Numerous complex 3D structures can be obtained by rotating

the sample with a high positional accuracy of the sample holder and focusing help system (Fig 6c).



a) b) c)

Fig. 6 Micrograph of 5-level staircase structure in resist (a) (Schleunitz et al, 2011), midair structure (b) (Unno et al, 2019), micrographs of the resist pillars at the sphere (c) (Yamazaki, 2004)

- Laser interference lithography

Laser interference lithography (LIL) is a method based on interference phenomena of two or more coherent laser beams to fabricate periodic structures. This technique does not require mask and enables to fabricate high resolution pattern over a large area rapidly and cheaply. It forms sinusoidal intensity structures in a photosensitive resist, and after development yields a 3D photoresist/air structure, which period is determined by the used wavelength and the angle of incidence of the beams (Fig. 7) [38].

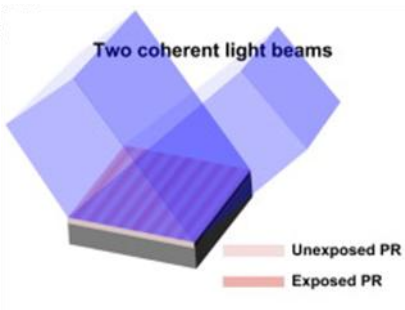


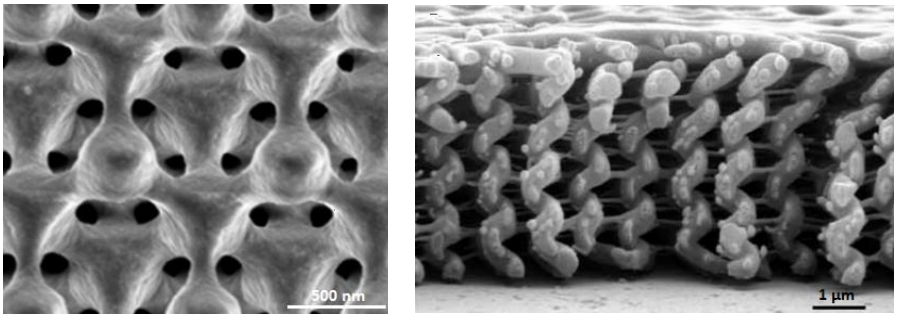
Fig. 7 LIL exposure principle (Kim et al., 2014)

LIL allows to generate different symmetry features by controlling the number, phase, amplitude, and polarization of incident beams. Similarly to the e-beam lithography, the substrate holder moving during exposure leads to fabrication of more complex structures. Substrate manipulating, with respect to the laser beams enables to fabricate 3D pattern, like cubic and hexagonal structures of pillars and holes, directly in the photoresist (Seo et al., 2014).

Additionally, the use of overlaying multiple exposures or more beams in a single exposure process allows for the formation of more complex and three-dimensional structures. This approach is widely applied in periodic structures manufacturing for a wide variety of applications, especially in the field of photonic crystals and phononic crystals (Jang et al,

2007). The LIL of more beams can be used to 3D periodic quasicrystals production or fabrication of 3D graphene scaffolds structures with micron-scale pores (Fig. 8a). The interference pattern of six laser beams has proven to give spiral structures (Fig. 8b).

This method offers many advantages over the 3D lithographic strategies discussed above. It is fast, maskless, and allows fabricate nanometric pattern on large fields. However, it is limited to creating only periodic structures.



a) b)

Fig. 8 SEM images of columnar spirals fabricated in photoresist (a)(Burckel et al, 2015), carbon scaffold in photoresist (b)(Pang et al, 2005)

- Hybrid lithography

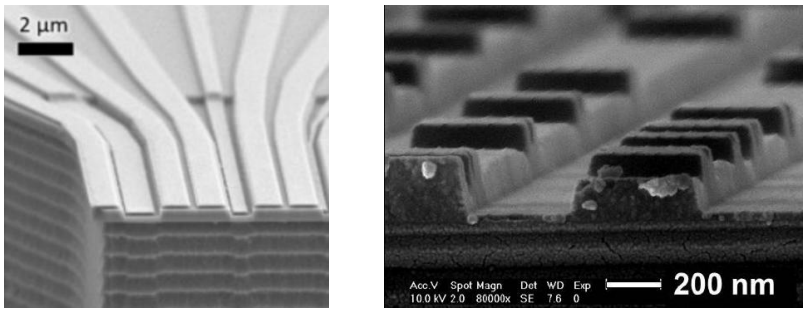
To overcome physical limits that are related to certain lithography technology, hybrid processes are used. They combine different lithography methods or materials to take advantage of every process due to the required features. Hybrid processes link at least two methods, that are considered as incompatible, using them together or in direct sequence as complementary processes. They are suitable for example for defining both nanometer and micrometer-scale features using a single polymer film. Besides, that approach can significantly reduce the time or costs of fabrication or reduce artifacts.

One of the most common combinations links the NIL with UV lithography or EBL with UV or DUV lithography.

EBL with UV lithography constitutes the technologies to fabricate both large micrometers pattern and sub-micrometer scale features, using fully compatible resists. In micro- and nanoelectronics, such structures are widely applied, and that approach is frequently used. It links high throughput of optical lithography and high resolution in critical areas of EBL (Fig. 9a) (Gersborg-Hansen et al., 2007).

The combination of NIL with conventional UV lithography also enables fabrication nanometer and micrometer scale elements in one step. By UV, large-sized structures are defined and by T-NIL small, nanometer features (Fig. 9b). Another advantage of this method

is the capability of fabrication high aspect ratio structures, that are not achievable with standard methods (Skjolding et al, 2009).



a) b)

Fig. 9 Micrograph of structure in resist fabricated with EBL and UV lithography (a) (Jenni et al, 2019) and structure obtained with UV-NIL method (b) (Dhima, 2014)

Table 1 compares various lithography methods described above in terms of 3D structuring capability, process flexibility, costs, and throughput. It presents that none of the depicted methods satisfies all criteria, therefore it is suitable only for certain applications.

Tab. 1 Capabilities of 3D lithography techniques for industrial and large-area fabrication (-Low, + Medium, ++ High)

Technique	3D capability	HAR capability	mask/mold	flexible design	throughput	large area	cost
optical lithography	+	++	YES	-	++	+	+
electron beam lithography	++	+	NO	++	-	-	++
nanoimprint lithography	++	++	YES	-	++	+	+
interference lithography	+	+	NO	+	+	++	+

3. Conclusions

Three-dimensional lithography structures are strongly desired in the fabrication and improvement of next-generation devices in various fields of industry, such as electronics and photonics. To fabricate those features, different lithography methods are applied. To create increasingly complex structures, many innovative approaches to traditional techniques are used, including combining different methods in a hybrid strategy. Nevertheless, each method has some limitations and the improvement of every technology is still in progress.

Acknowledgments: This work was co-financed by the National Centre for Research and Development grants TECHMATSTRATEG No.1/346922/4/NCBR/2017, the National Science Centre grant No. DEC-2015/19/B/ST7/02494, Wroclaw University of Technology statutory grants and by the Slovak-Polish International Cooperation Program. This work was accomplished thanks to the product indicators and result indicators achieved within the projects co-financed by the European Union within the European Regional Development Fund, through a grant from the Innovative Economy (POIG.01.01.02-00-008/08-05) and by the National Centre for Research and Development through the Applied Research Program Grant No. 178782 and Grant LIDER No. 027/533/L-5/13/NCBR/2014.

4. Bibliography

Atthi N. et al, 2008. 3-dimensionals lithography techniques for air bearing surface patterning in Hard-disk drive reading/writing head manufacturing. Khon kaen University Research Journal, 13 (3):353-359.

Burckel D. et al, 2015. Lithographically Defined 3-Dimensional Graphene Scaffolds. SPIE Proceedings 9552: 955204.

Dhima K., 2014. Hybrid lithography −The combination of T-NIL & UV-L. Der Andere VerlagI.

Dillon C. et al, 2009. Optical Configuration of an Upconverted Millimeter-Wave Distributed Apterture Imaging System. Proc. of SPIE, 7485.

Gersborg-Hansen M. et al, 2007. Combined electron beam and UV lithography in SU-8. Microelectron. Eng., 84:1058-1061.

Jang J. et al, 2007. 3D Micro- and Nanostructures via Interference Lithography. Adv. Funct. Mater. 17: 3027–3041.

Jenni L. et al, 2019. Hybrid lithography based fabrication of 3D patterns by deep reactive ion etching. Microelectronic Eng. 209:10-15.

Kim H. et al, 2014. Laser interference lithography using spray/spin photoresist development method for consistent periodic nanostructures. Current Applied Physics 14(2): 209-214.

Nakata S. et all, 2016. Three-dimensional thermal nanoimprinting by using lift-off patterns made of polymer resin. Microelectron. Eng. 160:81–86.

Ogino K. et al, 2014. Computer generated hologram-ROM fabrication and duplication by EBL and UV-NIL. Microelectron. Eng. 123:163–166.

Pang Y. et al, 2005. Chiral microstructures (spirals) fabrication by holographic lithography. Opt. Express 13, 7615.

Sato H. et al, 2004. Three-dimensional micro-structures consisting of high aspect ratio inclined micro-pillars fabricated by simple photolithography. Microsys. Technol. 10:440–443.

Schleunitz A. et al, 2011. Fabrication of 3D patterns with vertical and sloped sidewalls by grayscale electron-beam lithography and thermal annealing. Microelectron. Eng., 88: 2736–2739.

Seo J. et al., 2014. Nanopatterning by Laser Interference Lithography: Applications to Optical Devices. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 14(2):1521-32.

Skjolding L. et al, 2009. Negative UV-NIL (NUV-NIL) - a mix-and-match NIL and UV strategy for realisation of nano- and micrometre structures. Microelectron. Eng. 86:654-656.

Schift H., 2015. Nanoimprint lithography: 2D or not 2D? A review. Appl. Phys. A 121:415–435.

Tormen M. et al, 2007. Novel fabrication method for three-dimensional nanostructuring: an application to micro-optics. Nanotechnology 18, 385301.

Unno N. et al, 2019. 3D nanofabrication using controlled-acceleration-voltage electron beam lithography with nanoimprinting technology. Advanced Optical Techn. 8 (3-4).

Yamazaki K. et al, 2004. Two-axis-of-rotation drive system in electron-beam lithography apparatus for nanotechnology applications. Microelectron. Eng. 73-74, 85.

Yin H. et all, 2014. Fabrication of large-scale spherical-cap structure and the application on n-GaN based light-emitting diodes. Journal of Vacuum Science & Technology B 32, 031208.

NAUKI TECHNICZNE
I ŚCISŁE

Część II

ISBN 978-83-958175-2-6