

Spis treści

Maria J. SULEWSKA 60 Lat Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej	105
Andrzej BAJ, Andrzej ŁAPKO Obliczeniowa ocena nośności elementów konstrukcji zespolonych stalowo – betonowych w warunkach obciążeń pożarowych w ujęciu PN - EN 1994-1-2:2008 <i>Evaluation of structural capacity under fire conditions of steel-concrete composite members according to PN-EN 1994-1-2:2008</i>	115
Katarzyna DOŁŻYK Warunki stanu granicznego dla ośrodków rozdrobnionych <i>Failure criteria for geomaterials</i>	123
Valeriy EZERSKIY, Małgorzata LELUSZ Wspólne oddziaływanie dodatku popiołu lotnego i domieszki napowietrzającej na kinetykę hydratacji kompozytów cementowych <i>Fly-ash and air-entraining admixture common influence on kinetics of cement composites hydration process</i>	129
Monika KALINOWSKA, Renata ŚWISŁOCKA, Włodzimierz LEWANDOWSKI Badania fizykochemiczne i mikrobiologiczne oraz ocena biodegradacji wybranych pochodnych kwasu benzoowego i ich soli. Poszukiwanie nowych związków przeciwdrobnoustrojowych mających zastosowanie w ochronie i inżynierii środowiska oraz technologii żywności <i>Physicochemical, microbiological and biodegradation studies of selected derivatives of benzoic acids and its salts. searching for new antimicrobial compounds applicable in protection and environmental engineering</i>	137
Janusz KRENTOWSKI, Rościsław TRIBIŁŁO Analiza wpływu obciążenia temperaturą na stan odkształceń i zagrożeń konstrukcji budowlanych <i>Analysis of the impact of temperature load on the building construction strain state</i>	155
Paweł PRÓCHNICKI Zmiana struktury przestrzennej zabudowy gminy Supraśl i Zabłudów w latach 1931-1998 <i>Changes of spatial structure of settlement in Supraśl and Zabłudów communes within 1931-1998</i>	163
Agnieszka TRĘBICKA Modelowanie funkcjonowania elementów podsystemu dystrybucji wody w warunkach dynamicznych <i>Functioning modelling of water supply system elements in the dynamic conditions</i>	169
Piotr Krzysztof TUZ Wodomierze wolumetryczne (objętościowe) po 5 latach eksploatacji w sieci wodociągowej <i>Volumetric watermeters after 5 years of using in water supply systems</i>	175
Marta WASILEWSKA, Andrzej PLEWA, Władysław GARDZIEJCZYK Wybrane problemy konstruowania nawierzchni drogowych <i>Some problems in the road pavement construction</i>	183

Elżbieta WOŁEJKO, Marzena MATEJCZYK

Problem korozji biologicznej w budownictwie

Problem of biological corosion in building 191

Anna ŻAKOWICZ, Czesław MIEDZIAŁOWSKI

Modele konstrukcji budowlanych uwzględniające zmiany w czasie parametrów geometrycznych,
materiałowych i schematu statycznego

*Building structures models taking into account time-dependable geometric and material parameters
and statical schemes*..... 197

60 LAT WYDZIAŁU BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ

Maria J. SULEWSKA*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

1. Historia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Upływający czas wyznacza kolejne jubileusze w naszym życiu i pracy zawodowej, w funkcjonowaniu Uczelni i Wydziału. W roku 2011 Wydział Budownictwa i Inżynierii obchodzi Jubileusz 60-lecia istnienia.

Historia Politechniki Białostockiej rozpoczęła się 24.11.1949 roku od zezwolenia Ministra Oświaty na założenie i prowadzenie Prywatnej Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej przez Naczelną Organizację Techniczną w Białymstoku z dwoma Wydziałami: Elektrycznym i Mechanicznym (Niedźwiecka, 1999; Pieńkowski, 2000). 60 lat Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska to okres stałego rozwoju, licznych przekształceń i zmian organizacyjnych (Miedziałowski, 2001).

Poniżej wymieniono daty najważniejszych wydarzeń w dziejach Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej.

1951 – upaństwowienie Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej w Białymstoku

1951 – powstanie Wydziału Budowlanego z pierwszą siedzibą przy ul. Sosnowej i rozpoczęcie kształcenia studentów w systemie studiów wieczorowych

1956 – porozumienie o objęciu opieką naukową i dydaktyczną Wydziału Budowlanego przez kadrę profesorską z Politechniki Warszawskiej

1963 – uruchomienie pierwszego kursu magisterskiego dla absolwentów WSI w Białymstoku

1964 – zmiana nazwy Uczelni na Wyższą Szkołę Inżynierską, zmiana nazwy Wydziału na Wydział Budownictwa Lądowego, uruchomienie kształcenia na studiach zaocznych

1966 – rozpoczęcie kształcenia w systemie studiów inżynierskich dziennych na kierunku: budownictwo

1970 – powołanie specjalności technologia i organizacja budowy

1971 – decyzja budowy nowoczesnego miasteczka akademickiego w rejonie ulic Wiejskiej i Zwierzynieckiej (Niedźwiecka, 1999) (rys. 1)



Rys. 1. Obecna siedziba WBiŚ PB przy ulicy Wiejskiej 45E (fot. M. J. Sulewska)

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: m.sulewska@pb.edu.pl

- 1973** – nadanie Wydziałowi Budownictwa Lądowego uprawnień do prowadzenia dziennych studiów magisterskich
- 1974** – nadanie Uczelni rangi Politechniki Białostockiej, która w roku 1974 kształciła ogółem 1257 studentów w systemie dziennym i 1046 – w systemie zaocznym i zatrudniała 671 pracowników, w tym 230 nauczycieli akademickich na pełnym etacie (Niedźwiecka, 1999)
- 1974** – przekształcenie Wydziału Budownictwa Lądowego w Instytut Budownictwa Lądowego (na prawach wydziału), utworzenie Zakładu Inżynierii Środowiska i pierwsza rekrutacja na studia dzienne na kierunek inżynieria środowiska
- 1977** – powołanie na kierunku budownictwo specjalności drogi, ulice, lotniska
- 1980** – uzyskanie praw doktoryzowania w dyscyplinie naukowej: inżynieria środowiska (do chwili obecnej stopień doktora uzyskały 64 osoby)
- 1980** – powołanie na kierunku budownictwo specjalności konstrukcje budowlano-inżynierskie
- 1986** – przekształcenie Instytutu Budownictwa Lądowego w Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska z dwoma instytutami: Instytutem Inżynierii Budowlanej i Instytutem Inżynierii Środowiska
- 1988** – uzyskanie praw doktoryzowania w dyscyplinie naukowej budownictwo (do chwili obecnej stopień doktora uzyskało 51 osób)
- 1989** – powołanie kierunku studiów ochrona środowiska
- 1992** – powołanie Instytutu Produkcji Ekologicznej w Rolnictwie, prowadzenie przez 10 lat studiów inżynierskich na kierunku rolnictwo
- 1993** – utworzenie przy Instytucie Inżynierii Budowlanej przedsięwzięcia pod nazwą „Forum Budownictwa” (pod kierownictwem dr. hab. inż. prof. PB Czesława Miedziałowskiego; główni organizatorzy: mgr Janina Wnorowska, dr inż. Małgorzata Lelusz, dr inż. Maria J. Sulewska, dr inż. Dorota Dworząńczyk, dr inż. Dorota Małaszkiwicz), które przez 13 lat organizowało cykliczne seminaria promocyjno-szkoleniowe i coroczne Targi Budownictwa; działalność ta spotkała się z wielkim uznaniem środowiska budowlanego w regionie i kraju (Woronko, 2003), między innymi, w roku 1995 Minister Gospodarki Przestrzennej i Budownictwa przyznał Instytutowi Inżynierii Budowlanej złotą odznakę „Zasłużony dla Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych”, a w roku 2001 wojewoda podlaski przyznał wyróżnienie z okazji 10-letniej szczególnie aktywnej współpracy z przemysłem budowlanym (rys. 2 i 3)



Rys. 2. Plakat Targów Budownictwa (fot. M. J. Sulewska)



Rys. 3. Nagrody i wyróżnienia przyznane Instytutowi Inżynierii Budowlanej WBiŚ PB za działalność Forum Budownictwa (fot. M. J. Sulewska)

- 1998** – utworzenie Instytutu Inżynierii Środowiska i Rolnictwa na bazie Instytutu Inżynierii Środowiska i Katedry Produkcji Ekologicznej w Rolnictwie
- 2002** – przekształcenie Instytutu Inżynierii Środowiska i Rolnictwa w Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska
- 2007** – powołanie kierunku studiów gospodarka przestrzenna
- 2008** – likwidacja instytutów i reorganizacja WBiŚ
- 2008** – uzyskanie praw habilitowania w dyscyplinie naukowej budownictwo (do chwili obecnej zakończono 2 przewody habilitacyjne)
- 2008** – powołanie studiów doktoranckich (stacjonarnych i niestacjonarnych) w dyscyplinach naukowych: budownictwo oraz inżynieria środowiska;

powołanie kierunku studiów architektura krajobrazu

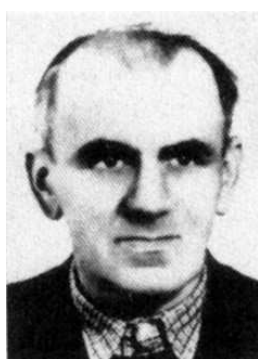
2008 – uzyskanie z funduszy Programu Operacyjnego Rozwój Polski Wschodniej finansowania Centrum Nowoczesnego Kształcenia PB, w którym znajduje się Biblioteka Główna, Centrum Kształcenia Zdalnego i Naukowe Centrum Badawczo-Rozwojowe z laboratoriami interdyscyplinarnymi,

2009 – uzyskanie finansowania na rozbudowę i doposażenie bazy dydaktyczno-laboratoryjnej z Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego, uzyskanie finansowania na podniesienie atrakcyjności oferty edukacyjnej kierunków: budownictwo, inżynieria środowiska i ochrona środowiska WBiŚ PB oraz na utworzenie pracowni komputerowej dla kierunku: gospodarka przestrzenna z Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki

2010 – utworzenie czasopisma naukowego WBiŚ PB „Budownictwo i Inżynieria Środowiska” jako kontynuacji Zeszytów Naukowych Politechniki Białostockiej serii: Budownictwo (wydawanych w latach 1975-2009) oraz Inżynieria Środowiska (wydawanych w latach 1976-2006)

2010 – starania o finansowanie budowy Innowacyjnego Centrum Dydaktyczno-Badawczego alternatywnych źródeł energii, budownictwa energooszczędnego i ochrony środowiska PB (z Programu Infrastruktura i Środowisko)

Potencjał naukowy, historię oraz pozycję Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska w kraju i regionie tworzyli przez 60 lat pracownicy naukowo-dydaktyczni, inżynierijni i administracyjni, którzy z pasją i zaangażowaniem pracowali na rzecz Wydziału. Poniżej wymieniono Dziekanów Wydziału w latach 1951-2011 (rys. 4).



mgr inż. arch. Jan Szurowski (1951-1954)



mgr inż. Wacław Wysocki (1954-1963)



doc. dr inż. Wiesław Nowara (1963-1974)



mgr inż. Leonard Wensław (1974)



doc. dr inż. Ryszard Skarżyński (1974-1976)



doc. dr inż. Kajetan Woźniak (1976-1980)



doc. dr inż. Janusz Moroz (1980-1981)



doc. dr hab. inż. Ryszard Kowalczyk (1981-1983)



doc. dr hab. inż. Andrzej Czerwiński (1983-1984)



prof. dr hab. inż. Ryszard Ciołek (1984-1990)



prof. dr hab. inż. Andrzej Królikowski (1990-1996)



dr hab. inż., prof. PB Lech Dzienis (1996-2002)



dr hab. inż., prof. PB Czesław Miedziałowski (2002-2008)



prof. dr hab. inż. Józefa Wiater (od 2008)

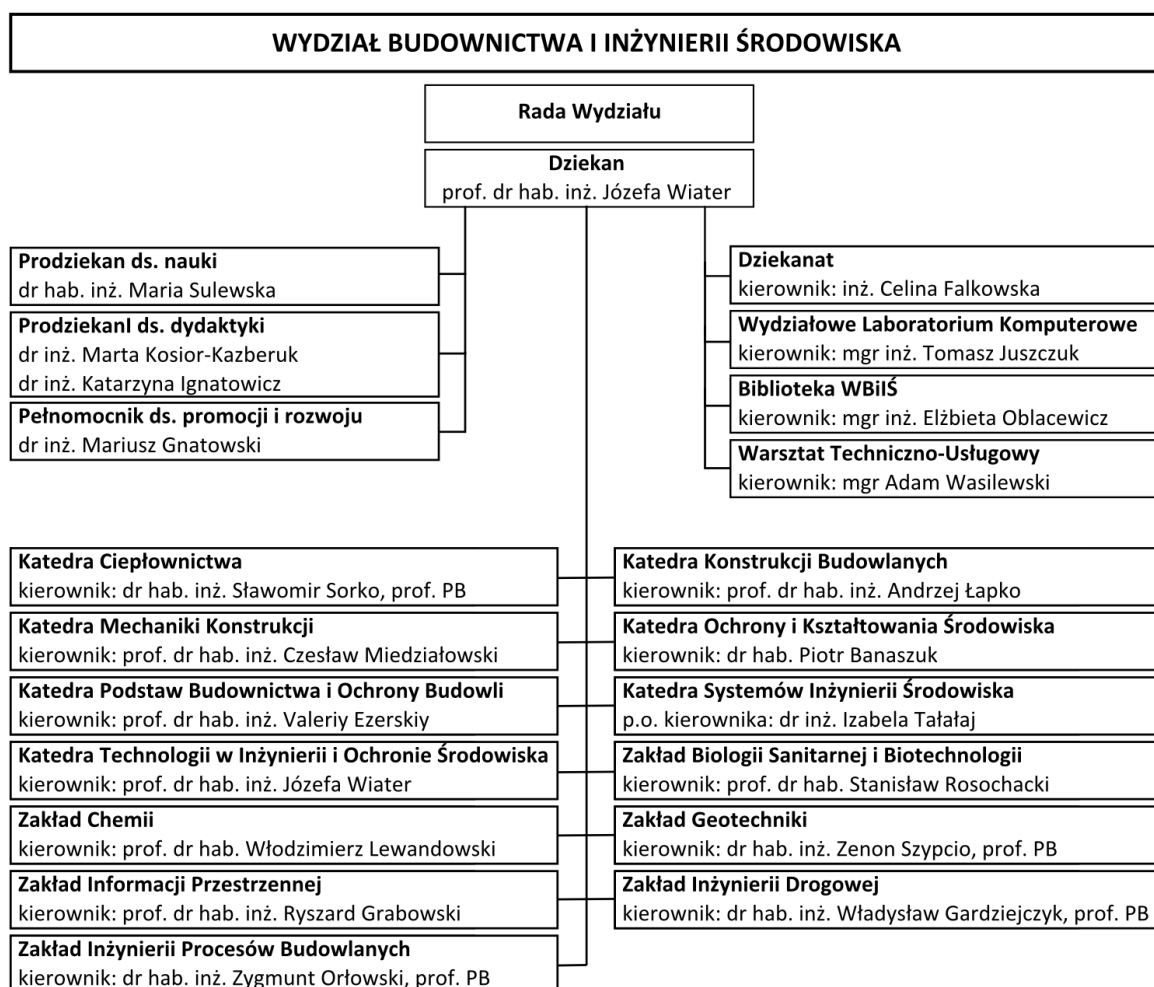
Rys. 4. Dziekani WBiŚ PB od 1951 roku

Rozwój WBiŚ jest zasługą wielu ludzi. Należy wymienić osoby szczególnie zasłużone, które już nie pracują na Wydziale: mgr inż. Wiesław Bandyszewski, prof. dr hab. Stanisław Biedugnis, dr inż. Mirosław M. Bobrowski, prof. dr hab. Sławczo Denczew, doc. dr inż. Stanisław P. Glinicki, dr inż. Bożenna A. Kierus-Gogacz, mgr inż. Konstanty Korn, doc. dr hab. inż. Jerzy Kujawski, dr inż. Eugeniusz Masłowski, prof. dr hab. inż. Kazimierz Pieńkowski, doc. dr inż. Czesław Podkowicz, dr inż. Bohdan Ptoszek, prof. dr hab. inż. Piotr Radziszewski, prof. dr hab. Zbigniew Róg, prof. dr hab. Halina Sikorska-Tomicka, prof. dr hab. inż. Wiesław Stachurski, doc. dr inż. Romuald Steckiewicz, prof. dr hab. inż. Edward Szymański, mgr inż. Edward Wardziński, dr inż. Jerzy Wiensko, prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierzbicki. Dobłą atmosferę na Wydziale tworzyli także pracownicy administracyjni i inżynierijno-techniczni, spośród których należy wymienić: mgr Annę Cieśluk, mgr inż. Teresę Konopko, Barbarę Sikorską, mgr. inż. Jerzego Sobolewskiego, Marię Stankiewicz.

2. Obecna struktura Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Aktualne władze i jednostki organizacyjne WBiŚ PB pokazano na rysunku 5.

Aktualnie na Wydziale jest zatrudnionych 145 nauczycieli akademickich: 17 profesorów tytularnych (w tym 10 na stanowisku profesora zwyczajnego i 7 na stanowisku profesora nadzwyczajnego), 16 doktorów habilitowanych, w tym 9 na stanowisku profesora nadzwyczajnego, 6 na stanowisku adiunkta oraz 1 na stanowisku docenta), 94 doktorów (w tym 68 na stanowisku adiunkta, 2 na stanowisku docenta, 10 na stanowisku asystenta, 14 jako wykładowcy i starsi wykładowcy) oraz 18 magistrów na stanowiskach asystenta, wykładowcy i starszego wykładowcy. Na Wydziale pracuje także 47 pracowników inżynierijno-technicznych i administracyjnych.



Rys. 5. Obecna struktura Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska PB

Samodzielnymi pracownikami nauki są:

- profesorowie tytularni: Henryk Banaszuk, Grzegorz Bąk, Michał Bołtryk, Lech Dzieńis, Valeriy Ezerskiy, Ryszard Grabowski, Anatoli Hurynovich, Marek Lebiedowski, Włodzimierz Lewandowski, Andrzej Łapko, Tadeusz Łoboda, Czesław Miedziałowski, Rafał Miłaszewski, Jerzy Pogorzelski, Stanisław Rosochacki, Rościsław Tribiło, Józefa Wiater;
- doktorzy habilitowani: Piotr Banaszuk, Jerzy Bryłka, Tadeusz Chyży, Władysław Gardziejczyk, Aleksander Kiryluk, Andrzej Kobryń, Edwin Koźniewski, Grażyna Łaska, Zygmunt Orłowski, Sławomir Sorko, Maria J. Sulewska, Mikołaj Syczewski, Jerzy Szlendak, Zenon Szypcio, Katarzyna Zabielska-Adamska, Mirosław Żukowski.

W latach 2006-2010 11 pracowników Wydziału zdobyło stopień naukowy doktora habilitowanego, a 26 pracowników stopień naukowy doktora.

W 2005 roku WBiIŚ obchodził Jubileusz 50-lecia pracy zawodowej, badawczej i naukowo-dydaktycznej prof. dr. hab. inż. Andrzeja Królikowskiego, w 2007 Jubileusz 75-lecia urodzin prof. dr. hab. inż. Tadeusza L. Wierzbickiego (Polish Journal of Environmental Studies, 2007), w 2009 – Jubileusz 70-lecia urodzin prof. dr. hab. inż. Jerzego A. Pogorzelskiego, pracowników wielce zasłużonych dla społeczności akademickiej PB.

3. Działalność naukowo-badawcza

Działalność naukowo-badawcza na Wydziale prowadzona jest w obszarze dwóch specjalności naukowych: inżynierii budowlanej oraz inżynierii i ochrony środowiska.

W zakresie zagadnień związanych z inżynierią budowlaną prowadzone są badania w kierunku rozwoju metod projektowania konstrukcji budowlanych o zwiększonej trwałości i niezawodności użytkowej, a w szczególności dotyczące:

- rozwoju metod projektowania konstrukcji budowlanych w aspekcie ich trwałości i niezawodności (rys. 6);
- doskonalenia metod i technik numerycznych w analizie, diagnostyce i projektowaniu obiektów budowlanych i innych struktur materiałowych, modelowania geometrycznego w zastosowaniach inżynierskich (rys. 7);
- modelowania matematycznego oraz weryfikacji doświadczalnej właściwości materiałów budowlanych i procesów fizycznych w budynkach;
- konstruowania nawierzchni drogowych i budowy ziemnych, ekologicznych i mechanicznych aspektów badania i modelowania gruntów;



Rys. 6. Badania konstrukcji wsporczych zbiorników kulistych (Katedra Mechaniki Konstrukcji) (fot. J. Krentowski)



Rys. 7. Badania modelowe silosów (Katedra Konstrukcji Budowlanych) (fot. T. Juszczyk)

- rozwiązań problemów ochrony środowiska i bezpieczeństwa ruchu samochodowego oraz poziomu hałasu od ruchu drogowego (rys. 8);
- rozwiązań problemów organizacji, technologii, bezpieczeństwa i ochrony zdrowia w inżynierii procesów budowlanych.

W zakresie zagadnień związanych z inżynierią i ochroną środowiska prowadzone są prace dotyczące:

- matematycznego opisu zjawisk cieplnych i przepływowych w urządzeniach i instalacjach ciepłowniczych (rys. 9), chłodniczych, wentylacyjnych, klimatyzacyjnych oraz w zakresie ich komputerowej analizy i symulacji;
- badań stanu obecnego i ewolucji mokradł Podlasia;
- nowoczesnych rozwiązań w zakresie mikrobiologii, uzdatniania wody, oczyszczania ścieków i osadów, gospodarki wodnej, wdrożeń nowoczesnych technik badawczych do rutynowych analiz środowiskowych (rys. 10);
- badań nad rozwojem metod identyfikacji groźnych zanieczyszczeń, które wpływają na jakość gleb oraz wód powierzchniowych i podziemnych;
- poszukiwań nowych zastosowań związków chemicznych w ochronie i inżynierii środowiska, medycynie, chemii gospodarczej oraz technologii żywności.

W ciągu ostatnich 5 lat powyższa tematyka była analizowana w ramach projektów własnych (grantów), takich jak: Zastosowanie popiołu lotnego do budowy warstw uszczelniających składowiska odpadów (kierownik: dr inż. Katarzyna Zabielska-Adamska), Ocena wpływu zmian właściwości lepiszczy asfaltowych w wyniku starzenia na trwałość mieszanek mineralno-asfaltowych (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Piotr Radziszewski), Analiza wpływu składu masy i parametrów procesu wypalania na właściwości fizyko-mechaniczne oraz parametry struktury porowatości ceramiki budowlanej (kierownik: prof. dr hab. inż. Michał Bołtryk), Technika DPIV w zastosowaniu do rejestracji płynięcia materiałów ziarnistych. Badania pomiaru ciśnień na ścianki modelu (kierownik: dr inż. Irena Sielamowicz), Wpływ kohezji lepiszczy modyfikowanych na wybrane właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych w temperaturach eksploatacyjnych (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Piotr Radziszewski), Wymiennik ciepła do systemu ogrzewania pomieszczeń typu podłogowo-powietrznego – konstrukcja, model matematyczny i badania doświadczalne (kierownik: dr inż. Mirosław Żukowski), Badania doświadczalne histerezy kąta zwilżania (kierownik: dr inż. Andrzej Gajewski), Ocena spiralnych rekuperatorów ciepła o przepływie wzdłużnym, stosowanych w instalacjach wentylacyjnych budynków użyteczności publicznej oraz w zakładach przemysłowych (kierownik: dr inż. Mariusz Adamski), Poszukiwania nowych środków dezynfekujących i konserwujących oraz sprawdzenie działania wybranych dezynfekantów w ochronie środowiska (kierownik: prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski), Ocena szybkości korozji



Rys. 8. Pomiary hałasu od robót drogowych (Zakład Inżynierii Drogowej) (fot. M. Motylewicz)



Rys. 9. Laboratorium Katedry Ciepłownictwa (fot. S. Sorko)



Rys. 10. Badania w Laboratorium Katedry Kształtowania i Ochrony Środowiska (fot. T. Juszczuk)

stali w środowisku cieczy w porach stwardniałych zaczynów cementowych (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Jerzy Bryłka), Badania nad kształtowaniem się stężeń metali ciężkich w wodach i osadach dennych górnej Narwi i jej dopływów (kierownik: dr inż. Elżbieta Skorbiłowicz), Modelowanie zmian jakości wód powierzchniowych stojących na przykładzie wybranych jezior Pojezierza Suwalsko-Augustowskiego (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Lech Dzienis), Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych do predykcji parametrów zagęszczenia gruntów niespoistych (kierownik: dr inż. Maria J. Sulewska), Ochrona materiałowo-strukturalna elementów drobnowymiarowych przed korozją, realizowana poprzez modyfikację betonu asfaltem (kierownik: prof. dr hab. inż. Grzegorz Wieczorek), Wpływ charakterystyki kruszywa na właściwości przeciwpółizgowe nawierzchni drogowych (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Władysław Gardziejczyk), Fizykochemiczne i mikrobiologiczne badania wybranych aromatycznych kwasów karboksylowych i ich kompleksów z metalami (kierownik: prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski), Określenie przydatności złóż hydrofitowych do czyszczenia odcieków z tlenowej przeróbki osadów w oczyszczalni ścieków mleczarskich (kierownik: dr inż. Wojciech Dąbrowski), Badania migracji oraz wykorzystania wybranych sorbentów jako ekranów pestycydów w mogilnikach (kierownik: dr inż. Katarzyna Ignatowicz), Fizykochemiczne (spektroskopowe i strukturalne) badania wybranych kwasów karboksylowych pochodzenia naturalnego oraz ich kompleksów i soli z metalami. Poszukiwania nowych związków przeciwdrobnoustrojowych mających zastosowanie w technologii żywności, medycynie i ochronie środowiska (kierownik: prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski), Analiza jakości powietrza wewnętrznego ze szczególnym uwzględnieniem stężenia dwutlenku węgla (kierownik: dr inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk), Wpływ wskaźników sedymentologicznych uziarnienia na parametry zagęszczalności gruntu (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Katarzyna Zabielska-Adamska), Niskonakładowe metody przetwarzania osadów ściekowych z przemysłu spożywczego (kierownik: dr inż. Dariusz Boruszko), Nowe bezpieczne dla człowieka i środowiska naturalnego substancje przeciwdrobnoustrojowe uzyskane z ekstraktów jabłek odmian Gold Milenium i Melfree. Badania fizykochemiczne i mikrobiologiczne (kierownik: dr Monika Kalinowska), Ocena przydatności i trwałości mieszanek traw odmian gazonowych stosowanych na trawnikach przyulicznych przy użyźnianiu podłoża osadami ściekowymi (kierownik: prof. dr hab. inż. Tadeusz Łoboda), Metody eliminacji drzew i krzewów w aspekcie czynnej ochrony flory mokradeł (kierownik: dr inż. Andrzej Kamocki), Badanie zależności między strukturą molekularną i właściwościami mikrobiologicznymi wybranych związków pochodzenia naturalnego oraz ich syntetycznych analogów. Opracowanie nowych preparatów przeciwbakteryjnych (kierownik: dr Renata Świsłocka), Identyfikacja stanu bezpieczeństwa i ochrony zdrowia w polskich

przedsiębiorstwach budowlanych po wejściu do UE i zaprojektowanie modelu zarządzania bioz spełniającego europejskie kryteria jakościowe, ochrony środowiska, ergonomii i ochrony pracy (kierownik: dr inż. Jerzy Obolewicz), Wpływ fragmentacji krajobrazu na przebieg ekspansji obcych gatunków roślin i jej prognoza z wykorzystaniem GIS (kierownik: dr Dan Wołkowycki), Badania nowych, bezpiecznych dla człowieka i środowiska naturalnego substancji przeciwdrobnoustrojowych oraz przeciwutleniających pochodzenia naturalnego. Zależność między strukturą molekularną a właściwościami biologicznymi (kierownik: prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski), Ocena rozpuszczalności pierwiastków śladowych w glebach uprawnych i ocena ich bioakumulacji w płodach rolnych (kierownik: prof. dr hab. inż. Józefa Wiater), Badanie wymiennika ciepła opartego o mikrostrumienie uderzające w powierzchnie wymiany ciepła (kierownik: dr hab. inż., prof. PB Mirosław Żukowski).

Tematyka prac badawczo-rozwojowych była następująca: Ochrona materiałowo-strukturalna elementów drobnowymiarowych przed korozją, realizowana poprzez modyfikację betonu asfaltem (kierownik: prof. dr hab. inż. Michał Bołtryk), Kratownice i ramownice stalowe o węzłach kształtowanych laserowo w formie klucz-zamek nie wymagające spawania (kierownik: dr hab. inż. Jerzy Szlendak), Prefabrykowane elementy żelbetowe z betonów zwykłych na kruszywie z recyklingu ze wzmocnioną strefą ściskaną wykonaną z BWW (kierownik: prof. dr hab. inż. Andrzej Łapko).

Pracownicy WBiIŚ za swoje osiągnięcia naukowe zostali uhonorowani wieloma nagrodami i wyróżnieniami, między innymi:

- prof. dr hab. inż. Andrzej Łapko i prof. dr Bjarne Christian Jensen nagrodą Ministra Transportu i Budownictwa za publikację pt. „Podstawy projektowania i algorytmy obliczeń konstrukcji żelbetowych”, Wydawnictwo Arkady sp. z o.o., Warszawa 2006;
- prof. dr hab. inż. Czesław Miedziałowski i dr inż. Mikołaj Malesza nagrodą Ministra Infrastruktury za publikację pt. „Budynki o szkieletie drewnianym z poszyciem. Podstawy mechaniki konstrukcji oraz zagadnienia konstruowania i realizacji”, IPPT PAN, Warszawa 2006;
- prof. dr hab. inż. Jan Bródka, dr inż. Mirosław Broniewicz i prof. dr hab. inż. Marian Giżejowski nagrodą Ministra Infrastruktury za publikację pt. „Kształtowniki gięte – poradnik projektanta”, Polskie Wydawnictwo Techniczne Rzeszów-Warszawa 2008;
- prof. dr hab. inż. Rościśław Tribiło Medalem z okazji Jubileuszu 75-lecia PZITB w 2009 roku.

Wydział posiada rozbudowaną bazę laboratoryjną z wieloma unikatowymi przyrządami i stanowiskami badawczymi. Badania naukowe, badania dyplomowe i zajęcia dydaktyczne prowadzone są w następujących Laboratoriach: Wytrzymałości Materiałów, Metod Numerycznych, Konstrukcji Betonowych, Konstrukcji Stalowych, Materiałów Budowlanych i Technologii

Betonu, Inżynierii Materiałowej, Technologii Prefabrykatów Budowlanych, Drogowe, Fizyki Budowli, Geotechniki, Geodezji i Projektowania Dróg, Mechaniki Płynów, Automatyki i Automatyzacji, Techniki Ciepłej i Wymiany Ciepła, Urządzeń Mechanicznych w Inżynierii Środowiska, Materiałoznawstwa Instalacyjnego, Gleboznawcze, Mykologiczne, Badania Wody i Ścieków, Monitoringu i Chemii Środowiska, Technologii Ścieków i Osadów, Toksykologii, Biologii Sanitarnej, Biochemii i Biotechnologii oraz Chemii. Laboratoria Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska mieszczą się w kompleksie budynków Politechniki Białostockiej przy ul. Wiejskiej 45A oraz E, oddanych do użytku w latach 1988-2000. Łączna powierzchnia użytkowa pomieszczeń Wydziału wynosi około 19000 m², w tym laboratoria dydaktyczne i naukowe oraz warsztaty zajmują około 8700 m² (plus patia wystawowe o powierzchni 261m²).

Wymiernym efektem prowadzonych prac naukowo-badawczych są liczne publikacje pracowników i ich udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych. W latach 2006-2010 liczba punktowanych publikacji wyniosła około 1200 (w tym: 51 monografii i 125 publikacji w czasopismach wysokopunktowanych). W wyniku oceny parametrycznej działalności jednostki w latach 2005-2009 decyzją Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego WBiŚ PB uzyskał II kategorię (Komunikat nr 19 Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 2010).

Jednostki organizacyjne Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska były i są organizatorami ważnych krajowych konferencji naukowych, takich jak: 53. i 54. Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB „Krynica 2007” i „Krynica 2008”, XIV Krajowa Konferencja Mechaniki Gruntów i Inżynierii Geotechnicznej (Białystok-Augustów 2006), cykliczna Konferencja „Budownictwo Sakralne i Monumentalne” (organizowana co 2 lata od 1996 do 2006 roku), cykliczna Konferencja „Współpraca budowli z podłożem gruntowym” (1998 i 2004), cykliczna Konferencja Naukowo-Techniczna z cyklu „Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych” organizowana co 2 lata, cykliczna Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Mokradła i ekosystemy słodkowodne” (w 2006 i 2009 roku), Sympozjum Naukowe „Zarządzanie nieruchomościami jako forma gospodarowania przestrzenią” w 2010 roku, Konferencja Naukowo-Techniczna Studenckich Kół Naukowych i Młodych Pracowników Nauki „Inżynieria środowiska dla dobra pokoleń” w 2010 roku, cykliczne Seminarium „Woda, ścieki, i odpady w małych miejscowościach województwa podlaskiego”.

Tylko w roku 2010 na Wydziale zorganizowane zostały następujące seminaria szkoleniowe: Hałas w toczeniu dróg i ulic, Żelbetowe pale prefabrykowane – projektowanie i wykonawstwo, Wybrane zagadnienia zarządzania i sterowania ruchem w miastach i drogach zamiejsczych, Trendy i nowości w mikroskopii, Wprowadzenie Eurokodu 7 do praktyki polskiej. Pracownicy Wydziału biorą także udział w organizacji imprez adresowanych do społeczeństwa miasta i regionu, takich jak: coroczny Podlaski Festiwal Nauki i Sztuki,

Dzień Akademicki, wykłady i szkolenia w Podlaskiej Okręgowej Izbie Inżynierów Budownictwa i Oddziale Białostockim PZITB oraz na Uniwersytecie Trzeciego Wieku.

4. Kształcenie studentów i absolwentów

W regionie północno-wschodnim Polski istnieje nadal szczególna potrzeba kształcenia młodych kadr do podejmowania działań niwelowania opóźnień cywilizacyjnych w zakresie nowoczesnego, zintegrowanego budownictwa i kształtowania środowiska. W ciągu sześćdziesięcioletniej działalności Wydział wypromował 11 936 absolwentów, z czego: 6392 absolwentów kierunku budownictwo, 3255 – kierunku inżynieria środowiska, 1849 – kierunku ochrona środowiska i 440 – kierunku rolnictwo (Butarewicz, 2006).

W roku akademickim 2010/2011 na WBiŚ PB studiuje łącznie 3801 studentów, z czego na studiach stacjonarnych – 2573 studentów (na studiach I stopnia – 2322, na studiach II stopnia – 251), na studiach niestacjonarnych – 1230 studentów (na studiach I stopnia – 823, na studiach II stopnia – 407) oraz na studiach III stopnia – 39 doktorantów.

Kierunki kształcenia na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska pokazano w tabeli 1. Na poszczególnych kierunkach studiów w roku akademickim 2010/2011 liczba studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych wynosi odpowiednio: architektura krajobrazu – 164 i 202, budownictwo – 1001 i 1674, inżynieria środowiska – 582 i 897, ochrona środowiska – 477 i 505 i gospodarka przestrzenna – 349 i 523.

W ramach programu Sokrates-Erasmus prowadzone są zajęcia dydaktyczne w języku angielskim dla 24 studentów obcokrajowców z Hiszpanii, Portugalii i Francji a nasi studenci wyjeżdżają na studia do Portugalii, Danii, Grecji, Włoch, Hiszpanii, Turcji, Niemiec i Wielkiej Brytanii.

Na Wydziale prężnie działają różne studenckie koła naukowe: „Przedsiębiorczość” (opiekun dr inż. Jerzy Obolewicz), „Drogowiec” (wieloletni opiekun dr inż. Bożenna Kierus-Gogacz, dr inż. Marta Wasilewska), „Konstruktor” (opiekun dr inż. Mirosław Broniewicz), SKN Gospodarki Przestrzennej „Ebenezet” (opiekun dr Elżbieta Gołabeska), SKN „Ciepłownik” (opiekun dr inż. Andrzej Gajewski, dr inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk), SKN Ochrony Środowiska (opiekun dr Dan Wołkowycki), „Kreatorzy Zieleni” (opiekun dr Beata Matowicka), SKN Inżynierii Środowiska (opiekun dr Janina Piekutin), Koło Młodych PZITB (opiekun mgr inż. Nina Szklennik). Koła organizują seminaria, wystawy, wyprawy naukowe (rys. 11), imprezy okolicznościowe i promocyjne, biorą czynny udział w życiu naukowym i studenckim Wydziału.

Tab. 1. Kierunki kształcenia na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska PB

Kierunek	Studia I stopnia	Studia II stopnia	Studia III stopnia
	Specjalność		Dyscyplina naukowa
STUDIA STACJONARNE			
Architektura krajobrazu	Kształtowanie terenów zieleni	Projektowanie i urządzenie krajobrazu*	-
Budownictwo	Budownictwo drogowe	Inżynieria drogowa	Budownictwo
	Konstrukcje budowlane	Inżynieria procesów budowlanych	
	Inżynieria lądowa	Konstrukcje budowlane i inżynierskie	
	Realizacja i eksploatacja budynków		
Gospodarka przestrzenna	Gospodarka przestrzenna	Gospodarowanie przestrzenią i nieruchomościami	-
		Planowanie terenów zielonych	
Inżynieria środowiska	Urządzenia i instalacje sanitarne	Wodociągi i kanalizacja	Inżynieria środowiska
Ochrona środowiska		Ogrzewnictwo i wentylacja	
	Systemy ochrony wody, gleby, powietrza i krajobrazu	Kształtowanie środowiska	-
		Ekoinżynieria	
STUDIA NIESTACJONARNE			
Architektura krajobrazu	Kształtowanie terenów zieleni	-	-
Budownictwo	Inżynieria lądowa	Inżynieria procesów budowlanych	Budownictwo
		Inżynieria drogowa	
		Konstrukcje budowlane i inżynierskie	
Gospodarka przestrzenna	Gospodarka przestrzenna	Gospodarowanie przestrzenią i nieruchomościami	-
		Planowanie terenów zielonych	
Inżynieria środowiska	Urządzenia i instalacje sanitarne	Sieci i systemy sanitarne	Inżynieria środowiska
Ochrona środowiska	Systemy ochrony wody, gleby, powietrza i krajobrazu	Kształtowanie środowiska	-
		Ekoinżynieria	

* ruszy w roku ak. 2011/2012



Rys. 11. Wyprawa SKN „Drogowiec” i Koła Zakładowego SITK RP przy PB na budowę Stadionu Narodowego w Warszawie w 2009 roku (fot. M. Motylewicz)

Formą działalności dydaktycznej Wydziału są studia podyplomowe: Budownictwo Ekologiczne i Energooszczędne (6 edycji od 2008 roku), Ochrona środowiska i zrównoważony rozwój, Nowoczesne rozwiązania w budownictwie drogowym (2 edycje), Wybrane zagadnienia z inżynierii i bezpieczeństwa ruchu drogowego oraz ochrony środowiska w projektowaniu dróg (2 edycje).

Studenckie prace dyplomowe corocznie zdobywają nagrody i wyróżnienia w Konkursie Oddziału Białostockiego PZITB na najlepsze prace dyplomowe absolwentów studiów wyższych kierunków: budownictwo i inżynierii środowiska.

Wielu absolwentów utrzymuje stały kontakt ze swoim Wydziałem, przykładowo absolwenci specjalności drogowej spotykają się co 5 lat na Zjazdach Drogowców, współorganizowanych przez Wydział (zjazdy odbyły się w latach: 1992, 1997, 2000, 2005 i 2010) (rys. 12).



Rys. 12. V Spotkanie Drogowców Absolwentów PB w 2010 roku (fot. M. Motylewicz)

5. Współpraca międzynarodowa

Od kilkunastu lat Wydział rozwija współpracę międzynarodową w zakresie naukowo-badawczym z zagranicznymi ośrodkami naukowymi: z Białoruskim Państwowym Uniwersytetem Technologicznym

w Mińsku, z Brzeskim Państwowym Uniwersytetem Technicznym (Białoruś), z Tambowskim Państwowym Uniwersytetem Technicznym (Federacja Rosyjska), Wileńskim Uniwersytetem Technicznym (Litwa), Moskiewskim Państwowym Uniwersytetem Budowlanym (Federacja Rosyjska), z Kijowskim Państwowym Uniwersytetem Budownictwa i Architektury (Ukraina), z Universidade da Beira Interior Covilha (Portugalia), z University of Southern Denmark w Odense (Dania). W zakresie badań chemicznych – z Centrum Rakowym Uniwersytetu Teksańskiego w Houston (USA), z Uniwersytetem Missisipi (USA), z University of Mont Houy (Francja), z Białoruskim Państwowym Uniwersytetem Technologicznym w Mińsku i z Białoruskim Państwowym Uniwersytetem Technicznym w Brześciu.

W zakresie dydaktycznym Wydział współpracuje z Universidade da Beira Interior Covilha (Portugalia) (wymiana studentów) oraz Uniwersytetem Technicznym w Cluj Napoca (Rumunia) (praktyki zagraniczne studentów).

6. Współpraca z przemysłem

Pracownicy Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska współpracują z instytucjami samorządu lokalnego i wojewódzkiego, z przedstawicielami gospodarki regionalnej oraz z organizacjami naukowymi i branżowymi (PZITB, Podlaską Okręgową Izbą Inżynierów Budownictwa, Polskim Komitetem Geotechniki, Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Komunikacji, Stowarzyszeniem Geodetów Polskich, Polskim Komitetem Normalizacyjnym). Z wieloma podmiotami Wydział podpisał umowy o stałym lub wieloletnim świadczeniu usług (Kombinat Budowlany w Białymstoku, PPH „Silikaty” Białystok, Przedsiębiorstwo Produkcji Betonów „Prefbet-Śniadowo”, UNIBEP S.A. w Bielsku Podlaskim, Wojewódzka Dyrekcja Dróg Publicznych w Białymstoku), umowy wdrożeniowe (np.: wykorzystanie złóż hydrofitowych do czyszczenia odcieków w firmie Mlekovita Sp. z o.o. w Bielsku Podlaskim, autotermiczna termofitowa stabilizacja osadów ściekowych w Oczyszczalniach Ścieków w Giżycku i w Olecku, instalacje do dezodoryzacji powietrza Oczyszczalniach Ścieków w Olecku i w Sokółce, matematyczne modelowanie sieci wodociągowych w przedsiębiorstwach wodociągowych w Łapach, Czarnej Wsi Kościelnej i Czarnej Białostockiej, weryfikacja wielkości i klasy metrologicznej wodomierzy w wodociągach Bydgoszcz, Szczecinek, Kołobrzeg, Łomża) lub umowy dotyczące wykonania zadań badawczych (np. strategia prac budowlano-rehabilitacyjnych w Zespole Pokamedulskim w Wigrach, badania osiadań nasypów oraz kruszyw północno-wschodniej Polski do konstrukcji drogowych dla Generalnej Dyrekcji Dróg Krajowych i Autostrad). Pracownicy zgłaszają wnioski patentowe na wynalazki i wnioski o udzielenie wzorów przemysłowych, wykonują

wiele ekspertyz, opinii, koncepcji i projektów (głównie dla firm Podlasia), odbywają staże naukowe, zawodowe i przemysłowe w firmach polskich i zagranicznych.

Oferta usługowo-badawcza jednostek WBiŚ PB wraz z wyszczególnieniem posiadanej najważniejszej aparatury badawczej zamieszczona jest na stronie internetowej Wydziału (www.wb.pb.edu.pl).

7. Plany na najbliższe lata

Oferta dydaktyczna Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska PB cieszy się wielkim zainteresowaniem wśród kandydatów na studentów. Szczególnie oblegane są kierunki: budownictwo i gospodarka przestrzenna.

Obserwuje się także wzrost popularności kierunków inżynierskich wśród maturzystek. Obecnie studentki stanowią na studiach stacjonarnych kierunków: architektura krajobrazu 81,8% studentów (na studiach niestacjonarnych 66,6% studentów), gospodarka przestrzenna 70,5% (48,4%), ochrona środowiska 72,4% (31,2%), inżynieria środowiska 45,3% (15,6%), budownictwo 29,0% (11,0%).

Plany Wydziału na najbliższe lata dotyczą doskonalenia procesu dydaktycznego i realizacji kształcenia na odległość oraz rozwój w sferze naukowej (uzyskiwanie grantów badawczych i rozwojowych, staże w przemyśle, staże zagraniczne, współpraca z wiodącymi jednostkami naukowymi w kraju i za granicą) i zawodowej (rozwój własnej kadry i pozyskiwanie wysokokwalifikowanej kadry naukowej), rozwój bazy laboratoryjnej i komputerowej, unowocześniania sal i pracowni dydaktycznych. Pozyskane środki unijne pozwolą na budowę laboratoryjnej części C budynku WBiŚ oraz uzyskanie certyfikatów jakości laboratoriów Wydziału.

Literatura

- Butarewicz A. (red) (2006). Absolwenci Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej 1955-2006. *Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej*, Białystok 2006.
- Miedziałowski Cz. (2001). 50 lat kierunku „budownictwo” w Politechnice Białostockiej. *Inżynieria i Budownictwo*, 8/2001, 431-433.
- Niedźwiedzka M. (1999). Rektor swojej uczelni. *Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej*, Białystok, 1999.
- Pieńkowski K. (red.) (2000). Politechnika Białostocka 50 lat. *Oficina Wydawnicza Politechniki Białostockiej*, Białystok 2000.
- Woronko J. (2003). Politechnika Białostocka. Targi po raz dwunasty. Maj pod znakiem Forum. *Gazeta Wyborcza* Białystok, 7.05.2003.
- Komunikat nr 19 Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 30 września 2010 r. o ustalonych kategoriach jednostek naukowych.
- Polish Journal of Environmental Studies (2007). Vol. 16, No. 2A, Part I, 2007.
- Oferta usługowo-badawcza WBiŚ. <http://www.wb.pb.edu.pl>

OBLICZENIOWA OCENA NOŚNOŚCI ELEMENTÓW KONSTRUKCJI ZESPOLONYCH STAŁOWO-BETONOWYCH W WARUNKACH OBCIĄŻEŃ POŻAROWYCH W UJĘCIU PN - EN 1994-1-2:2008

Andrzej BAJ*, Andrzej ŁAPKO

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

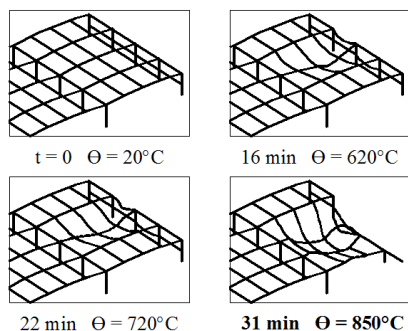
Streszczenie: W pracy przedstawiono, na podstawie Eurokodu 4 część 1-2, ocenę nośności elementów konstrukcji zespolonych w warunkach pożarowych. Zaprezentowano trzy różne metody projektowania: analizy pojedynczych elementów, części konstrukcji, bądź analizy globalnej. Przedstawiono rozwiązania konstrukcyjne belek i słupów zespolonych, połączenie których umożliwia realizację konstrukcji o odporności ogniowej odpowiadającej jednej godzinie pożaru, bez dodatkowej ochrony.

Słowa kluczowe: projektowanie, ocena nośności, konstrukcje zespolone, obciążenia pożarowe.

1. Wprowadzenie

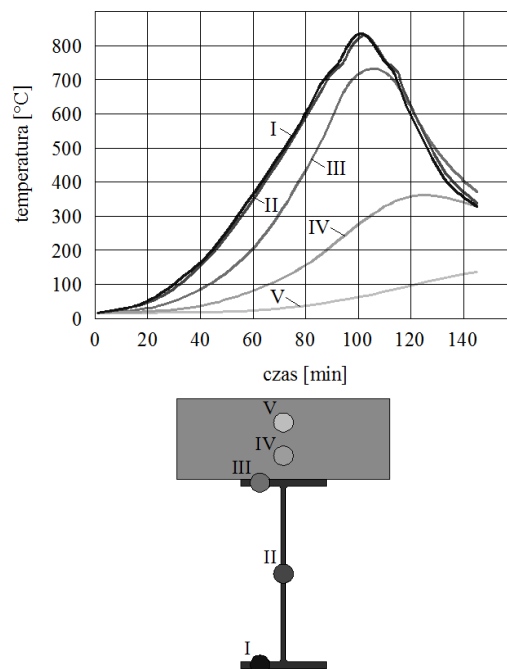
Odpowiedź konstrukcji na oddziaływanie pożarem (rys. 1) można opisać następująco:

- w sytuacji pożarowej przepływ ciepła powoduje wzrost temperatury;
- konstrukcja ulega odkształceniu adekwatnie do współczynnika rozszerzalności termicznej;
- równocześnie znaczący przyrost temperatury prowadzi do uplastycznienia materiału, a utrata sztywności i wytrzymałości powoduje dalsze odkształcenia konstrukcji;
- niekiedy utrata sztywności i wytrzymałości osiąga poziom, w którym konstrukcja nie jest w stanie przenosić zadanych obciążeń i w rezultacie ulega zniszczeniu.



Rys. 1. Odpowiedź konstrukcji na oddziaływanie pożarem

Termiczną odpowiedź konstrukcji na pożar prezentuje przykład niezabezpieczonego dźwigara stalowego z płytą betonową w warunkach pożaru działającego od spodu (rys. 2). Należy zwrócić uwagę, że temperatura w półce dolnej i środkowej belki stalowej jest niemal jednakowa.



Rys. 2. Przykład rozkładu temperatury w konstrukcji zespolonej

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: andrzej.baj.1@gmail.com

2. Podejście projektowe

Rozróżnia się trzy podejścia projektowania konstrukcji w warunkach pożaru (tab. 1):

- analiza elementów, w której ocenia się każdy osobno wydzielony element konstrukcji, a połączenia zastępuje się odpowiednimi warunkami brzegowymi;
- analiza części konstrukcji – uwzględnia się w niej także odpowiednie warunki brzegowe odzwierciedlające połączenia z pozostałymi częściami konstrukcji;
- globalna analiza konstrukcji, w której oceniana jest cała konstrukcja.

Przy wymienionych podejściach projektowania konstrukcji można użyć trzech typów metod obliczeniowych do oceny mechanicznego zachowania się konstrukcji w sytuacji pożarowej:

- analizy elementów konstrukcji z wykorzystaniem danych tabelarycznych,
- prostych modeli obliczeniowych,
- zaawansowanych modeli obliczeniowych.

Zanim omówione zostaną poszczególne metody obliczeniowe, niezbędna jest ocena mechanicznej odpowiedzi konstrukcji zespolonej. Określić należy obciążenia działające na konstrukcję w sytuacji pożarowej (PN-EN 1990, 2004):

$$\sum_{j \geq 1} G_{k,j} + (\psi_{1,1} \text{ lub } \psi_{2,1}) Q_{k,1} + \sum_{i > 1} \psi_{2,i} Q_{k,i} \quad (1)$$

gdzie: $G_{k,j}$ jest wartością charakterystyczną oddziaływania stałego j , $Q_{k,1}$ jest wartością charakterystyczną dominującego oddziaływania zmiennego 1, $Q_{k,i}$ jest wartością charakterystyczną towarzyszących oddziaływań zmiennych i , ψ_1 jest współczynnikiem dla wartości częstej oddziaływania zmiennego, ψ_2 jest współczynnikiem dla wartości prawie stałej oddziaływania zmiennego.

Tab. 2. Zalecane wartości współczynników ψ dla budynków

Oddziaływanie	ψ_0	ψ_1	ψ_2
Obciążenie zmienne w budynkach, kategoria (patrz EN 1991-1-1)			
Kategoria A: powierzchnie mieszkalne	0,7	0,5	0,3
Kategoria B: powierzchnie biurowe	0,7	0,5	0,3
Kategoria C: miejsca zebrań	0,7	0,7	0,6
Kategoria D: powierzchnie handlowe	0,7	0,7	0,6
Kategoria E: powierzchnie magazynowe	1,0	0,9	0,8
Kategoria F: powierzchnie ruchu pojazdów pojazdy ≤ 30 kN	0,7	0,7	0,6
Kategoria G: powierzchnie ruchu pojazdów $30 \text{ kN} < \text{ciężar pojazdu} \leq 160 \text{ kN}$	0,7	0,5	0,3
Kategoria H: dachy	0	0	0
Obciążenie budynków śniegiem (patrz EN 1991-1-3*)			
Finlandia, Islandia, Norwegia, Szwecja	0,7	0,5	0,2
Pozostałe kraje członkowskie CEN, miejscowości położone na wysokości $H > 1000$ m ponad poziomem morza	0,7	0,5	0,2
Pozostałe kraje członkowskie CEN, miejscowości położone na wysokości $H \leq 1000$ m ponad poziomem morza	0,5	0,2	0,2
Obciążenie wiatrem (patrz EN 1991-1-4)	0,6	0,2	0
Temperatura (nie pożarowa) w budynku (patrz EN 1991-1-5)	0,6	0,5	0

Uwaga: Wartości ψ mogą być określone w załączniku krajowym

* Dotyczy krajów nie wymienionych poniżej - patrz miarodajne warunki miejscowe.

Zalecane wartości współczynników ψ dla powszechnie występujących oddziaływań można przyjmować z tabeli 2 (PN-EN 1990, 2004).

Innym istotnym zapisem stosowanym w metodach projektowania pożarowego według EC są obliczeniowe efekty oddziaływań w warunkach pożarowych $E_{fi,d,t}$, które można uzyskiwać na podstawie analizy konstrukcji przy projektowaniu w temperaturze normalnej:

$$E_{fi,d,t} = E_{fi,d} = \eta_{fi} E_d \quad (2)$$

gdzie: $E_{fi,d,t}$ jest obliczeniowym efektem oddziaływań w warunkach pożarowych uwzględniającym efekty rozszerzeń i odkształceń termicznych, $E_{fi,d}$ jest wartością obliczeniową efektu oddziaływań w sytuacji pożarowej przyjmowaną jako niezależna od czasu, η_{fi} jest współczynnikiem redukcji dla E_d , E_d jest wartością obliczeniową odpowiedniej siły lub momentu przy projektowaniu w temperaturze normalnej dla podstawowej kombinacji obciążeń (PN-EN 1990, 2004).

Tab. 1. Zakres zastosowania alternatywnych procedur obliczeniowych

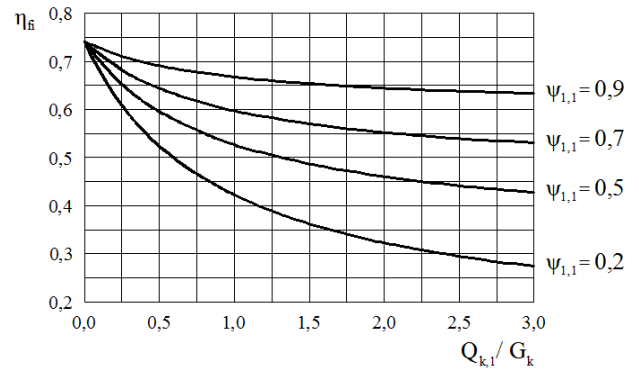
Typ analizy	Dane tabelaryczne	Proste modele obliczeniowe	Zaawansowane modele obliczeniowe
Analiza elementu	TAK ISO-834 - pożar normowy	TAK	TAK
Analiza części konstrukcji	NIE DOTYCZY	TAK (jeśli dostępne)	TAK
Globalna analiza konstrukcji	NIE DOTYCZY	NIE DOTYCZY	TAK

Współczynnik redukcyjny przyjmuje się jako równy (PN-EN 1994, 2008):

$$\eta_{fi} = \frac{G_k + \psi_{fi} Q_{k,1}}{\gamma_G G_k + \gamma_{Q,1} \psi_{0,1} Q_{k,1}} \quad (3)$$

gdzie: G_k jest charakterystyczną wartością obciążenia stałego, $Q_{k,1}$ jest wartością charakterystyczną dominującego oddziaływania 1, ψ_{fi} jest współczynnikiem kombinacji obciążeń dla obciążenia zmiennego w sytuacji pożarowej, określonym przez $\psi_{1,1}$ lub $\psi_{2,1}$, γ_G jest częściowym współczynnikiem bezpieczeństwa dla obciążenia stałego G_k , $\gamma_{Q,1}$ jest częściowym współczynnikiem bezpieczeństwa dla obciążenia zmiennego 1.

Poziom obciążenia η_{fi} w znacznym stopniu zależy od współczynnika $\psi_{1,1}$, który zmienia się wraz z kategorią funkcji budynku. Wpływ zarówno współczynnika $\psi_{1,1}$ jak i stosunku obciążenia $Q_{k,1}/G_k$ na poziom obciążenia η_{fi} pokazano na rysunku 3 (PN-EN 1994, 2008):

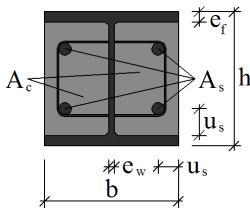


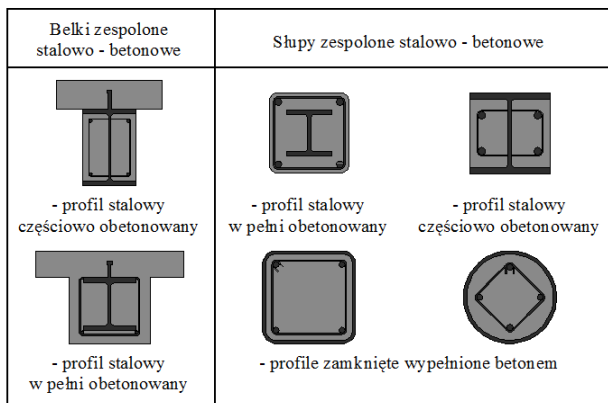
Rys. 3. Zmienność współczynnika redukcyjnego η_{fi} względem stosunku obciążenia $Q_{k,1}/G_k$ (PN-EN 1994, 2008)

3. Analiza elementów konstrukcji z wykorzystaniem danych tabelarycznych

Podczas analizy elementów konstrukcji zespolonych stalowo-betonowych, w uproszczonej metodzie obliczeniowej korzysta się z danych tabelarycznych (przykładowe dane podano tabeli 3). Konstrukcje, przy analizie których można zastosować dane tabelaryczne przedstawia rysunek 4.

Tab. 3. Przykładowe dane tabelaryczne (Pn-EN 1994, 2008)

		Standardowa odporność ogniowa				normowa klasyfikacja pożarowa
		R30	R60	R90	R120	
	Minimalny stosunek grubości środnika i półki e_w/e_f	0,5	0,5	0,5	0,5	wymiary przekroju
1	Minimalne wymiary przekroju dla poziomu obciążenia $\eta_{fi,t} \leq 0,28$					poziom obciążenia
1.1	minimalne wymiary h i b [mm]	160	200	300	400	
1.2	minimalna odległość osiowa prętów zbrojenia u_s [mm]	-	50	50	70	
1.3	minimalny stopień zbrojenia $A_s/(A_c + A_s)$ w %	-	4	3	4	
2	Minimalne wymiary przekroju dla poziomu obciążenia $\eta_{fi,t} \leq 0,47$					wymiar przekroju
2.1	minimalne wymiary h i b [mm]	160	300	400	-	
2.2	minimalna odległość osiowa prętów zbrojenia u_s [mm]	-	50	70	-	
2.3	minimalny stopień zbrojenia $A_s/(A_c + A_s)$ w %	-	4	4	-	
3	Minimalne wymiary przekroju dla poziomu obciążenia $\eta_{fi,t} \leq 0,66$					otulina betonowa stal zbrojeniowa
3.1	minimalne wymiary h i b [mm]	160	400	-	-	
3.2	minimalna odległość osiowa prętów zbrojenia u_s [mm]	40	70	-	-	
3.3	minimalny stopień zbrojenia $A_s/(A_c + A_s)$ w %	1	4	-	-	



Rys. 4. Rodzaje konstrukcji zespolonych, dla których zastosować można metody obliczeniowe korzystające z danych tabelarycznych

Rysunek 5 przedstawia dwie różne sytuacje zastosowania danych tabelarycznych:

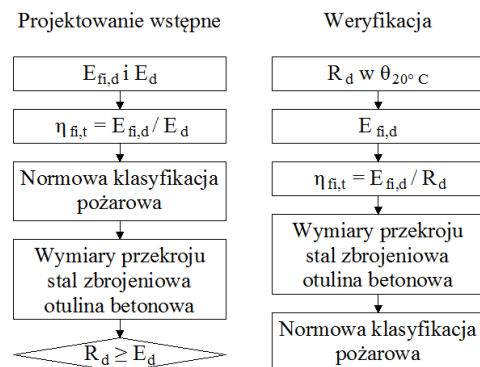
- projektowania wstępnego (gdzie znane są oddziaływania obliczeniowe),
- weryfikacji (gdzie znane są wymiary elementów konstrukcyjnych).

4. Proste modele obliczeniowe

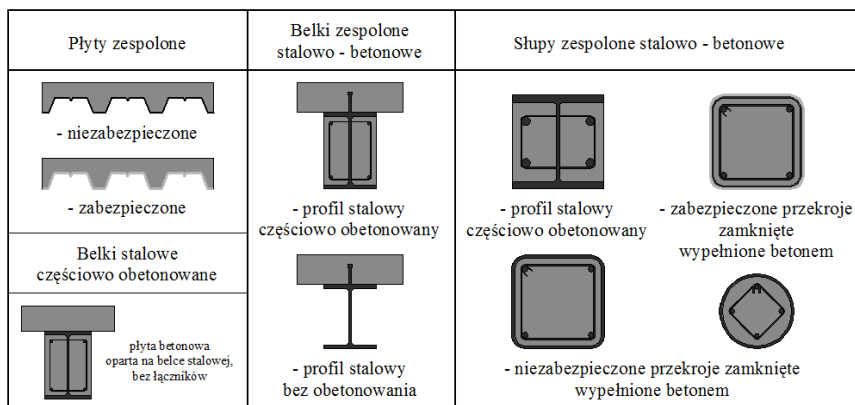
Proste modele obliczeniowe mają szerszy obszar zastosowania niż omówione wcześniej dane tabelaryczne. W Eurokodzie 4 część 1-2, omówiono procedury projektowania z wykorzystaniem uproszczonych modeli

obliczeniowych dla grupy elementów, przedstawionych na rysunku 6.

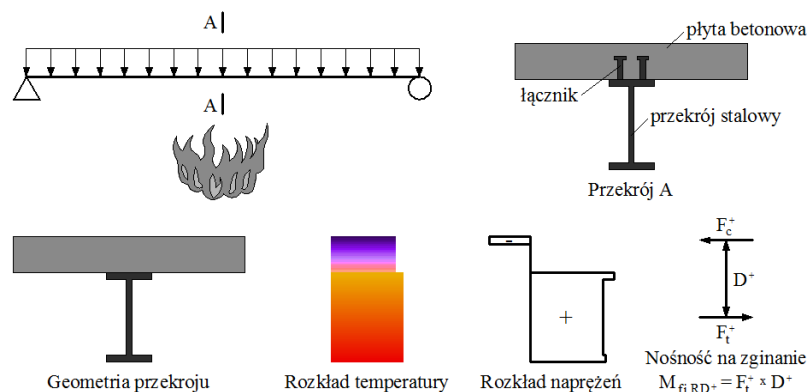
Zastosowanie prostego modelu obliczeniowego przedstawiono na przykładzie belki zespolonej z nieobetonowanym profilem stalowym (rys. 7). Dla płyty betonowej przyjmuje się jednowymiarowy gradient temperatury na grubości płyty, a dla przekroju stalowego – trzy różne wartości temperatury związane odpowiednio z górnym i dolnym pasem belki oraz środkiem. Należy zauważyć, że belka stalowa wskutek temperatury i obciążenia ulega uplastycznieniu i mamy do czynienia ze stanem granicznym nośności. Określenie krzywej równowagi naprężeń plastycznych prowadzi do wyznaczenia nośności granicznej belki.



Rys. 5. Algorytmy obliczeń z zastosowaniem danych tabelarycznych



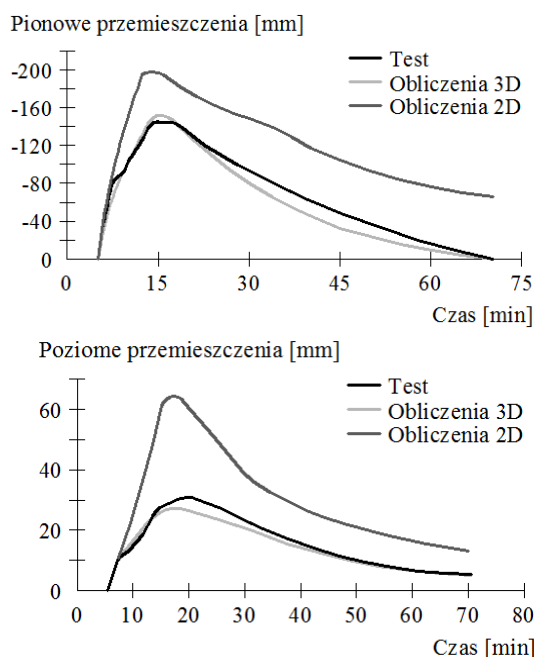
Rys. 6. Przykłady konstrukcji przy analizie których stosuje się proste modele obliczeniowe (PN-EN 1994, 2008)



Rys. 7. Przykład zastosowania prostego modelu obliczeniowego dla belki zespolonej

5. Zaawansowane modele obliczeniowe

Skuteczność zastosowania zaawansowanych modeli obliczeniowych w porównaniu z naturalnymi testami pożarowymi zostanie umówiona na przykładzie otwartych parkingów samochodowych. Stworzono model 2D ramy zespolonej z użyciem tylko elementów belkowych i przeprowadzono wiele symulacji numerycznych w celu uzyskania jednego scenariusza pożaru. Model 3D stropu zespolonego zbudowano przy użyciu elementów powłokowych i belkowych. Przeprowadzona została jedna symulacja numeryczna w celu uzyskania pojedynczego scenariusza pożaru. Wyniki uzyskane w naturalnych testach pożarowych stropu zespolonego porównano z dwu- i trójwymiarowymi modelami numerycznymi i zaprezentowano na rysunku 8.

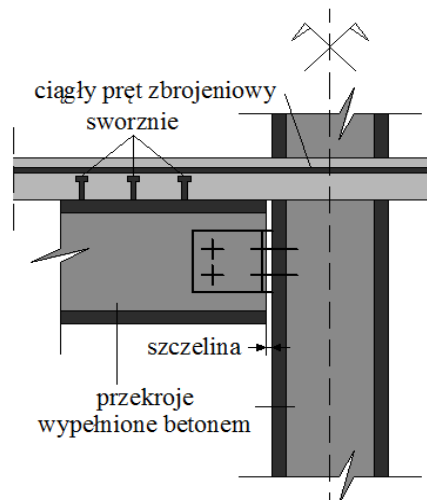


Rys. 8. Porównanie wyników uzyskanych z naturalnych testów pożarowych z modelami 2D i 3D zespolonego stropu stalowo-betonowego

6. Szczegóły konstrukcyjne

W PN-EN 1994 (2008) podano przykładowe rozwiązania szczegółów konstrukcyjnych łączenia elementów zespolonych. Typowe połączenie pomiędzy belką a słupem w konstrukcji zespolonej przedstawiono na rysunku 9. W warunkach pożarowych występują znaczne ugięcia pod wpływem temperatury i obniżenia wytrzymałości belki. Zwiększone ugięcia w rezultacie prowadzą do dużych obrotów na podporze. W sytuacji pożarowej powstaje moment ujemny, pod warunkiem zastosowania odpowiedniej szczeliny (rzędu 0-15 mm

w zależności od klasy odporności ogniowej i rozpiętości belki). Słup wraz z prętami zbrojeniowymi w płycie betonowej zapewnia odporność na wyginanie belki do góry, co znaczenie zwiększa jej odporność ogniową.



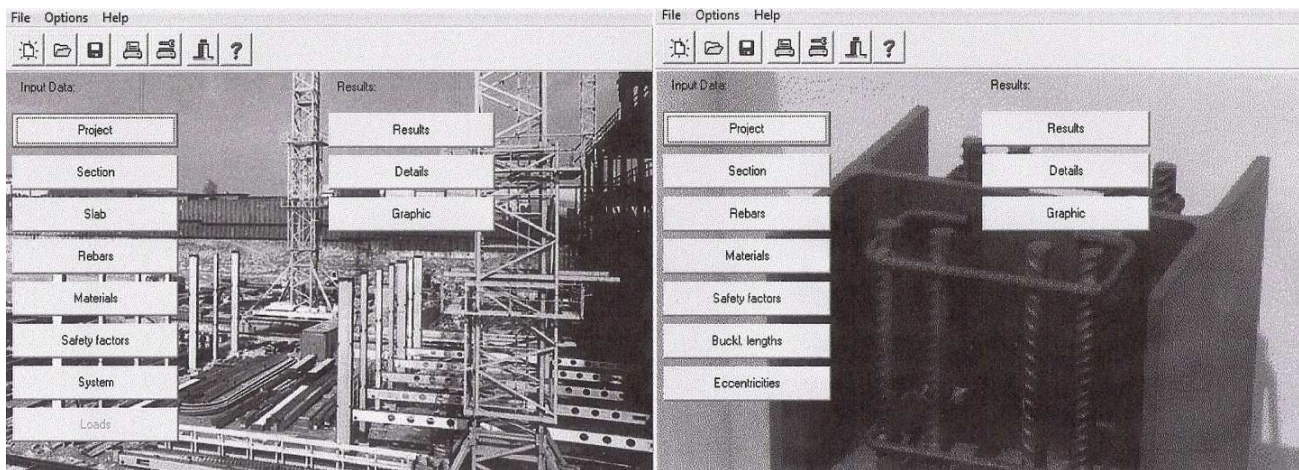
Rys. 9. Połączenie belki zespolonej ze słupem, przenoszące moment ujemny w warunkach pożaru (PN-EN 1994, 2008)

7. Oprogramowanie dla inżynierii bezpieczeństwa pożarowego

Obliczenia granicznych wartości momentów zginających dla belek zespolonych w temperaturze pokojowej i dla przypadku pożaru z krzywą standardową ISO dla klas odporności ogniowej od R30 do R180 (PN-EN 1994, 2008) można przeprowadzić za pomocą programu AFCB (*Composite Beam Fire Design*). Dla wyznaczenia granicznych obciążeń dla słupów zespolonych w temperaturze pokojowej i dla przypadku pożaru z krzywą standardową ISO opracowano analogiczny program o nazwie AFCC (*Composite Column Fire Design*). Oba programy są łatwe w obsłudze i opierają się na metodologii obliczeń zawartej w EC (menu główne omawianych programów pokazano na rysunku 10).

8. Odporność ogniowa dla różnych schematów belek i słupów

Na rysunku 11 przedstawiono innowacyjne rozwiązania belek i słupów zespolonych. Utworzone z nich konstrukcje mogą być zaliczane do jednogodzinnej klasy odporności ogniowej bez zastosowania dodatkowej ochrony.



Rys. 10. Menu główne programu AFCB po lewej i AFCC po prawej stronie

Rodzaj belki	Rodzaj słupa				
	15	15	15	15	15
	15	30	30	30	30
	15	60	60	60	60
	15	60	60	>60	>60
	15	60	60	>60	>60
	15	60	60	>60	>60

Rys. 11. Odporność ogniowa w minutach dla różnych postaci konstrukcji

9. Podsumowanie

Przedstawiony artykuł ma na celu zaprezentowanie wybranych aspektów projektowania konstrukcji stalowo-betonowych według Eurokodu 4 część 1-2.

Należy podkreślić, że dobór odpowiedniej metody obliczeniowej do oceny mechanicznej odpowiedzi tych konstrukcji w sytuacji pożarowej zależy od stopnia złożoności rozpatrywanego zakresu analizy (badania globalne bądź częściowe konstrukcji, analiza pojedynczego elementu). Przedstawione rozwiązania konstrukcyjne belek i słupów zespolonych bez dodatkowej ochrony i ze zróżnicowaną odpornością ogniową mogą być alternatywą dla powszechnie stosowanych konstrukcji zespolonych.

Literatura

PN-EN 1994-1-2 (2008). Eurokod 4: Projektowanie zespolonych konstrukcji stalowo - betonowych Część 1-2: Reguły ogólne. Projektowanie z uwagi na warunki pożarowe.

PN-EN 1990 (2004). Eurokod Podstawy projektowania konstrukcji.

PN-EN 1993-1-1 (2006). Eurokod 3: Projektowanie konstrukcji stalowych Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków.

Materiały seminarium (2008). Projektowanie konstrukcji stalowych zespolonych, z uwzględnieniem warunków pożarowych. *Instytut Konstrukcji Budowlanych Politechniki Poznańskiej*. Poznań, 2008.

Design of steel framed buildings without applied fire protection. Steel Construction Institute. Publication No 186 (1999).

EVALUATION OF STRUCTURAL CAPACITY UNDER FIRE CONDITIONS OF STEEL-CONCRETE COMPOSITE MEMBERS ACCORDING TO PN-EN 1994-1-2:2008

Abstract: This paper presents the structural capacity evaluation of steel-concrete composite structures under fire conditions based on Eurocode 4 part 2. Three different methods of analysis of individual elements, parts of the structures or global structure are described. The innovative design solution for beams and columns was suggested. Applying this solution the whole building can achieve one hour fire rating without any additional protection.

WARUNKI STANU GRANICZNEGO DLA OŚRODKÓW ROZDROBNIONYCH

Katarzyna DOŁŻYK*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: W latach 60-tych ubiegłego wieku zaproponowano wiele warunków stanu granicznego dla ośrodków rozdrobnionych. Większość warunków uwzględnia wpływ pośredniego naprężenia głównego na wytrzymałość i przyjmuje liniową zależność wytrzymałości od wartości średniego ciśnienia. Przyjmując, że wytrzymałość ośrodka rozdrobnionego nie zależy od pośredniego naprężenia głównego, wytrzymałość ośrodka rozdrobnionego może być określona warunkiem Coulomba-Mohra o dwóch parametrach: kohezji c i kącie tarcia wewnętrznego Φ . Ze względu na swoją prostotę warunek Coulomba-Mohra jest najczęściej wykorzystywany w praktyce inżynierskiej.

Słowa kluczowe: ośrodki rozdrobnione, warunki stanu granicznego.

1. Wprowadzenie

W ośrodkach rozdrobnionych po osiągnięciu stanu granicznego mogą wystąpić przyrosty odkształceń bez przyrostu naprężeń. Funkcję stanu naprężenia, przy którym następuje wyczerpanie nośności ośrodka rozdrobnionego nazywa się warunkiem stanu granicznego. Warunek stanu granicznego dla ośrodków rozdrobnionych, trójfazowych musi być wyrażony w naprężeniach efektywnych, a nie całkowitych. W ośrodkach rozdrobnionych odkształcenia nieodwracalne (plastyczne) pojawiają się na znacznie niższych poziomach naprężeń niż poziom naprężeń granicznych. W wielu modelach ośrodka rozdrobnionego utożsamia się jednak warunek plastyczności i warunek stanu granicznego (Gryczmański, 1995). W latach 60 i 70-tych dwudziestego wieku, gdy rozwijano teorię plastyczności i teorię stanów granicznych ośrodków rozdrobnionych, sformułowano wiele warunków stanu granicznego, aby jak najbardziej precyzyjnie opisać właściwości ośrodka oraz wykorzystać do rozwiązania podstawowych zagadnień mechaniki gruntów i fundamentowania (Drucker i Prager, 1952; Houlsby, 1986; Izicki i Mróz, 1975; Lade, 1977; Lade i Duncan, 1975; Matsuoka i Nakai, 1974; Viladkar i in., 1995). Ze względu na swoją prostotę najczęściej używanym w geotechnice warunkiem jest warunek Coulomba-Mohra sformułowany w 1776 roku (Izicki i Mróz, 1975).

Aparat trójosiowego ściskania umożliwia pomiar ciśnienia cieczy w porach gruntu. Jednak ze względu

na swoją konstrukcję umożliwia on badania tylko w warunkach równości dwóch naprężeń głównych. Zatem możliwe są badania tylko przy szczególnych ścieżkach naprężenia. W warunkach trójosiowego ściskania naprężenia promieniowe i obwodowe w próbce są równe ciśnieniu cieczy w komorze aparatu, a także są mniejsze od naprężeń pionowych wywołanych obciążeniem pionowym, zaś w warunkach trójosiowego rozciągania naprężenia pionowe są mniejsze od ciśnienia cieczy w komorze aparatu. Warunki płaskiego stanu odkształcenia, często spotykane w praktyce inżynierskiej, modelowane są w aparatach dwuosowego ściskania (Wanatowski i Chu, 2008).

Dla ośrodków izotropowych warunek stanu granicznego może być wyrażony w naprężeniach głównych lub w niezmiennikach. Zgodnie z tradycją, jako dodatnie przyjmuje się naprężenia ściskające i maksymalne wartości naprężeń głównych oznaczają się jako σ_1 , minimalne jako σ_3 , a pośrednie σ_2 . W pracy opisano najbardziej popularne warunki stanu granicznego. Kąt tarcia wewnętrznego jest funkcją stanu naprężenia i tylko dla warunku Coulomba-Mohra jest parametrem materiałowym. Opisując stany graniczne innymi warunkami, tradycyjnie zdefiniowany kąt tarcia wewnętrznego w stanach płaskiego odkształcenia jest większy niż w stanach osiowej symetrii. W pracy skupiono uwagę na gruntach sypkich, dla których $c = 0$. Przyjęto, że ciśnienie w porach $u = 0$, zatem naprężenia całkowite są równe naprężeniom efektywnym.

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: k.dolzyk@pb.edu.pl

2. Tensor naprężenia i niezmienniki

Każdy symetryczny tensor naprężenia może być zapisany jako suma części kulistej i dewiatorowej:

$$\sigma_{ij} = p\delta_{ij} + s_{ij} \quad (1)$$

gdzie

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (2)$$

jest średnim ciśnieniem hydrostatycznym, zaś

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - p\delta_{ij} \quad (3)$$

jest dewiatorem naprężenia, natomiast deltę Kroneckera oznaczono symbolem δ_{ij} .

Podstawowe niezmienniki tensora naprężenia to:

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 3p \quad (4a)$$

$$I_2 = \frac{1}{2}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) \quad (4b)$$

$$I_3 = \frac{1}{3}(\sigma_1^3 + \sigma_2^3 + \sigma_3^3) \quad (4c)$$

zaś dewiatora naprężenia:

$$J_1 = 0 \quad (5a)$$

$$J_2 = \frac{1}{2}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - \frac{1}{6}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2 \quad (5b)$$

$$J_3 = \frac{1}{3}(\sigma_1^3 + \sigma_2^3 + \sigma_3^3) - \rho(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) + 2p^3 \quad (5c)$$

Kąt Lodego natomiast wyrażony jest za pomocą równania:

$$\theta = \frac{1}{3} \arcsin \left\{ -\frac{3\sqrt{3}J_3}{2J_2^{3/2}} \right\} = \frac{1}{3} \arcsin \left\{ -\frac{27}{2} \frac{J_3}{q^3} \right\} \quad (6)$$

w którym

$$q = \sqrt{3J_2} \quad (7)$$

jest także niezmiennikiem.

W przestrzeni naprężeń głównych niezmienniki q , p , θ mają prostą interpretację geometryczną (Dołżyk, 2009). Do opisu stanu naprężenia często używa się parametru b :

$$b = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} \quad (8)$$

Dla trójosiowego ściskania (*triaxial compression*, TXC) $\theta = \pi/6$ i $b = 0$, dla trójosiowego rozciągania (*triaxial extension*, TXE) $\theta = -\pi/6$ i $b = 1$, zaś w warunkach płaskiego stanu odkształcenia $b \approx 0,25-0,35$ (Wanatowski i Chu, 2008). W pracy przyjęto $b \approx 0,27$ oraz $\theta = 15^\circ$.

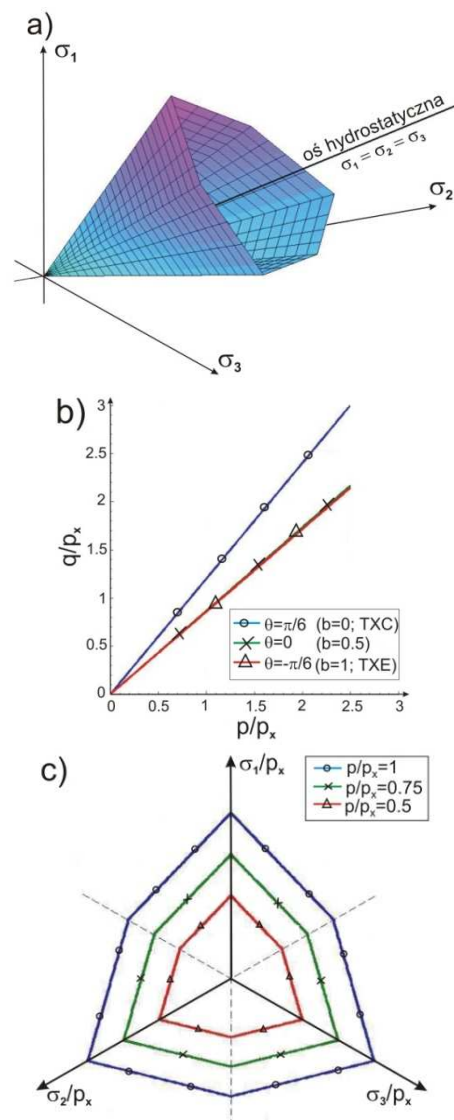
3. Warunki stanu granicznego

3.1. Warunek Coulomba-Mohra

Warunek Coulomba-Mohra dla gruntów sypkich ma postać

$$\sigma_1 - \sigma_3 - (\sigma_1 + \sigma_3) \sin \phi = 2c \cos \phi \quad (9)$$

Zakłada, że naprężenie pośrednie nie wpływa na osiągnięcie stanu granicznego. W przestrzeni naprężeń głównych jest to ostrosłup o potrójnej symetrii (rys. 1a). Dla gruntów sypkich ($c = 0$) wierzchołek ostrosłupa leży w początku układu współrzędnych. Na rysunku 1b pokazano przekroje płaszczyzną $\theta = \text{const}$, zaś na rysunku 1c przekroje płaszczyzną $p/p_x = 0,5; 0,75; 1,0$ dla $\Phi = 30^\circ$. Jako wartość ciśnienia odniesienia przyjęto $p_x = 100$ kPa, to znaczy wartość równą ciśnieniu atmosferycznemu.



Rys. 1. Warunek graniczny Coulomba-Mohra: a) w przestrzeni naprężeń głównych, b) w płaszczyźnie q - p , c) w płaszczyźnie oktaedrycznej

3.2. Warunek Druckera-Pragera

W 1952 roku Drucker i Prager (1952) zaproponowali prosty warunek stanu granicznego w postaci stożka opisanego na ostrosłupie Coulomba-Mohra lub wpisanego w ostrosłup Coulomba-Mohra. Warunek Druckera-Pragera ma postać:

$$\sqrt{J_2} - \kappa I_1 = K \quad (10)$$

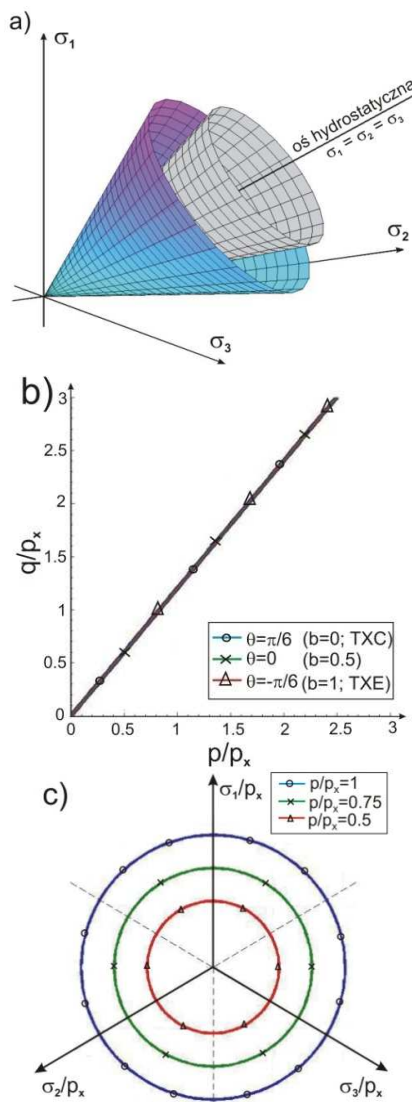
gdzie:

$$\kappa = \frac{2 \sin \phi}{\sqrt{3(3 - \sin \phi)}}, \quad K = \frac{6c \cos \phi}{\sqrt{3(3 - \sin \phi)}} \quad (11a)$$

dla stożka opisanego na ostrosłupie Coulomba-Mohra, zaś

$$\kappa = \frac{2 \sin \Phi}{\sqrt{3(3 + \sin \Phi)}}, \quad K = \frac{6c \cos \Phi}{\sqrt{3(3 + \sin \Phi)}} \quad (11b)$$

dla stożka wpisanego w ostrosłup Coulomba-Mohra (rys. 2a).



Rys. 2. Warunek graniczny Druckera-Pragera: a) w przestrzeni naprężeń głównych, b) w płaszczyźnie q-p, c) w płaszczyźnie oktaedrycznej

Przekrój płaszczyzną $\theta = \text{const}$ jest prostą w płaszczyźnie q-p (rys. 2b), zaś w płaszczyźnie oktaedrycznej są to okręgi o promieniu zależnym od c, Φ , p (rys. 2c).

3.3. Warunek Argyrisa

Argyris w 1973 roku zaproponował warunek stanu granicznego w postaci (Zienkiewicz i Pande, 1977):

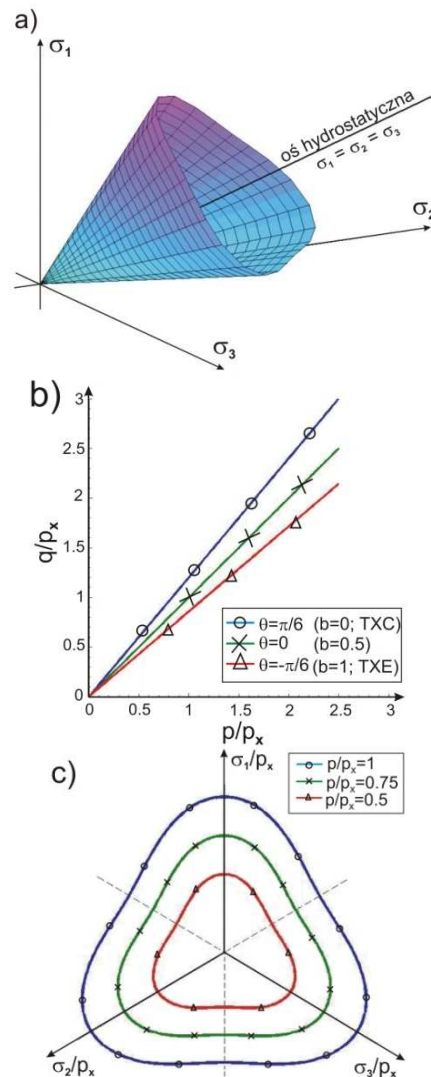
$$\sqrt{J_2} - \kappa g(\theta) I_1 = 0 \quad (12)$$

gdzie:

$$g(\theta) = \frac{2m}{(1+m) - (1-m)\sin 3\theta} \quad (13)$$

Parametr κ określa równanie (11a), zaś m określa stosunek pomiędzy promieniem powierzchni przy trójosiowym rozciąganiu i ściskaniu.

W przestrzeni naprężeń głównych jest to stożek nieobrotowy opisany na ostrosłupie Coulomba-Mohra (rys. 3).



Rys. 3. Warunek graniczny Argyrisa: a) w przestrzeni naprężeń głównych, b) w płaszczyźnie q-p, c) w płaszczyźnie oktaedrycznej

Przyjmując, że kąt tarcia przy trójosiowym ściskaniu jest równy kątowi tarcia przy trójosiowym rozciąganiu można napisać:

$$m = \frac{3 - \sin \Phi}{3 + \sin \Phi} \quad (14)$$

zaś

$$g(\theta) = \frac{6 - 2 \sin \phi}{6 - 2 \sin \phi \sin 3\theta} \quad (15)$$

Przekrój płaszczyzną $\theta = \text{const}$ tworzą proste w płaszczyźnie q - p o różnym nachyleniu zależnym od θ (rys. 3b), zaś w płaszczyźnie oktaedrycznej jest krzywoliniową figurą o potrójnej symetrii (rys. 3c).

3.4. Warunek Matsuoka-Nakai

Matsuoka i Nakai (1974) podali warunek stanu granicznego dla ośrodków sypkich w postaci:

$$\frac{I_1 I_2}{I_3} - \kappa = 0 \quad (16)$$

gdzie:

$$\kappa = 9 + 8 \tan \phi \quad (17)$$

W przestrzeni naprężeń głównych jest to stożek nieobrotowy o nieco innym kształcie niż stożek określony z warunku Argyrisa (rys. 4a). Graficzną interpretację warunku w przestrzeni naprężeń głównych, w płaszczyźnie q - p i płaszczyźnie oktaedrycznej pokazano na rysunku 4.

3.5. Warunek Ladego

Lade i Duncan (1975) oraz Lade (1977) zaproponowali warunek stanu granicznego, w którym uwzględniono fakt zależności stanu granicznego od wartości ciśnienia hydrostatycznego p (Yang i in., 2006).

Warunek Ladego-Duncana ma postać:

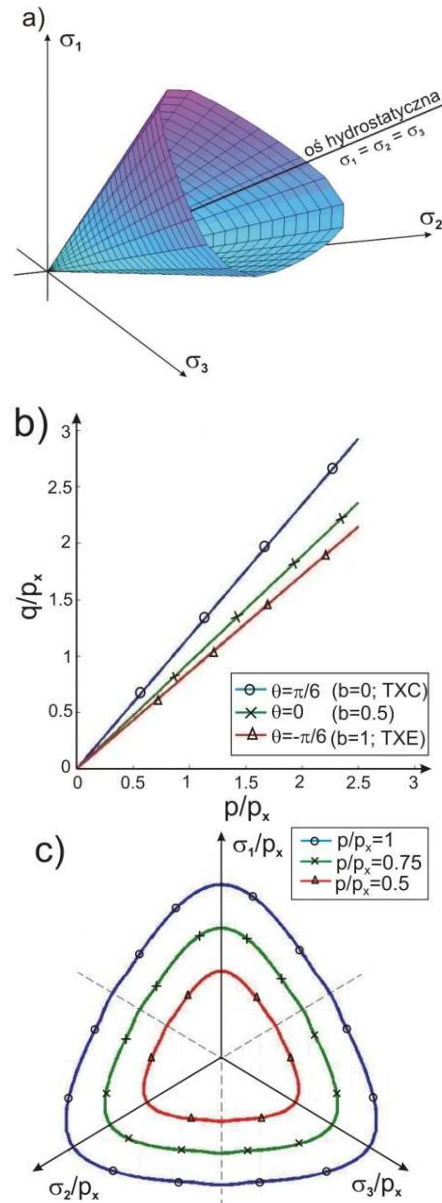
$$I_1^3 - \kappa I_3 = 0 \quad (18)$$

w którym parametr κ jest określony poniższym wzorem

$$\kappa = \frac{(3 - \sin \Phi)^3}{(1 + \sin \Phi)(1 - \sin \Phi)^2} \quad (19)$$

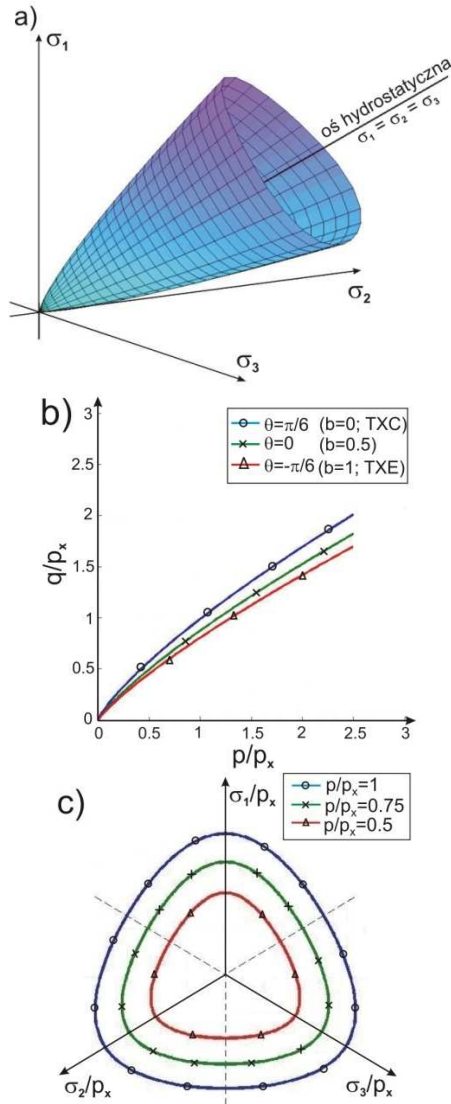
W 1977 roku Lade zaproponował warunek stanu granicznego zależny od dwóch parametrów. Warunek Ladego (1977) ma postać:

$$\left(\frac{I_1^3}{I_3} - 27 \left(\frac{I_1}{p_a} \right)^m \right) = \pi \quad (20)$$



Rys. 4. Warunek Matsuoki-Nakai: a) w przestrzeni naprężeń głównych, b) w płaszczyźnie q - p , c) w płaszczyźnie oktaedrycznej

Dwa parametry m i η określają kształt i wielkość warunku stanu granicznego zaś $p_a = 100$ kPa jest ciśnieniem atmosferycznym. Na rysunku 5 pokazano kształt warunku w przestrzeni naprężeń głównych (rys. 5a), w płaszczyźnie q-p (rys. 5b) oraz w płaszczyźnie oktaedrycznej (rys. 5c).



Rys. 5. Warunek graniczny Ladego: a) w przestrzeni naprężeń głównych, b) w płaszczyźnie q-p, c) w płaszczyźnie oktaedrycznej

W warunku Ladego-Duncana kąt Φ nie jest parametrem wytrzymałościowym, zatem warunek może być stosowany w obliczeniach komputerowych, a nie jest przydatny w obliczeniach inżynierskich.

4. Płaskie stany odkształcenia

Płaskie stany odkształcenia, tak często występujące w inżynierskiej praktyce, są szczególnie interesujące. Tradycyjnie wartość mobilizowaną kąta tarcia wewnętrznego definiuje równanie:

$$\sin \Phi_m = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_1 + \sigma_3} \quad (21)$$

Definicja ta jest logiczna dla warunków prostoliniowych w płaszczyźnie q-p, dla warunków krzywoliniowych w płaszczyźnie q-p mobilizowana wartość kąta tarcia wewnętrznego Φ_m jest funkcją nie tylko kąta θ , ale również wartości naprężenia hydrostatycznego p .

Równanie (21) może być zapisane za pomocą niezmienników q , p , θ w postaci:

$$\sin \Phi_m = \frac{\sqrt{3qc} \cos \theta}{3p + q \sin \theta} \quad (22)$$

W pracy, wykorzystując warunek Argyrisa, pokazano różnice mobilizowanej wartości kąta tarcia wewnętrznego, Φ_m , w stanach płaskiego odkształcenia i stanach osiowej symetrii (trójosiowego ściskania lub trójosiowego rozciągania).

Wartość mobilizowaną kąta tarcia wewnętrznego określoną w warunkach trójosiowego ściskania oznacza się przez Φ , zaś w warunkach płaskiego stanu odkształcenia – jako Φ_{PS} .

W warunkach płaskiego stanu odkształcenia wartość pośredniego naprężenia (σ_2) nie jest stała (Wanatowski i Chu, 2008) podczas deformacji. Parametr (b) opisujący tę zależność waha się w granicach 0,25-0,30, a więc kąt θ zmienia się w granicach 11-17°. Do dalszych obliczeń przyjęto, że w płaskim stanie odkształcenia $\theta = 15^\circ$.

Warunek Argyrisa może być zapisany w postaci:

$$\frac{q}{p} = \frac{6 \sin \Phi}{3 - \sin \Phi \sin 3\theta} \quad (23)$$

Dla płaskiego stanu odkształcenia ($\theta = 15^\circ$)

$$\frac{q}{p} = \frac{6 \sin \Phi}{3 - \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \Phi} \quad (24)$$

zatem przekształcając równanie (22) otrzymano

$$\sin \Phi_{PS} = \frac{\sqrt{3 \frac{q}{p} \sin \Phi}}{3 + \frac{q}{p} \sin \theta} \quad (25)$$

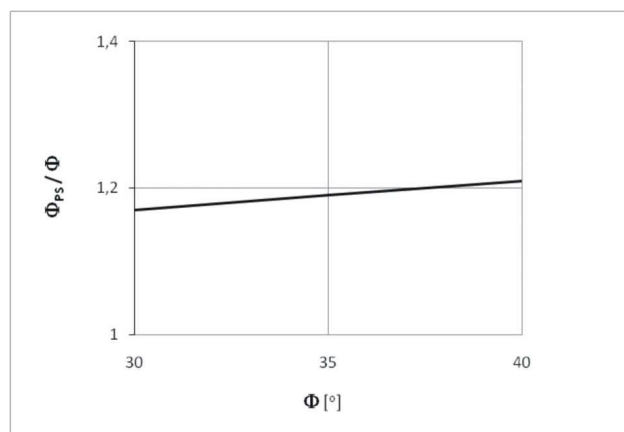
a następnie

$$\sin \Phi_{PS} = \frac{2\sqrt{3 \sin \Phi \cos \theta}}{(3 - \sin \Phi \sin 3\theta) + 2 \sin \Phi \sin \theta} \quad (26)$$

Ostatecznie w wyniku kolejnych przekształceń otrzymano:

$$\Phi_{PS} = \arcsin \left\{ \frac{2\sqrt{3 \sin \Phi \cos \theta}}{(3 - \sin \Phi \sin 3\theta) + 2 \sin \Phi \sin \theta} \right\} \quad (27)$$

Na rysunku 6 pokazano zależność $\Phi_{ps} - \Phi$ dla $30^\circ \leq \Phi \leq 40^\circ$ przyjmując $\theta = 15^\circ$.



Rys. 6. Zależność $\Phi_{ps} - \Phi$

Przy zastosowaniu warunku Argyrisa wartość kąta tarcia wewnętrznego w płaskim stanie odkształcenia jest większa o 17-21% od wartości otrzymanych w warunkach osiowej symetrii. W obliczeniach nośności ław fundamentowych na piaskach proponuje się zwiększenie wartości kąta tarcia wewnętrznego wyznaczanego w aparacie trójosiowego ściskania o 10% (Bowles, 1996).

Przy innych warunkach otrzyma się nieco inne różnice, których nie analizowano w pracy. Przyjmując warunek Coulomba-Mohra, kąty tarcia w stanach płaskiego odkształcenia i trójosiowego ściskania są sobie równe.

5. Podsumowanie i wnioski

Najprostszym warunkiem stanu granicznego ośrodków rozdrobnionych jest warunek Coulomba-Mohra, ale jego przyjęcie nie uwzględnia faktu, że większość gruntów wykazuje nieco większe wartości kątów tarcia wewnętrznego w warunkach płaskiego stanu odkształcenia, niż w warunkach osiowej symetrii.

Bardziej skomplikowane warunki wymagają bardziej pracochłonnych badań laboratoryjnych prowadzonych przy różnych ścieżkach obciążenia. W konwencjonalnych aparatach trójosiowego ściskania, gdy próbki mają kształt walca i naprężenia promieniowe są równe naprężeniom obwodowym, nie jest możliwe prawidłowe określenie kształtu powierzchni stanu granicznego. W obliczeniach inżynierskich można wprowadzać korektę wartości kąta tarcia wewnętrznego dla stanów płaskiego odkształcenia przy wartościach kąta otrzymanych z badań trójosiowego ściskania. Taka praktyka jest ogólnie przyjęta w obliczeniach inżynierskich.

Literatura

- Bowles J.F. (1996). *Foundation Analysis and Design*, McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Dołżyk K. (2009). Model stanów efektywnych plastycznego płynięcia ośrodków rozdrobnionych. Rozprawa doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok.
- Drucker D.C., Prager W. (1952). Soil mechanics and plastic analysis on limit design. *Q. J. Appl. Math.*, Vol. 10, No. 2, 157-165.
- Gryczmański M. (1995). *Wprowadzenie Do Opisu Sprężysto-Plastycznych Modeli Gruntów*. Wydawnictwo IPPT PAN, Warszawa.
- Houlsby G.T. (1986). A general failure criterion for frictional cohesive materials. *Soils and Foundations*, Vol. 26, No. 2, 97-101.
- Izbicki R., Mróz Z. (1975). Metody Nośności Granicznej W Mechanice Gruntów I Skał. *Polska Akademia Nauk. Instytut Państwowych Problemów techniki*. Warszawa-Poznań.
- Lade P.V. (1977). Elasto-plastic stress-strain theory for cohesionless soil with curved yield surface. *J. Geotech. Engineering Div.*, ASCE, Vol. 101 (GT 10), 1037-1053.
- Lade P.V. and Duncan J.M. (1975). Elasto-plastic stress-strain theory for cohesionless soil. *Int. J. Solids Structure*, Vol. 13, No. 11, 1037-1053.
- Matsuoka H., Nakai T. (1974). Stress deformation and strength characteristics of soil under three different principal stresses. *Proceedings of ISCE*, No. 232, 59-74.
- Viladkar M.N., Noorzaei J. and Goodbole P.N. (1995). Convenient forms of yield criteria in elasto-plastic analysis of geological materials. *Computers & structures*, Vol. 24, No. 2, 327-337.
- Wanatowski D. and Chu J. (2008). Effect of specimen preparation method on the stress-strain behavior of sand in plane-strain compression tests. *Geotechnical Testing Journal*, Vol. 31, No. 4, 308-320.
- Yang X.Q., Fung W.H. and Cheng Y.M. (2006). A note on the Lade-Duncan failure criterion. *Geomechanics and Geoengeering: An International Journal*, Vol. 1, No. 4, 299-304.
- Zienkiewicz O.C., Pande G.N. (1977). *Some Useful Forms of Isotropic Yield Surfaces for Soil and Rock Mechanics*. W: *Finite Elements in Geomechanics*, Wiley-Interscience, London 1997, 179-190.

FAILURE CRITERIA FOR GEOMATERIALS

Abstract: Many failure criteria were proposed for geomaterials in the sixties of the 20th century. In most of them the influence of middle main stress is neglected and linear influence of hydrostatic pressure on failure is assumed. The most popular and simplest is the Mohr-Coulomb criterion of failure with two material failure parameters: angle of friction Φ and cohesion c . The Mohr-Coulomb criterion is most often used in engineering practice.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach Pracy Statutowej nr S/WBiŚ/5/10

WSPÓLNE ODDZIAŁYWANIE DODATKU POPIOŁU LOTNEGO I DOMIESZKI NAPOWIETRZAJĄCEJ NA KINETYKĘ HYDRATACJI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

Valeriy EZERSKIY, Małgorzata LELUSZ*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki eksperymentu laboratoryjnego wpływu ilości popiołu lotnego i domieszki napowietrzającej, współczynnika wodno-cementowego oraz czasu dojrzewania na wytrzymałość na ściskanie (odpowiedź Y) próbek zaprawy cementowej. W eksperymencie rozpatrywano następujący zakres zmienności czynników: czynnik X_1 (PI/C) – od 0 do 0,33; czynnik X_2 (d/C) – od 0 do 0,003; X_3 (W/C) – od 0,5 do 0,6; czynnik X_4 (czas dojrzewania) – od 28 do 180 dni. Na podstawie wyników opracowano model matematyczny zależności $Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ oraz przeanalizowano charakter i stopień wpływu poszczególnych czynników. Przestrzeń czynnikową zbadano na występowanie ekstremum. Ustalono, że maksymalne wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskuje się przy następujących wartościach czynników: $X_1 = +1$; $X_2 = -1$; $X_3 = -0,1$; $X_4 = 0,9$, tj. przy ilości popiołu $PI/C = 0,33$; bez domieszki napowietrzającej; dla $W/C = 0,54$ z oraz po 169 dniach dojrzewania

Słowa kluczowe: kompozyty cementowe, popiół lotny, domieszka napowietrzająca, wytrzymałość na ściskanie, kinetyka narastania wytrzymałości.

1. Wstęp

Jedynym skutecznym sposobem zapewnienia wysokiej odporności betonu na destrukcyjne działanie mrozu jest jego napowietrzanie. Normy stosowane w krajach europejskich o zbliżonym do Polski klimacie podają wymagania dotyczące napowietrzania betonu w klasach ekspozycji XF1–XF4. Normy te nakazują uzyskanie minimalnej zawartości powietrza w mieszance betonowej na poziomie od 2,5% do 5% w zależności od kraju, klasach ekspozycji i przeznaczenia betonu.

Celowo wprowadzone do mieszanki betonowej pęcherzyki powietrza o średnicy 10-300 μm kompensują naprężenia powstające wskutek przyrostu objętości wody w wyniku zamrażania. Czynniki materiałowe, które wpływają na jakość napowietrzania, to rodzaj i ilość środka napowietrzającego, konsystencja mieszanki i wskaźnik W/C , ilość i rodzaj cementu, dodatki mineralne, kruszywo, woda zarobowa oraz inne domieszki chemiczne (Glinicki, 2004 i 2005; Lelusz i Ezerskiy, 2010a; Rusin, 2002).

Stosowanie drobnoziarnistych dodatków mineralnych oraz innych domieszek chemicznych znacząco wpływa na rozmieszczenie, wymiary i ilość pęcherzyków powietrza w napowietrzonym betonie (Rusin, 2002; Fagerlund,

1997; Glinicki, 2004). Zalecany poziom napowietrzenia mieszanki betonowej może być zaburzony przez popiół lotny (Bastian, 1980; Fagerlund, 1997; Łaźniewska, 2006; Rusin, 2002). W przypadku mieszanek betonów zwykłych bez stosowania superplastyfikatorów napowietrzanie powoduje obniżenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej mieszanki, co w konsekwencji wpływa na upłynnienie mieszanki betonowej powodując poprawę jej urabialności. Taki wpływ domieszek umożliwia częściową redukcję spadku wytrzymałości spowodowanego napowietrzaniem poprzez obniżenie W/C (Gołaszewski i Szwabowski, 2004).

Stosowanie popiołu lotnego jako dodatku do kompozytów cementowych umożliwia ograniczenie zużycia coraz bardziej deficytowego klinkieru cementowego oraz pozwala uzyskać tworzywo cementowe o podwyższonych właściwościach (Neville, 2000; Giergiczny, 2006). Używając popiołu lotnego jako jednego ze składników betonu należy liczyć się z możliwością wystąpienia niepożądanych skutków, takich jak zwiększenie wodożądności mieszanki czy zmniejszenie skuteczności działania domieszek chemicznych (Bastian, 1980; Łukowski, 2003).

Istnieje zatem konieczność uściślenia danych o współzależności składników kompozytów cemento-

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: m.lelusz@pb.edu.pl

wych, takich jak popiół lotny, domieszka napowietrzająca oraz woda na narastanie wytrzymałości próbek w czasie (Lelusz i Ezerskiy, 2010 a i b). Spowolnienie procesu hydratacji kompozytów cementowych zawierających popiół lotny, a także możliwe przyspieszenia tego procesu przy napowietrzaniu mieszanki betonowej wymaga przeprowadzenia specjalistycznych badań laboratoryjnych nad kinetyką twardnienia napowietrzonych kompozytów cementowych zawierających popiół lotny.

Celem opisanych w artykule badań było wykrycie prawidłowości przebiegu w czasie procesu hydratacji napowietrzanej zaprawy cementowej z dodatkiem popiołu lotnego oraz ocena charakteru i stopnia wpływu wybranych czterech czynników: ilości dodatku popiołu lotnego, ilości domieszki napowietrzającej, współczynnika wodno-cementowego oraz czasu dojrzewania na wytrzymałość na ściskanie próbek zaprawy cementowej wraz z opracowaniem modelu matematycznego wyżej wymienionej zależności.

2. Sformułowanie problemu i wybór planu eksperymentu badawczego

Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych f_c , MPa (odpowiedź Y), zgodnie z przyjętym celem, zdecydowano się zbadać w zależności od: ilości dodatku popiołu lotnego PI/C (czynnik X_1), ilości domieszki napowietrzającej d/C (czynnik X_2), współczynnika wodno-cementowego W/C (czynnik X_3) oraz czasu dojrzewania próbek τ (czynnik X_4).

Przy przeprowadzeniu badania zastosowano metody statystyczne planowania eksperymentu. Zgodnie z tymi metodami został uzasadniony wybór zakresów zmienności oraz poziomów czynników. Każdy z czynników rozpatrywano na trzech poziomach. Zakresy zmienności oraz poziomy czynników podano w tablicy 1.

W planach eksperymentów zamiast naturalnych wartości czynników ilościowych stosuje się wartości unormowane, przejście do których od wartości naturalnych wykonuje się według zależności (1):

$$X_i = \frac{\tilde{X}_i - \frac{\tilde{X}_{i\max} + \tilde{X}_{i\min}}{2}}{\frac{\tilde{X}_{i\max} - \tilde{X}_{i\min}}{2}} \quad (1)$$

gdzie: $\tilde{X}_i$, $\tilde{X}_{i\max}$, $\tilde{X}_{i\min}$ są to odpowiednio bieżące, maksymalne i minimalne wartości naturalne i -tego czynnika.

Unormowując wartości czynników zwrócono uwagę, że jeden z nich, a mianowicie czynnik czwarty (X_4) zmieniał się nierównomiernie. W związku z tym, unormowaną wartość tego czynnika określono z poniższej zależności (2), która pozwoliła wykonać linearyzację tego czynnika:

$$X_4 = -0,000033(\tilde{X}_4)^2 + 0,02\tilde{X}_4 - 15348 \quad (2)$$

Wartościom czynnika $\tilde{X}_4 = 28, 90$ i 180 odpowiadały wartości czynnika $X_4 = -1, 0, +1$.

Do opisu przestrzeni czynnikowej $Y_i = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ został wybrany wielomian drugiego stopnia (3), którego współczynniki należało obliczyć za pomocą metody najmniejszych kwadratów.

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 \\ & + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 \\ & + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie: X_1, X_2, X_3, X_4 są czynnikami zmiennymi (zgodnie z tab. 1), a $a_1, a_2, \dots, a_{44}$ są natomiast współczynnikami równania regresji.

Przy wyborze planu eksperymentu uwzględniono konieczność uzyskania adekwatnego opisu matematycznego rozpatrywanej funkcji celu i możliwość skrócenia ilości prób. Wybrany został plan kompozycyjny symetryczny trójpoziomowy dla czterech zmiennych (Korzyński, 2006) zawierający $N = 24$ próby (tab. 2). W każdej próbie przewidziano powtarne pomiary na 6 próbkach. Liczba powtórzeń została uzasadniona na podstawie wstępnych badań. Ilość pomiarów w eksperymencie przy sześciokrotnych powtórzeniach każdej próby wynosiła 144. Realizując plan eksperymentu uwzględniano zasady randomizacji kolejności badania próbek.

Tab. 1. Zakresy zmienności rozpatrywanych czynników X_1, X_2, X_3, X_4

Czynniki zmienne	Jednostka miary	Poziom zmienności		
		-1	0	+1
Ilość popiołu lotnego (PI/C), X_1	-	0	0,165	0,33
Ilość domieszki napowietrzającej (d/C), X_2	-	0	0,0015	0,0030
Współczynnik wodno-cementowy (W/C), X_3	-	0,5	0,55	0,6
Czas dojrzewania (τ), X_4	dni	28	90	180

Tab. 2. Plan oraz wyniki eksperymentu do określenia wytrzymałości na ściskanie $\bar{Y}_i$ (f_c [MPa]) zapraw cementowych w zależności od czynników X_1, X_2, X_3, X_4

Nr serii	X_1	X_2	X_3	X_4	$\bar{Y}_i$	S_i^2
1	-1	-1	-1	-1	39,2	6,9
2	+1	-1	-1	-1	40,8	4,9
3	-1	+1	-1	-1	27,4	3,7
4	+1	+1	-1	-1	36,2	4,8
5	-1	-1	+1	-1	34,8	7,1
...	...	...	...	...	...	...
22	0	0	+1	0	39,2	6,8
23	0	0	0	-1	38,1	3,9
24	0	0	0	+1	48,2	5,7

3. Metoda prowadzenia badania

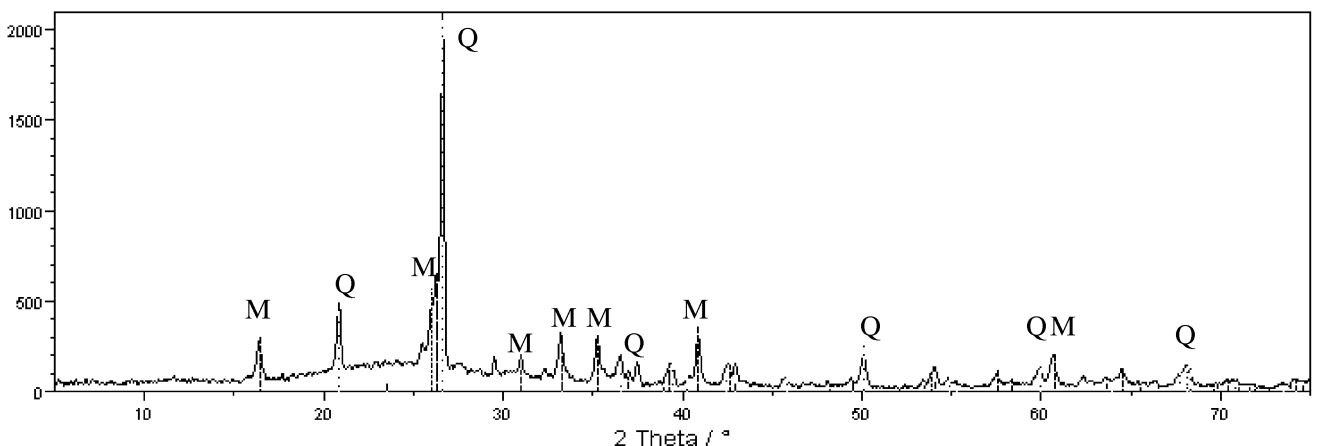
Eksperyment laboratoryjny został przeprowadzony na próbkach stwardniałych zapraw cementowych o składzie zgodnym z planem eksperymentu (tab. 2). We wszystkich składach zapraw ilość cementu była stała i wynosiła 450 kg/m³. W eksperymencie stosowano cement portlandzki CEM I 42,5N-HSR/NA. Wybór rodzaju cementu został uzasadniony w badaniach wstępnych (Lelusz i Ezerskiy, 2010). Skład fazowy klinkieru cementowego był następujący: C₃S (56,6%), C₂S (18,3%), C₃A (1,5%) i C₄AF (16,4%). Cement wykazywał straty prażenia na poziomie 0,7%, części nierozpuszczalne stanowiły 0,3%, zawartość siarczanów (jako SO₃) to 2,0%, zawartość chlorków – 0,003%, zawartość alkaliów (jako Na₂O_{eq}) – 0,5%, zawartość Al₂O₃ – 4,1%.

Do wykonania próbek stosowano popiół lotny uzyskany w wyniku spalania węgla kamiennego w elektrociepłowni w ilości zgodnej z planem eksperymentu. Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogram popiołu lotnego zastosowanego do wykonania próbek.

Na podstawie dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (rys. 1) ustalono, że podstawowe fazy występujące w popiele to mullit i β -kwarc. Popiół zawierał dużo fazy szklistej, anhydryt oraz tlenek wapnia i nieznaczne ilości minerałów wtórnych – kalcytu i gipsu. Zawartość wolnego CaO wynosiła 0,25%. Straty prażenia monitorowane przez 25 dni były mniejsze niż 4,8%. Gęstość właściwa popiołu wynosiła 2,23 kg/dm³.

Do zapraw zastosowano bezchlorkową domieszkę napowietrzającą na bazie żywic naturalnych o gęstości 1,06 kg/dm³ i odczynie pH 12. Próbki wykonano z piaskiem rzeczny płukany o następującym składzie granulometrycznym: frakcja 0/0,125 – 1,4%; frakcja 0,125/0,25 – 11,3%; frakcja 0,25/0,5 – 43,0% frakcja 0,5/1 – 29,9%; frakcja 1/2 – 12,8% i frakcja 2/4 – 1,6%.

Próbki-beleczyki 40 × 40 × 160 mm zagęszczano na stoliku Vebe. Po rozformowaniu próbki umieszczano w wodzie, gdzie dojrzewały do momentu badania wytrzymałości zgodnie z planem eksperymentu (tab. 1, tab. 2). Badanie wytrzymałości na ściskanie próbek przeprowadzono zgodnie z procedurą podaną w PN-EN 196-1:2005.

Rys. 1. Dyfraktogram popiołu lotnego użytego do badania laboratoryjnego (M – mullit, Q – β -kwarc)

4. Wyniki badania i ich analiza

Przy wstępnej analizie uzyskanych wyników (tab. 2) ustalono, że istnieje rozrzut wartości w poszczególnych próbach, jak i przy powtórnych pomiarach. Na podstawie danych z powtórnych pomiarów obliczono wariancje dla każdej próby. Jednorodność rzędu wariancji poszczególnych prób $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_{24}^2$ sprawdzono za pomocą testu statystycznego Cochra. Test ten przewiduje porównanie wartości obliczeniowej kryterium Cochra G_{obl} z wartością krytyczną. Wartość obliczeniową G_{obl} określa się według wzoru (4):

$$G_{obl} = \frac{\max\{S_i^2\}}{\sum_{i=1}^{24} S_i^2} \quad (4)$$

Sprawdzenie jednorodności ocen wariancji powtórnych pomiarów wykazało, że przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ obliczeniowa wartość kryterium Cochra $G_{obl} = 0,1134$ okazała się mniejsza od wartości krytycznej $G_{kr}^{0,05;5;24} = 0,1493$ (Korzyński, 2006). Wynika z tego, że wariancje prób są jednorodne. W takim przypadku wariancję generalną eksperymentu obliczono jako średnią wartość z wariancji poszczególnych prób według wzoru (5). Ustalono, że przy liczbie stopni swobody $v = 120$ wyniosła ona 6,08. Wartość wariancji przyjęto jednakową w całym obszarze przestrzeni czynnikowej analizowanej funkcji celu.

$$S_0^2 = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \sum_{i=1}^{24} S_i^2 \quad (5)$$

Ocenę istotności współczynników równania regresji przeprowadzono za pomocą testu z wykorzystaniem kryterium t-Studenta (Korzyński, 2006). Przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$. Wariancje współczynników regresji $S_{a_i}^2$ obliczono według wzoru (6).

$$S_{a_i}^2 = c_{ii} \cdot S_0^2 \quad (6)$$

gdzie c_{ii} jest diagonalnym elementem macierzy kowariancyjnej.

Porównując obliczeniowe wartości t_i z wartością tabelaryczną $t_{\alpha f}$ wykonano sprawdzenie hipotezy o istotności statystycznej współczynników regresji a_i . Wartość obliczeniowa kryterium t_i wyznaczano według wzoru (7). Z prawdopodobieństwem $p = 1 - \alpha$. Hipotezę o nieistotności współczynników a_i odrzucano, jeśli $t_i > t_{\alpha f}$.

$$t_i = \frac{|a_i|}{\sqrt{S_{a_i}^2}} \quad (7)$$

Na podstawie wyników eksperymentu przy wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów opracowano model matematyczny (8), który po usunięciu współczynników nieistotnych (a_{23}, a_{34}) otrzymał postać:

$$Y = 46,74 + 4,96X_1 - 5,84X_2 - 2,31X_3 + 4,25X_4 + 2,27X_1X_2 + 0,98X_1X_3 + 0,88X_1X_4 - 1,38X_2X_4 + 0,61X_1^2 + 1,21X_2^2 - 6,39X_3^2 - 3,59X_4^2 \quad (8)$$

Adekwatność modelu sprawdzono za pomocą testu z wykorzystaniem kryterium Fishera F (Korzyński, 2006). Obliczeniową wartość tego kryterium określono za pomocą wzoru (9):

$$F_{obl} = \frac{m \cdot \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y}_i)^2}{S_0^2 \cdot (N - (k + 1))} \quad (9)$$

gdzie: $\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y}_i)^2$ jest sumą kwadratów odchyłeń wartości ($\hat{Y}_i$) obliczonych z modelu (8) oraz uzyskanych jako średnie ($\bar{Y}_i$) z pomiarów w eksperymencie; m jest liczbą powtórnych pomiarów w każdej próbie; N jest liczbą prób w eksperymencie; $k+1$ jest liczbą istotnych współczynników w modelu (8).

Obliczeniową wartość F_{obl} dla uzyskanego modelu porównano z tabelaryczną wartością krytyczną $F_{\alpha f1, f2}$, dla której:

$$f_1 = N - (k + 1) = 24 - 13 = 11;$$

$$f_2 = N(m - 1) = 24(6 - 1) = 120.$$

Sprawdzenie wykazało, że wartość obliczeniowa $F_{obl} = 1,6941$ jest mniejsza od odpowiedniej wartości krytycznej kryterium Fishera $F_{0,05;11;120} = 1,87$ (Korzyński, 2006). Potwierdza to, że model jest adekwatny i przydatny do dalszej analizy wpływu czynników.

5. Interpretacja wyników badania

Na podstawie uzyskanego równania regresji (8) oceniono charakter i stopień wpływu rozpatrywanych czynników. Okazało się, że największy i jednocześnie ujemny wpływ na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej wykazuje czynnik X_2 – ilość domieszki napowietrzającej. Wykryto, że przy zmianie X_2 od -1 (bez domieszki) do $+1$ ($d/C=0,0030$) wytrzymałość Y maleje o 21,7%. Jednak spadek ten jest nierównomierny: przy zmianie d/C od 0 do 0,0015 Y spada o 13,1%, natomiast przy zmianie d/C z 0,0015 do 0,0030 maleje o 8,6%. Wykryto również dodatni efekt wspólnego oddziaływania czynników X_1X_2 oraz ujemny efekt X_2X_4 . Oznacza to, że wpływ czynnika X_2 słabnie ze wzrostem czynnika X_1 , natomiast wpływ X_2 wzmacnia się ze wzrostem X_4 .

Na drugim miejscu pod względem stopnia wpływu na wartość Y lokuje się czynnik X_1 – ilość dodatku popiołu lotnego. Wykryto dodatni liniowy i niewielki dodatni kwadratowy efekt czynnika X_1 . Oznacza to, że ze wzrostem Pl/C wytrzymałość na ściskanie próbek Y wzrasta. Przy czym, przy wzroście Pl/C od 0 do 0,165 wytrzymałość wzrasta o 10,3%, zaś przy zmianie Pl/C od

0,165 do 0,33 wytrzymałość zwiększa się o 13,1%. Wykryto również trzy dodatnie efekty wspólnego oddziaływania czynników X_1X_2 , X_1X_3 oraz X_1X_4 . Wynika z tego, że czynnik X_1 wpływa tym mocniej, im większe wartości przyjmują czynniki X_2 i X_3 . W przypadku oddziaływania X_1X_4 występuje zjawisko synergizmu wpływu czynników X_1 i X_4 . Oznacza to, że jednocześnie zwiększanie czynników X_1 i X_4 spowoduje mocniejszy wzrost, niż gdy każdy z nich działałby osobno.

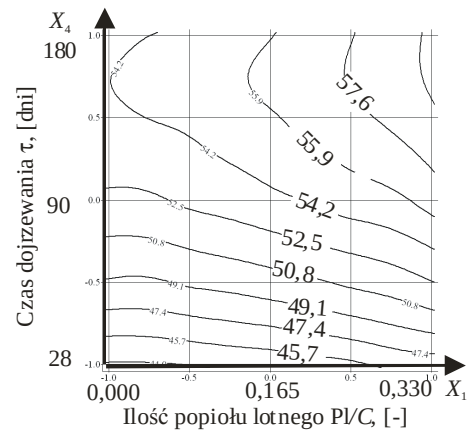
Na kolejnym miejscu znalazł się czynnik X_4 – czas dojrzewania. Wykryto dodatni liniowy i ujemny kwadratowy efekt czynnika X_4 . Oznacza to, że z wydłużeniem czasu dojrzewania wytrzymałość na ściskanie próbek Y wzrasta, jednak wzrost ten jest nierównomierny. Przy $\tau = 138$ dni wytrzymałość osiąga maksymalną wartość równą 48,0 MPa. Wydłużenie czasu dojrzewania z 28 do 138 dni powoduje wzrost wytrzymałości Y o 23,4%, natomiast dalsze dojrzewanie nie powoduje już istotnego wzrostu wytrzymałości. Efekt wspólnego oddziaływania X_1X_4 opisano wyżej. Efekt X_2X_4 oznacza, że wpływ X_4 słabnie ze wzrostem X_2 .

Najmniejszy wpływ na wytrzymałość Y wykazał czynnik X_3 – współczynnik wodno-cementowy. Wykryto, że wraz ze wzrostem wartości W/C wytrzymałość Y zmienia się bardzo nierównomiernie i zależność ma ekstremum przy $W/C = 0,54$. Przy zmianie W/C od 0,5 do 0,54 Y wzrasta o 10,8% natomiast przy zmianie od 0,54 do 0,60 Y spada o 20,9%. Przy $W/C = 0,54$ uzyskano najwyższą wytrzymałość wynoszącą 46,9 MPa. Wykryto również dodatni efekt wspólnego oddziaływania czynników X_1X_3 , który świadczy o tym, że wpływ czynnika X_3 słabnie ze wzrostem czynnika X_1 .

Przestrzeń czynnikową zbadano na występowanie ekstremum. Okazało się, że wytrzymałość na ściskanie próbek osiąga maksymalną wartość 60,1 MPa przy następujących warunkach: $X_1 = +1$; $X_2 = -1$; $X_3 = -0,1$; $X_4 = 0,9$, tj. przy ilości popiołu $PI/C=0,33$; bez domieszki napowietrzającej; o $W/C = 0,54$ z oraz po 169 dniach dojrzewania.

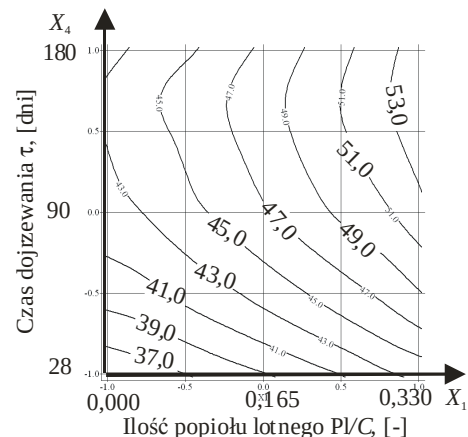
Graficzną interpretację wyników eksperymentu pokazano na rysunkach 2-4. Po wstępnej analizie wytrzymałość na ściskanie (Y) rozpatrywano w zależności od ilości popiołu lotnego (X_1) i czasu dojrzewania (X_4) próbek przy zmiennej ilości domieszki napowietrzającej i stałej wartości W/C . Wartość $W/C = 0,55$ została wybrana jako najbliższa wartości optymalnej.

Na rysunku 2, można zauważyć, że wraz ze wzrostem X_1 wytrzymałość rośnie. Przy zmianie X_1 od 0 do 33% wartość Y wzrasta o 8,3%. Inny charakter ma zależność wytrzymałości na ściskanie od czasu dojrzewania. Przy zmianie X_4 od -1 ($\tau = 28$ dni) do 0,784 ($\tau = 156$ dni) wartość Y wzrasta o 25,6% i osiąga 56,0 MPa. Dalszego wzrostu Y praktycznie nie wykazuje, to znaczy że po 156 dniu dojrzewania próbki zaprawy bez domieszki napowietrzającej nie wykazują już efektywnego wzrostu wytrzymałości.



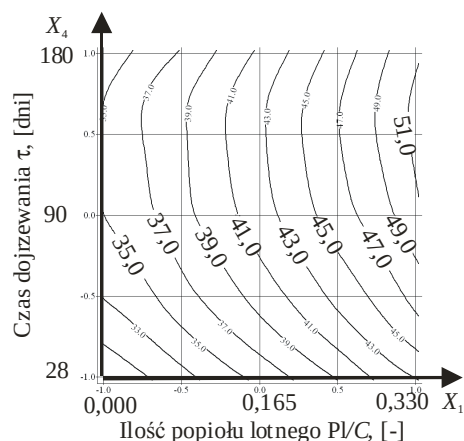
Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie Y (f_c , MPa) próbek nienapowietrzzonej zaprawy cementowej o $W/C = 0,55$ wykonanej z cementu o klasie wytrzymałości 42,5 od ilości popiołu lotnego X_1 i czasu dojrzewania X_4

Na rysunku 3, widać że charakter zależności wytrzymałości na ściskanie Y próbek od X_1 i X_4 zmienił się nieznacznie przy zastosowaniu domieszki napowietrzającej w ilości 0,15% masy cementu. Jedynie przemieściły się ekstrema lokalne tej zależności a średnia wytrzymałość zmalała o 13,1%. Wytrzymałość próbek po 138 dniach dojrzewania ($X_4 = 0,0592$) wyniosła 48,0 MPa.



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na ściskanie Y (f_c , MPa) próbek zaprawy cementowej o $W/C = 0,55$ wykonanej z cementu o klasie wytrzymałości 42,5 i z domieszką napowietrzającą w ilości 0,15% masy cementu od ilości popiołu lotnego X_1 i czasu dojrzewania X_4

Przy zastosowaniu domieszki napowietrzającej w ilości 0,30% masy cementu zależności wytrzymałości na ściskanie od X_1 i X_4 ma zbliżony charakter, co przedstawiony na rysunku 4. Przy zmianie X_1 od 0 do 33% masy cementu wytrzymałość na ściskanie rośnie o 44,2%. Natomiast czas efektywnego narastania wytrzymałości zmniejszył się do 121 dni. Zauważono również, że przy zwiększeniu domieszki napowietrzającej ma miejsce spadek wytrzymałości próbek o 21,7% w porównaniu z próbkami bez tej domieszki.



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na ściskanie Y (f_c , MPa) próbek zaprawy cementowej o $W/C = 0,55$ wykonanej z cementu o klasie wytrzymałości 42,5 i z domieszką napowietrzającą w ilości 0,3% masy cementu od ilości popiołu lotnego X_1 i czasu dojrzewania X_4

Podsumowując wyniki przeprowadzonego badania należy zaznaczyć, że dodawanie popiołu lotnego spowodowało podwyższenie wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej. Jednak przy wzroście ilości popiołu nie wykryto jego istotnego wpływu na czas efektywnego narastania wytrzymałości. Ponadto stwierdzono, że wraz z wprowadzeniem do zaprawy domieszki napowietrzającej wytrzymałość próbek istotnie spadła, natomiast efekt wpływu dodatku popiołu lotnego na wytrzymałość w tej sytuacji wzrósł nawet trzykrotnie. Stwierdzono także, że wprowadzenie domieszki napowietrzającej w istotny sposób skróciło czas efektywnego narastania wytrzymałości próbek.

6. Wnioski

Na podstawie wyników badania wytrzymałości na ściskanie próbek zaprawy cementowej od czterech czynników (ilości dodatku popiołu lotnego, ilości domieszki napowietrzającej, współczynnika wodno-cementowego oraz czasu dojrzewania) w założonych zakresach ich zmienności ustalono:

1. Największy i jednocześnie ujemny wpływ na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej wykazuje czynnik X_2 – ilość domieszki napowietrzającej. Przy zmianie d/C od 0 (bez domieszki) do 0,0030 wytrzymałość Y maleje o 22%.
2. Wraz ze wzrostem ilości popiołu lotnego Pl/C wytrzymałość na ściskanie próbek wzrasta. Przy czym, przy wzroście Pl/C od 0 do 0,33 wytrzymałość zwiększa się do 23%.
3. Z wydłużeniem czasu dojrzewania wytrzymałość na ściskanie próbek wzrasta, jednak wzrost ten jest nierównomierny. Po 138 dniach dojrzewania wytrzymałość osiągnęła maksymalną wartość równą 48,0 MPa. Wydłużenie czasu dojrzewania ponad 138 dni nie powoduje już istotnego wzrostu wytrzymałości.

4. Czynnik W/C w badanej przestrzeni czynnikowej zapewnia maksimum wytrzymałości na ściskanie przy jednakowej wartości równej 0,54.
5. Maksymalną wytrzymałość na ściskanie równą 60,1 MPa zbadanych próbek uzyskano w przypadku przy braku domieszki napowietrzającej i maksymalnej ilości popiołu lotnego (33% masy cementu) oraz $W/C = 0,54$ po 168 dniach dojrzewania. Ogólnie można stwierdzić, że dodawanie popiołu lotnego spowodowało podwyższenie wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej. Wzrost ilości popiołu nie spowodował istotnego wpływu na czas efektywnego narastania wytrzymałości. Po wprowadzeniu do zaprawy domieszki napowietrzającej wytrzymałość próbek istotnie spadła, jednak efekt wpływu dodatku popiołu lotnego na wytrzymałość wzrósł trzykrotnie. Wprowadzenie domieszki napowietrzającej w istotny sposób skróciło czas efektywnego narastania wytrzymałości próbek.

Literatura

- Bastian S. (1980). *Betony Konstrukcyjne Z Popiołem Lotnym*. Arkady, Warszawa.
- Fagerlunf G. (1997). *Trwałość Konstrukcji Betonowych*. Arkady, Warszawa.
- Giergiczny Z. (2006). *Rola Popiołów Lotnych Wapniowych i Krzemionkowych W Kształtowaniu Właściwości Współczesnych Spoiw Budowlanych i Tworzyw Cementowych*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej. Kraków.
- Glinicki M. A. (2004). Właściwe i patologiczne napowietrzanie betonu. *Budownictwo-Technologie-Architektura*, 2/2004, 37-40.
- Glinicki M. A. (2005). Europejskie wymagania na beton napowietrzony w klasie środowiska XF. *Drogownictwo* 3/2005, 86-88.
- Gólaszewski J., Szwabowski J. (2004). Korygowanie wpływu domieszek napowietrzających na urabialność i wytrzymałość na ściskanie betonów wysokowartościowych. W: *Dni Betonu'2004*.
- Korzyński M. (2006). *Metodyka Eksperymentu. Planowanie, Realizacja i Statystyczne Opracowanie Wyników Eksperymentów Technologicznych*. WNT, Warszawa.
- Lelusz M., Ezerskiy V. (2010a). Kinetyka narastania wytrzymałości napowietrzonych zapraw cementowych z dodatkiem popiołu lotnego. W: *Dni Betonu'2010*, 243-251.
- Lelusz M., Ezerskiy V. (2010b). Ocena wpływu zawartości popiołu lotnego na wytrzymałość zapraw cementowych. *Przegląd budowlany*, 11/2010, 35-38.
- Łaźniewska B. (2006) *Modelowanie mrozoodporności betonów samozagęszczalnych*. Rozprawa doktorska. Politechnika Śląska, Gliwice.
- Łukowski P. (2003). *Domieszki Do Zapraw i Betonów*. Wyd. Polski Cement, Kraków.
- Neville A. M. (2000). *Właściwości Betonu*. Wyd. Polski Cement, Kraków.
- Rusin Z. (2002). *Technologia Betonów Mrozoodpornych*. Wyd. Polski Cement, Kraków.

**THE COMMON IMPACT OF FLY ASH ADDITION
AND AIR-ENTRAING ADMIXTURE ON KINETICS
OF HYDRATION PROCESS IN CEMENT COMPOSITES**

Abstract: The results of laboratory investigation concerning the influence of: the amount of fly ash and air-entraining admixture, the W/C ratio, and the time of curing is presented in the paper. The range of changeability factors was determined: X_1 factor (the amount of fly ash) – from 0 to 33%; X_2 factor (the amount of air-entraining admixture) – from 0 to 0,3%; X_3 factor (W/C ratio) from 0.5 to 0.6; X_4 factor (the time of curing) – from 28 to 180 days. On the basis of the results a mathematical model was elaborated $Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$, and the character and the grade

of influence of each factor were analysed. The factor space was examined for occurrence of extrema. The optimum factor values assuring maximum compressive strength were given. They are for the following factor values: $X_1 = +1$; $X_2 = -1$; $X_3 = -0.1$; $X_4 = 0.9$, i.e.: with the amount of fly ash $Pl/C = 0.33$; without the air-entraining admixture; with $W/C = 0.54$ and after 169 days of curing.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach realizacji pracy statutowej S/WBiŚ/1/2010 finansowanej ze środków MNiSW w latach 2010-2011

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE I MIKROBIOLOGICZNE ORAZ OCENA BIODEGRADACJI WYBRANYCH POCHODNYCH KWASU BENZOESOWEGO I ICH SOLI. POSZUKIWANIE NOWYCH ZWIĄZKÓW PRZECIWDROBNOUSTROJOWYCH MAJĄCYCH ZASTOSOWANIE W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA ORAZ TECHNOLOGII ŻYWNOŚCI

Monika KALINOWSKA, Renata ŚWISŁOCKA, Włodzimierz LEWANDOWSKI*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Ciągłe rosnące zainteresowanie badaniami wpływu metali na układy elektronowe kwasów karboksylowych podyktowane jest m.in. ogromnym biologicznym znaczeniem połączeń metal-ligand. Jednym z obszarów zastosowań związków kompleksowych jest inżynieria i ochrona środowiska, gdzie kompleksy z metalami pełnią rolę nowoczesnych związków przeciwdrobnoustrojowych bezpiecznych dla człowieka i środowiska naturalnego. W prezentowanej pracy zostały przedstawione wyniki badań fizykochemicznych *o*-metoksy-*o*-nitrobenzoesanów i *o*-aminonikotynianów litowców z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), spektroskopii ramanowskiej (FT-Raman), absorpcyjnej spektroskopii elektronowej (UV), spektroskopii protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego (^1H i ^{13}C NMR) oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Przedstawiono także wybrane badania mikrobiologiczne i określono możliwość biodegradacji. Ocena biodegradacji w/w związków polegała na pomiarze wskaźników zanieczyszczeń wód takich jak: BZT, ChZT, RWO.

Słowa kluczowe: *o*-metoksy-, *o*-nitrobenzoesany, *o*-aminonikotyniany, metody spektroskopowe, obliczenia kwantowo-mechaniczne, biodegradacja.

1. Wprowadzenie

Istnieje kilka powodów zmuszających do poszukiwania nowych związków przeciwdrobnoustrojowych, wśród nich należy wymienić: (1) zanieczyszczenie środowiska naturalnego wynikające ze zwiększającego się stosowania dezynfekantów nie ulegających biodegradacji lub powodujących powstawanie toksycznych produktów, a przez to negatywnie wpływających na organizmy wodne, a w dalszej konsekwencji na człowieka; (2) wzrastającą odporność drobnoustrojów na obecnie stosowane środki (leki, konserwanty, środki dezynfekujące); (3) występowanie reakcji alergicznych oraz jednostek chorobowych powodowanych częstym kontaktem z wyżej wymienionymi preparatami; przypuszcza się, że za wzrastającą zachorowalnością na raka jelita grubego odpowiedzialne jest powszechne stosowanie konserwantów żywności, takich jak benzoesan sodu; (4) wzrastającą świadomość konsumentów

i potrzebę stworzenia nowych związków przeciwdrobnoustrojowych na bazie naturalnych ekstraktów roślinnych jako alternatywę do obecnie stosowanych preparatów. Kwas benzoesowy jest od lat znanym i stosowanym środkiem o właściwościach bakteriobójczych, którego działanie jest jednak ograniczone, co do zakresu pH oraz gatunków drobnoustrojów, których rozwój hamuje. Z tych powodów wiele ośrodków naukowych na całym świecie zajmuje się poszukiwaniem nowych, bezpiecznych dla człowieka i środowiska związków o potencjalnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Duże zainteresowanie budzą pochodne kwasu benzoesowego, szczególnie te pochodzenia naturalnego. Dlatego celem naszych prac są: (a) fizykochemiczne badania wybranych ligandów (między innymi pochodnych kwasów benzoesowego, cynamonowego, pirydynokarboksylowego, pyrolowego) oraz ich kompleksów i soli z metalami, (b) badania właściwości przeciwdrobnoustrojowych w stosunku

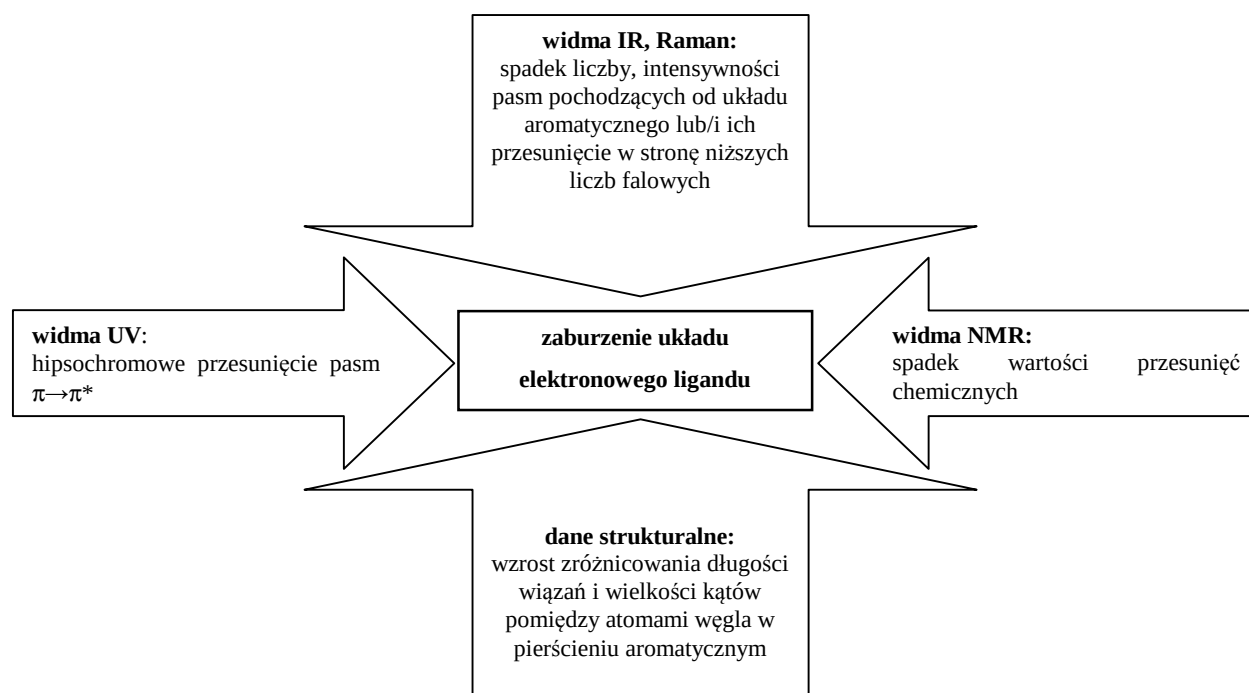
* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: w-lewando@wp.pl

do wybranych szczepów bakterii i grzybów, (c) poszukiwania korelacji między strukturą molekularną związków chemicznych a ich aktywnością biologiczną, (d) ocena biodegradacji w celu oszacowania ich wpływu na środowisko naturalne.

W fizykochemicznych badaniach wybranych aromatycznych kwasów karboksylowych oraz ich kompleksów wykorzystujemy następujące wzajemnie komplementarne metody: spektroskopię w podczerwieni (FT-IR; widma rejestrowane różnymi technikami: metodą prasowania próbki z KBr, przy użyciu przystawki ATR dla prób w rozwarze i w ciele stałym oraz widma w niskotemperaturowych matrycach argonowych), spektroskopię ramanowską (FT-Raman), absorpcyjną spektroskopię elektronową (UV), spektroskopię protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR) oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonane w programie Gaussian celem uzyskania teoretycznych widm w podczerwieni, ramanowskich, magnetycznego rezonansu jądrowego, wartości cząstkowych ładunków punktowych, parametrów geometrycznych, map rozkładu gęstości elektronowej. Do oceny składu zsyntezowanych przez nas kompleksów i soli stosujemy analizę rentgenograficzną, elementarną i termogravimetryczną. Uzyskane wyniki badań służą dyskusji nad budową molekularną związków chemicznych oraz nad wpływem metali i podstawników przy pierścieniu na rozkład gęstości elektronowej ligandu. Stosujemy następujące kryteria zaburzenia układu elektronowego ligandu (rys. 1): (a) zmniejszenie liczby oraz intensywności pasm pochodzących od układu aromatycznego lub/i ich przesunięcie w stronę niższych liczb falowych w widmach IR i Raman kompleksów w porównaniu z widmem kwasu; spowodowane jest to zmniejszeniem stałych siłowych wiązań chemicznych i polaryzacją wiązań C-C i C-H w pierścieniu; (b) hipsochromowe przesunięcie pasm $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach

UV kompleksów w porównaniu z widmem kwasu; jest to wynik zwiększenia różnic energetycznych między poziomem wiążącym π i antywiążącym π^* oraz zmniejszenia energii delokalizacji pierścienia; (c) przesunięcie sygnałów pochodzących od protonów aromatycznych w stronę wyższych natężeń pola w widmach ^1H NMR kompleksów w porównaniu z widmem kwasu; spowodowane jest to wzrostem ekranowania protonów aromatycznych jako konsekwencja osłabienia prądów kołowych w pierścieniu; (d) wzrost zróżnicowania długości wiązań i wielkości kątów pomiędzy atomami węgla w pierścieniu aromatycznym kompleksu w porównaniu z odpowiednimi w strukturze kwasu.

Wyniki badań Lewandowskiego i współpracowników wskazują na istnienie wyraźnej zależności między położeniem metalu w układzie okresowym a jego wpływem na rozkład ładunku elektronowego ligandu (Lewandowski i in., 2005a; 2005b). Kationy litowców i niektórych metali ciężkich [Ag(I) , Pb(II) , Hg(I) , Hg(II)] zaburzają, natomiast jony pierwiastków 3d i 4f przejściowych [Cr(III) , Fe(III) , Ln(III)] oraz Al(III) stabilizują układ elektronowy ligandów (kwas benzoowy, salicylowy). Stopień zaburzenia układu elektronowego ligandu wywołany przez działanie metalu zależy od: parametrów kationów metalu, stopnia uwodnienia (Tori i in., 1998) i struktury krystalicznej kompleksu. Rodzaj podstawnika w pierścieniu ma większy wpływ na zaburzenie układu elektronowego ligandu niż metal podstawiony w grupie karboksylanowej (Lewandowski i in., 1996, Lewandowski i in., 2002; Dobrosz-Teperek i in. 1998). Spośród podstawników halogenowych to jod najbardziej zaburza układ elektronowy ligandu. Literaturowe dane krystalograficzne potwierdzają, że zaburzenie układu elektronowego cząsteczki wzrasta gdy rodzaj podstawnika w pierścieniu



Rys. 1. Kryteria stosowane przy ocenie stopnia zaburzenia układu elektronowego ligandu

zmienia się w serii $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$. Wskazują na to wartości geometrycznych indeksów aromatyczności policzone na podstawie długości wiązań C-C w pierścieniu, których wartości maleją w w/w szeregu (Lewandowski i in., 2005a; Kalinowska i in., 2006a). Ilościowa analiza zależności między strukturą a aktywnością związków (ang. *Quantitative Structure – Activity Relationship*, QSAR) opiera się na ogólnym równaniu, w którym aktywność biologiczna związku (Φ) jest funkcją jego budowy chemicznej (c):

$$\Phi = f(c) \quad (1)$$

W badaniach QSAR niezbędne jest zdefiniowanie odpowiednich pomiarów określających aktywność biologiczną „ Φ ” oraz właściwych funkcji matematycznych „ f ” i metod służących do ilościowego opisu struktury związku „ c ” (Benigni, 2003). Do opisu struktury chemicznej związku używa się różnych deskryptorów (Todeschini i Consonni, 2000). Można je sklasyfikować jako: (1) wielkości eksperymentalne, takie jak $\log P_{ow}$ (współczynnik podziału w układzie oktanol/woda), pK_a/pK_b , dane spektroskopowe, (2) stałe podstawnikowe (elektryczna, hydrofobowa, steryczna), (3) parametry pochodzące z obliczeń kwantowo-mechanicznych i modelowania molekularnego. Natomiast typowym parametrem opisującym aktywność biologiczną są: stężenie molowe związku powodujące określony efekt (np. LC_{50}), stała wiązania, stała asocjacji, stała inhibitora. Do opisu funkcji „ f ” w równaniu stosuje się różne metody statystyczne, np. analiza regresji wielokrotnej, metoda składowych głównych, metoda cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS), analiza dyskryminacyjna i inne.

Mimo, że analiza QSAR stanowi młodą dziedzinę nauki, w ostatnich latach nastąpił jej gwałtowny rozwój. Wynika to z faktu, iż metody te znalazły powszechne zastosowanie na świecie, m.in. w inżynierii i ochronie środowiska, przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i innych, jako podstawowe źródło informacji umożliwiających odkrycie nowych substancji o pożądanych właściwościach biologicznych (dezynfektantów, leków, konserwantów). W trakcie analizy QSAR wyznaczane są właściwości fizykochemiczne ligandów, ich kompleksów i dokonana ocena zależności z ich aktywnością biologiczną. W dalszej kolejności następuje uszeregowanie preparatów podobnych strukturalnie z uwzględnieniem ich specyficznych aktywności. Taki sposób uporządkowania pozwala na łatwe wyznaczenie wspólnych fragmentów struktury przestrzennej, które odpowiedzialne są za aktywność biologiczną lub bezpośrednio na nią wpływają. Stosując metody statystyczne można ustalić równanie wiążące określone właściwości fizykochemiczne z aktywnością preparatu. Równania QSAR pozwalają nie tylko na ocenę biologicznych właściwości nowych związków, ale również są pomocne przy podjęciu decyzji o konieczności ich syntezy i/lub przeprowadzeniu testów biologicznych. Dzięki temu analiza QSAR zmniejsza ilość niepotrzebnych syntez i badań oraz pozwala na odkrycie nowych właściwości molekuł, które nie pasują do

wyznaczonego równaniem trendu.

W prezentowanej pracy zostaną przedstawione i podsumowane wyniki naszych ostatnich badań naukowych, które częściowo zostały już opublikowane w czasopiśmie z listy filadelfijskiej (Kalinowska i in., 2006b; Świsłocka i in., 2007; Świsłocka i in., 2009). Prowadzone prace są wynikiem realizacji grantów ministerialnych, które uzyskały finansowanie w dyscyplinie naukowej: Kształtowanie i Ochrona Środowiska Przyrodniczego (N N305 267534, kierownik: W. Lewandowski, zakończony; N N305 105333, grant promotorski, kierownik: W. Lewandowski, zakończony; N N305 384538, kierownik: M. Kalinowska, realizowany). Badania te dotyczyły: (a) wpływu litowców na układ elektronowy kwasów: *o*-metoksybenzoowego (*o*-anyżowego), *o*-nitrobenzoowego i *o*-aminonikotynowego, (b) właściwości przeciwdrobnoustrojowych zsyntezowanych soli, (c) pomiaru wskaźników zanieczyszczeń wód. Wybór soli i kwasów do badań podyktowany był: (a) możliwie małą ich szkodliwością w stosunku do człowieka i środowiska, (b) możliwością praktycznego zastosowania jako np. dezynfektanty czy konserwanty żywności dzięki dobrej rozpuszczalności w wodzie i w rozpuszczalnikach polarnych, (c) dostępnością, łatwością otrzymania i trwałością tych związków, (d) dużym znaczeniem biologicznym jonów litu, sodu i potasu. Badania aktywności mikrobiologicznej wybranych związków zostały przedstawione w pracach (Kalinowska i in., 2007 i 2010; Świsłocka i in., 2010).

2. Metodyka

Sole metali pierwszej grupy układu okresowego pierwiastków otrzymano mieszając stechiometryczną ilość kwasu anyżowego, nitrobenzoowego lub aminonikotynowego w odpowiedniej objętości wodorotlenków o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (substancje reagują ze sobą w stosunku molowym 1:1). Otrzymane roztwory podgrzewano na łaźni wodnej mieszając, aż do całkowitego przereagowania kwasu. Następnie rozpuszczalnik odparowano, a otrzymane związki po osuszeniu w temperaturze 140°C były bezwodne. Skład substancji określono na podstawie wyników analizy elementarnej oraz termicznej. Widma FT-IR rejestrowano stosując spektrofotometr z transformacją Fouriera firmy Bruker Equinox 55. Zastosowano dwie techniki rejestracji: (1) metoda prasowania preparatów z bromkiem potasu w pastylkach (stosunek wagowy próbki do KBr wynosił 1:300 mg) w zakresie $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$; (2) w cieple stałym (ATR_s) i roztworze wodnym (ATR_r) przy wykorzystaniu przystawki ATR w zakresach: $1700\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ i $2000\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$, stosując rozdzielczość 1 cm^{-1} . Widma FT-Raman wykonano na spektrometrze firmy Perkin Elmer FT-NIR 2000R stosując laser YAG z wiązką laserową o liczbie falowej $9394,7 \text{ cm}^{-1}$. Aparat współpracuje z programem Pegrans 2000. Zarejestrowano widma substancji stałych techniką pomiarów w kapilarze w zakresie liczb falowych 4000--

100 cm^{-1} przy rozdzielczości 4 cm^{-1} . Widmo jest zależnością intensywności promieniowania rozproszonego od liczby falowej. Intensywność wyrażona jest w jednostkach umownych (względnych), przy czym wzorcem jest intensywność pasma tetrachlorku węgla przy 459 cm^{-1} . Intensywność tego pasma w maksimum jest umownie równa 100 jednostkom. Parametry strukturalne, teoretyczne widma IR oraz rozkład ładunku elektronowego dla badanych związków obliczono wykorzystując program Gaussian 09W (Frisch i in. 2009). Obliczenia prowadzono metodą B3LYP stosując bazę obliczeniową 6-311++G**. Określono wpływ *o*-anyżanów, *o*-nitrobenzoesanów i *o*-aminonikotynianów litu, sodu i potasu na wybrane wskaźniki zanieczyszczeń wód oraz możliwość ich biodegradacji. Wodę do badań pobrano ze stawu przy ul. Mickiewicza w Białymstoku. Badania prowadzono dla trzech stężeń w/w soli: 1, 5 i 10 mg/dm^3 oraz wody nie zawierającej badanych substancji (próba zerowa). Badania były przeprowadzane w ciągu kolejnych pięciu dni. Każdego dnia określano, zgodnie z obowiązującymi normami, takie parametry jak: chemiczne zapotrzebowanie na tlen-metoda dichromianowa (ChZT-Cr), tlen rozpuszczony, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), rozpuszczony węgiel organiczny (RWO). Aktywność biologiczna badanych związków oceniana była przy pomocy testów mikrobiologicznych na wybranych szczepach bakterii testowych: *Pseudomonas aeruginosa* (PCM 2270), *Staphylococcus aureus* (PCM 2267). Drobnoustroje pochodziły ze zbiorów Polskiej Kolekcji Mikroorganizmów PAN przy Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej we Wrocławiu. Wybór bakterii podyktowany był zaleceniami PCM w odniesieniu do testów jakim podlegają preparaty do dezynfekcji według Polskich Norm. Testowane szczepy drobnoustrojów namnażano w bulionie przez 24 godziny w temperaturze 36°C. Podłoże bulionowe przeznaczone do testów mikrobiologicznych zaszczepiano namnożoną hodowlą bakteryjną. Do zaszczepionego bulionu dodawano badane substancje, w takich ilościach, aby stężenie substancji w roztworze bulionowym wynosiło 0,1%. Podłoże kontrolne stanowił bulion zaszczepiony testowanym szczepem bakteryjnym bez dodatku badanych preparatów. Wszystkie próby inkubowano w cieplarni w temperaturze 36°C. Wzrost liczby komórek drobnoustrojów w hodowli bulionowej badano po 24 i 48 godzinach inkubacji wykonując pomiar gęstości optycznej roztworów przy $\lambda = 600 \text{ nm}$ w trzech, czterech lub więcej powtórzeniach. Ilość komórek bakterii w podłożu bulionowym, w przeliczeniu na 5 ml hodowli, określano metodą posiewu redukcyjnego na płytkach Petrie'go z podłożem agarowym. Obliczenia statystyczne przeprowadzono przy użyciu z programu Statistica 8.0.

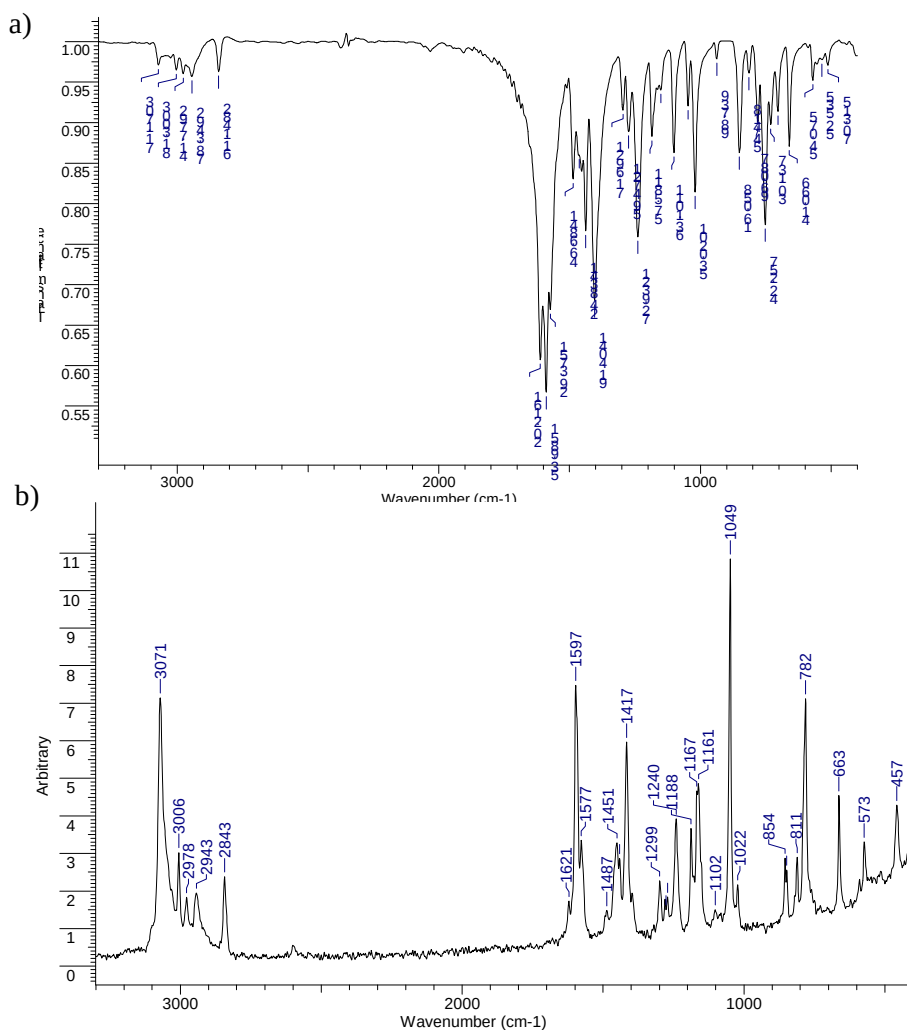
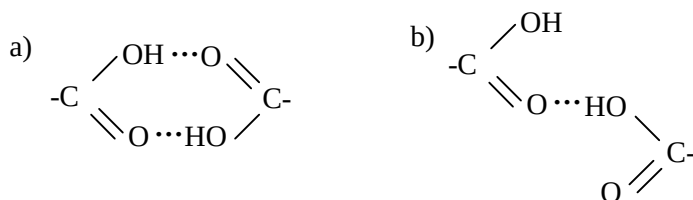
3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Kwas *o*-metoksybenzoesowy (*o*-anyżowy) i *o*-metoksybenzoesany (*o*-anyżany) litowców - badania FT-IR, FT-Raman, UV, NMR, obliczenia kwantowo-mechaniczne, biodegradacja i aktywność przeciwdrobnoustrojowa

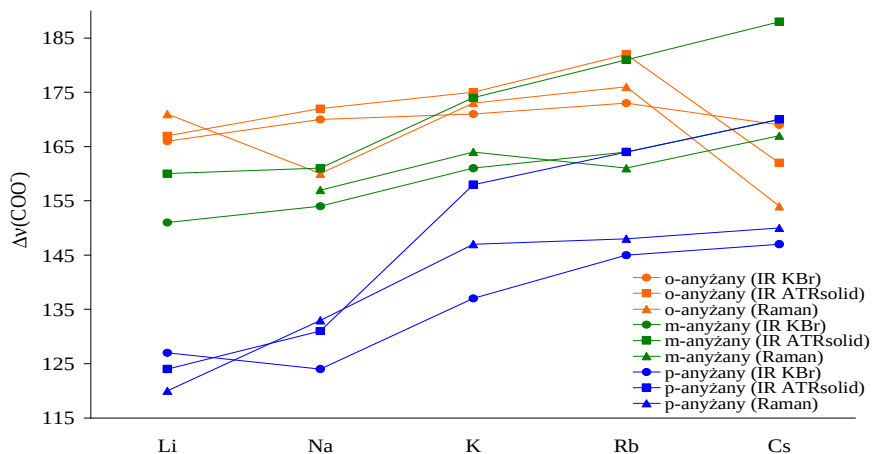
Widmo w podczerwieni i ramanowskie jednego z badanych związków zostało przedstawione na rysunku 2. Zmiany parametrów pasm z widm FT-IR i FT-Raman będące wynikiem wpływu metalu lub podstawnika na strukturę ligandu spowodowane są przesunięciem gęstości elektronowej w cząsteczce, której rozkład decyduje o liczbach falowych i intensywnościach pasm. Dlatego zastosowanie wzajemnie komplementarnych metod jakimi są podczerwień i Raman oraz wykorzystanie obliczeń pozwoliło badać wpływ metali i podstawników na rozkład gęstości elektronowej ligandu. W widmie kwasu metoksybenzoesowego obecne są charakterystyczne pasma pochodzące od drgań grupy karboksylowej, a których brak jest w widmach soli. Są to bardzo intensywne pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej $\nu(\text{C}=\text{O})$ obecne w zakresie liczb falowych: 1663-1669 cm^{-1} (IR), 1639 cm^{-1} (Raman), pasma drgań rozciągających $\nu(\text{OH})$ w zakresie: 2500-3300 cm^{-1} (IR), 2600-3200 cm^{-1} (Raman), pasma drgań rozciągających $\nu(\text{C}-\text{OH})$ przy 1261 cm^{-1} (IR), 1264 cm^{-1} (Raman) oraz pasma o mniejszej intensywności pochodzące od drgań deformacyjnych $\beta(\text{OH})$, $\gamma(\text{OH})$ i $\nu(\text{C}=\text{O})$ znajdujące się odpowiednio przy: 1409 cm^{-1} (IR), 918 cm^{-1} (IR) i 593 cm^{-1} (IR), 591 cm^{-1} (Raman).

Analiza widma w podczerwieni kwasu *o*-anyżowego izolowanego w matrycach argonowych potwierdziła obecność wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Dodatkowo wykorzystanie obliczeń wykonanych dla struktury kwasu *o*-anyżowego z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, jak i bez niego, ułatwiło interpretację widma. W rejonie drgań rozciągających grupy hydroksylowej $\nu(\text{OH})$ obecne są intensywne pasma pochodzące od drgań monomerów, tj. przy 3728 cm^{-1} i 3636 cm^{-1} . W zakresie 3358-3551 cm^{-1} znajdują się pasma pochodzące od drgań $\nu(\text{OH})$ dimerów kwasu *o*-anyżowego połączonych międzycząsteczkowym oraz monomerów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Reva i współpracownicy stosując matryce argonowe dowiedli obecności dwóch rodzajów dimerów kwasu benzoowego: połączonych dwoma wiązaniami wodorowymi (rys. 3a) oraz liniowych dimerów połączonych jednym wiązaniem wodorowym (rys. 3b) (Reva i Stepanian, 1995; Stepanian i in., 1996).

Obecność tego typu dimerów możliwa jest również w przypadku kwasu *o*-anyżowego. W widmie w podczerwieni kwasu *o*-anyżowego izolowanego w matrycach argonowych w rejonie drgań rozciągających $\nu\text{C}=\text{O}$ obecne są pasma 1768 i 1762 cm^{-1} przypisane monomerom kwasu oraz pasma w zakresie 1740-1735 cm^{-1} pochodzące od drgań układów z wiązaniem wodorowym. Obecność wiązań wodorowych


Rys. 2. Widmo: a) IR KBr, b) Ramana *o*-metoksybenzoetanu sodu


Rys. 3. Schemat struktury dimerów kwasu karboksylowego


Rys. 4. Zmiany wartości $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ [cm⁻¹] w szeregu Li→Na→K→Rb→Cs *o*-, *m*- i *p*-anyżanów litowców (legenda objaśniająca znajduje się na wykresie, w nawiasach podany jest rodzaj widma użytego do analizy)

wpływa również na położenie innych pasm, szczególnie $\beta(\text{OH})$, $\nu(\text{C-OCH}_3)$, $\nu(\text{O-CH}_3)$, $\gamma(\text{C=O})$. Pasma pochodzące od drgań pierścienia oraz podstawnika metoksylogowego znajdują się w kolejno wymienionych zakresach: drgania nożycowe grupy metylowej $\delta(\text{CH}_3)$ asymetryczne przy około 1450-1465 cm^{-1} (IR) i 1464-1453 cm^{-1} (Raman) oraz symetryczne $\delta(\text{CH}_3)$ w zakresie 1316-1430 cm^{-1} (IR) i 1311-1430 cm^{-1} (Raman). Ponadto obecne są drgania wahadłowe grupy metylowej w zakresach: 1130-1254 cm^{-1} (IR) i 1135-1243 cm^{-1} (Raman) oraz drgania rozciągające $\nu(\text{O-CH}_3)$ obecne w rejonie liczb falowych: 1027-1048 cm^{-1} (IR), 1023-1050 cm^{-1} (Raman).

Podstawienie metalu w miejsce wodoru grupy karboksylowej powoduje zanik pasm pochodzących od drgań grupy karboksylowej i pojawienie się nowych związanych z drganiami anionu karboksylanowego. Mianowicie, w widmach IR i Ramana anyżanów obecne są bardzo intensywne pasma przypisane drganiom rozciągającym asymetrycznym i symetrycznym anionu karboksylanowego, tj. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, znajdujące się odpowiednio w zakresach: 1548-1574 cm^{-1} (IR), 1551-1580 cm^{-1} (Raman) i 1392-1428 cm^{-1} (IR), 1392-1412 cm^{-1} (Raman). Drgania deformacyjne w płaszczyźnie anionu karboksylanowego, tj. $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, obecne są odpowiednio w zakresach: 813-854 cm^{-1} (IR), 810-856 cm^{-1} (Raman) i 506-587 cm^{-1} (IR), 516-575 cm^{-1} (Raman). Natomiast drgania deformacyjne poza płaszczyznę anionu $\gamma(\text{COO}^-)$ znajdują się w zakresach liczb falowych: 723-795 cm^{-1} (IR), 786-799 cm^{-1} (Raman). W przypadku niektórych z wyżej wymienionych pasm widoczny jest wyraźny wpływ metali w serii: $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ objawiający się przesunięciem pasm w stronę niższych lub wyższych liczb falowych. W widmach *o*-anyżanów pasma $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (Raman) i $\beta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (IR KBr, Raman) ulegają przesunięciu w stronę niższych liczb falowych w serii metali. Parametrem opisującym stopień udziału wiązania jonowego i jego asymetryczności, jest różnica między liczbami falowymi pasm drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych anionu COO^- (parametr $\Delta\nu$), który został policzony i zebrany w tabeli 1. Generalnie w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ *o*-anyżanów wzrasta stopień jonowości oraz asymetryczności wiązania metal-tlen. Przyjmuje się, że im wartość $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ jest większa, tym większa jest asymetria wiązania metal-ligand oraz wzrasta udział wiązania jonowego. Różnice w wartościach $\Delta\nu$ i $\Delta\beta$ (różnica między liczbami falowymi pasm drgań deformacyjnych asymetrycznych i symetrycznych anionu COO^-) *o*-anyżanów (np. $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ dla *o*-anyżanu litu: 166 cm^{-1} - IR KBr, 167 cm^{-1} - IR $\text{ATR}_{\text{solid}}$, 154 cm^{-1} - IR $\text{ATR}_{\text{H}_2\text{O}}$, 171 cm^{-1} - Raman, 130 cm^{-1} - obliczenia) spowodowane są wpływem matrycy w jakiej rejestrowane były widma (KBr, woda, obliczenia prowadzone dla izolowanej struktury). Z wyjątkiem widm wykonywanych dla prób w roztworze wodnym, wpływ matrycy nie był na tyle silny, aby maskować oddziaływanie metali na strukturę anionu karboksylanowego. W tabeli 1 przedstawiono wartości $\Delta\nu$ i $\Delta\beta$ dodatkowo dla *m*-

i *p*-anyżanów. Na podstawie zebranych wartości $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ i $\Delta\beta(\text{COO}^-)$ widać, że również podstawnik decyduje o wpływie metali na strukturę anionu, podczas gdy następuje zmiana metalu na kolejny z serii. Mianowicie, wartości $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ i $\Delta\beta(\text{COO}^-)$ zmieniają się znacznie w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ *m*-i *p*-anyżanów, natomiast najmniejsze zmiany obserwowane są w przypadku *o*-anyżanów (podobne zależności widoczne są w zmianie wartości $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\beta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ i $\beta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (rys. 4). To oznacza, że podstawnik metoksylogowy w pozycji *orto* w pierścieniu osłabia wpływ metalu na rozkład gęstości elektronowej anionu karboksylanowego.

Tabela 1. Różnica między liczbami falowymi [cm^{-1}] pasm drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych anionu karboksylanowego ($\Delta\nu$) obecnych w widmach *o*-, *m*- i *p*-anyżanów litowców

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ <i>o</i> -anyżany					
IR KBr	166	170	171	173	169
IR ATR_{s}	167	172	175	181	162
IR ATR_{r}	154	154	154	154	154
Raman	171	160	173	176	154
Teoret.	130	159	174		
$\Delta\beta(\text{COO}^-)$					
IR KBr	-	338	328	326	336
Teoret.	407	463	463		
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ <i>m</i> -anyżany					
IR KBr	151	154	161	164	170
IR ATR_{s}	154	164	174	181	188
IR ATR_{r}	166	166	164	166	166
Raman	-	157	164	161	167
Teoret.	119	158	174		
$\Delta\beta(\text{COO}^-)$					
IR KBr	232	236	241	241	242
IR ATR_{s}	235	233	238	245	241
Teoret.	269	231	221		
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ <i>p</i> -anyżany					
IR KBr	127	124	137	145	147
IR ATR_{s}	124	131	158	164	170
IR ATR_{r}	148	148	148	150	148
Raman	120	133	147	148	150
Teoret.	99	142	158		
$\Delta\beta(\text{COO}^-)$					
IR KBr	297	306	317	318	321
Teoret.	335	330	323		

Porównując położenie pasm pochodzących od drgań tych samych fragmentów struktury obecnych w widmie *o*-, *m*- i *p*-anyżanów wyraźnie widać, że podstawnik

metoksylowy powoduje większy niż metal wpływ na rozkład gęstości elektronowej ligandu. Liczby falowe wybranych pasm obecnych w widmach FT-IR i FT-Raman kwasu *o*-anyżowego i *o*-anyżanu sodu oraz kwasu benzoowego i benzoesu sodu zostały zebrane w tabeli 2. Porównując położenie odpowiadających sobie pasm w widmach kwasu benzoowego i kwasu anyżowego widać, że podstawienie grupy metoksylowej do pierścienia powoduje przesunięcie niektórych pasm o maksymalnie $\sim 60\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy podstawienie metalu (porównanie widm kwasów i ich soli) prowadzi do przesunięcia pasm pochodzących od drgań pierścienia o maksymalnie $\sim 40\text{ cm}^{-1}$.

Metal silniej wpływa na rozkład gęstości elektronowej kwasu benzoowego niż kwasów anyżowych, co sugeruje, że podstawnik metoksylowy osłabia wpływ metali na strukturę ligandu. Do takiego wniosku prowadzą następujące obserwacje: (1) więcej pasm zanika w widmie benzoesu sodu w porównaniu do widma ligandu niż w widmie anyżanu w odniesieniu do widma kwasu anyżowego; (2) podstawienie metalu w miejsce wodoru grupy karboksylowej powoduje większe przesunięcie odpowiadających sobie pasm w widmie benzoesu sodu niż anyżanu sodu. Porównując trzy główne pasma pochodzące od drgań układu aromatycznego - 8a, 19a i 19b - są one obecne w widmie IR kwasu benzoowego, ale brak ich jest w widmie benzoesu sodu. Pasma 8b jest w widmie Ramana kwasu benzoowego, ale zanikło w widmie jego soli. Reszta pasm ulega przesunięciu w stronę niższych lub wyższych liczb falowych o maksymalnie 37 cm^{-1} w widmie IR i 30 cm^{-1} w widmie Ramana benzoesu sodu (pasmo nr 10a). Zbieżne wnioski można wyciągnąć analizując widma pozostałych benzoesanów oraz *o*-, *m*- i *p*-anyżanów litowców.

Wpływ metali w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ na układ elektronowy ligandu, mimo że zdecydowanie mniejszy niż wpływ podstawnika, widoczny jest w postaci regularnych przesunięć pasm w widmach anyżanów. W pierwszej kolejności metale wpływają na zmianę rozkładu ładunku elektronowego w anionie karboksylanowym, która następnie przenoszona jest na pierścień oraz podstawnik powodując zmiany w rozkładzie gęstości elektronowej

całej cząsteczki. Zmiany te widoczne są w przesunięciach pasm pochodzących od drgań pierścienia i podstawnika. W roztworze wodnym kationy metali są hydratowane, co ogranicza ich bezpośredni wpływ na anion karboksylowy, ale na podstawie przesunięcia pozostałych pasm w widmach anyżanów można wnioskować, że nie ogranicza to wpływu metali na pozostałą strukturę ligandu. Pasma pochodzące od drgań pierścienia aromatycznego występują w całym badanym zakresie spektralnym. W widmach soli widoczne jest charakterystyczne zmniejszenie względnej intensywności oraz ilości pasm pochodzących od drgań układu aromatycznego w porównaniu do widm kwasów. Natomiast liczby falowe niektórych pasm zmieniają się wraz ze zmianą metalu przyłączonego do anionu karboksylanowego w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$; są to zarówno pasma pochodzące od drgań rozciągających i jak deformujących. Jednoczesne wyraźne, systematyczne przesunięcia pasm pochodzących od drgań układu aromatycznego w serii widm litowców zarejestrowanych różnymi technikami potwierdza, że zmiany liczb falowych nie są przypadkowe. I tak w widmach *o*-anyżanów pasma, które ulegają regularnemu przesunięciu w stronę niższych liczb falowych w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ to: 20a (IR KBr), 20b (IR KBr, Raman - bez soli Cs), 8a (IR KBr, IR ATR_{solid}, Raman), 7a (bez soli Cs: IR KBr, IR ATR_{solid}), 9a (bez soli Cs: IR KBr, IR ATR_{solid}, Raman), 18a (bez soli Cs: IR KBr, IR ATR_{solid}, Raman), 17b (IR KBr, IR ATR_{H2O}), 11 (bez soli Cs: IR KBr, IR ATR_{solid}), a pasma ulegające przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych: 6b (IR KBr, IR ATR_{solid}, Raman), 3 (IR KBr, IR ATR_{solid}, Raman), 16b (IR KBr). Na podstawie porównania zmiany położenia odpowiadających sobie pasm w widmach kwasów *o*-, *m*- i *p*-anyżowych oraz ich soli zebranych w tabeli 2, można przypuszczać, że największy wpływ metali na pierścień ligandu występuje w przypadku izomeru *orto*. Spośród pasm aż dwanaście z nich zdecydowanie zmienia położenie w widmach *o*-anyżanów, bo o ponad 10 cm^{-1} , podczas gdy w widmach *m*-anyżanów dotyczy to tylko trzech pasm, a w widmach *p*-anyżanów - sześciu pasm.

Tabela 2. Liczby falowe [cm^{-1}] i intensywności wybranych pasm obecnych w widmach FT-IR (pastylki z KBr) i FT-Raman kwasów anyżowych i anyżanów sodu oraz kwasu benzoowego i benzoesu sodu

Związek		8a	8b	19a	19b	14	18b	18a	10a	4	6b
kwas benzoowy	IR KBr	1604m*	1586m	1498w	1455s	1324vs	1073m	1027m	856vw	668s	617vw
	Raman	1603s	1586vw		1460vw	1326w		1027m	855vw		616s
benzoesan sodu	IR KBr		1597vw			1306w	1068m	1029m	819m	684sh	
	Raman	1605s		1493w	1436m			1033m	825w		617m
kwas	IR KBr	1578s	1599s	1436s	1492s		1019s	1088s	796m		
	Raman	1581m	1600vs	1437w	1493w		1021vw		797vw		
<i>o</i> -anyżan sodu	IR KBr	1589vs	1612vs	1438m	1487m		1020m	1101w	781w	704w	660m
	Raman	1597s	1621vw	1441vw	1487vw		1022vw	1102vw	782s		663m

* oznaczenia intensywności pasm: vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe, vw - bardzo słabe sh - na zboczu

Podstawienie metalu w grupie karboksylowej powoduje również zmiany w rozkładzie ładunku elektronowego grupy metoksylowej. Niektóre pasma ulegają regularnym przesunięciom w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ anyzanów. W porównaniu z widmem kwasu, położenie pasm pochodzących od drgań grupy metoksylowej zmienia się nieznacznie w widmach *o*-anyzanów, ale w widmach *m*- i *p*-anyzanów niektóre z tych pasm ulegają znacznym przesunięciom. Pozwala to przypuszczać, że wpływ jonu metalu alkalicznego na rozkład ładunku elektronowego grupy metoksylowej jest silniejszy w przypadku *m*- i *p*-anyzanów niż *o*-anyzanów.

W widmach ^1H NMR *o*-anyzanów widoczne są przesunięcia sygnałów w stronę wyższych wartości natężeń pola w porównaniu z sygnałami obecnymi w widmie protonowym kwasu. Ponadto wartości sygnałów maleją w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ *o*-anyzanów. Świadczy to o wzroście ekranowania protonów aromatycznych będącego wynikiem osłabienia prądów kołowych w pierścieniu. Ponadto bardziej znaczące zmiany w położeniu odpowiadających sobie sygnałów w widmach *o*-anyzanów w porównaniu z widmami protonowymi *m*-anyzanów i *p*-anyzanów, świadczą o silniejszym wpływie kationów litowców na strukturę kwasu *o*-anyżowego niż *m*- i *p*-anyżowych.

W przypadku **widm ^{13}C NMR** anyzanów część sygnałów ulega przesunięciu w stronę wyższych lub niższych wartości natężeń pola w porównaniu z odpowiednimi sygnałami w widmie kwasu. W widmach anyzanów sygnał pochodzący od atomu węgla nr 7 ulega przesunięciu w stronę mniejszych wartości natężeń pola. Spowodowane jest to wpływem metalu na strukturę anionu karboksylanowego i spadkiem gęstości elektronowej wokół atomu węgla nr 7. W widmach węglowych *o*-anyzanów sygnały pochodzące od pozostałych węgli pierścienia ulegają przesunięciu w stronę wyższych wartości natężeń pola w porównaniu z widmem kwasu *o*-anyżowego, co wskazywałoby na wzrost gęstości elektronowej wokół tych atomów w cząsteczkach *o*-anyzanów. Policzone metodą B3LYP/6-311++G** (program Gaussian) teoretyczne widma NMR oraz rozkład ładunku elektronowego koreluje z danymi z widm magnetycznego rezonansu jądrowego (rys. 5).

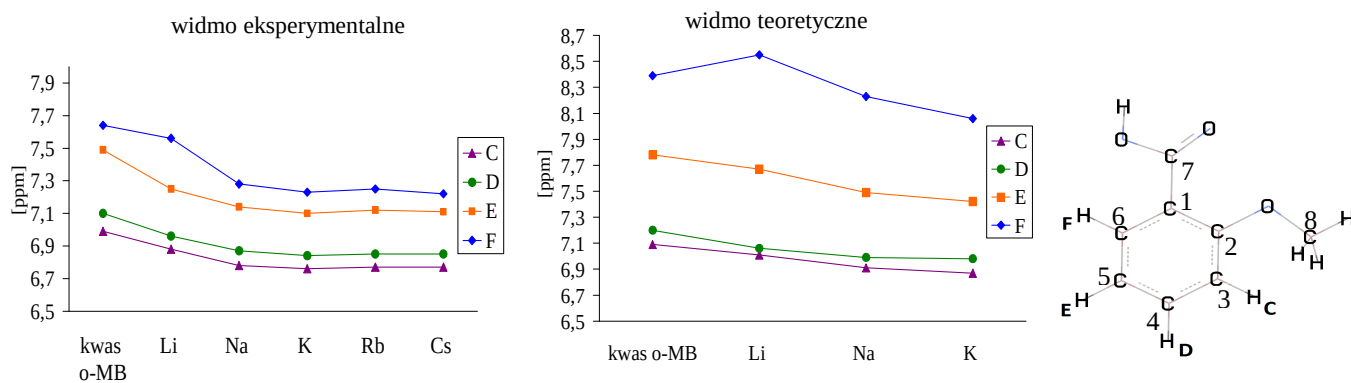
W widmach UV wodnych roztworów kwasu *o*-anyżowego i *o*-anyzanów obecne są maksima długości fali pasm pochodzących od przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ (dla kwasu: 199,4 i 282,6 nm oraz dla soli ~195 i ~278 nm). Widoczne jest niewielkie przesunięcie pasm w widmach anyzanów litowców w stronę niższych wartości długości fali w porównaniu z widmem kwasu. Większe różnice między widmami kwasu i soli obecne są w przypadku *o*-anyzanów niż *m*-anyzanów i *p*-anyzanów. Natomiast nie zaobserwowano systematycznych zmian wartości długości fali pasm $\pi \rightarrow \pi^*$ zachodzących wraz ze zmianą metalu w serii litowców. Różnice w długościach fali pasm w widmach kolejnych anyzanów są niewielkie. Zarejestrowano również widma UV w cieple stałym. Również widoczne jest hipsochromowe przesunięcie pasm $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach soli w porównaniu z widmem kwasu.

Najbardziej widoczna różnica w położeniu maksimum pasm w widmie ligandu i jego soli widoczna jest w przypadku *o*-anyzanów. Nie zaobserwowano regularnych i wyraźnych przesunięć maksimum pasm w serii litowców.

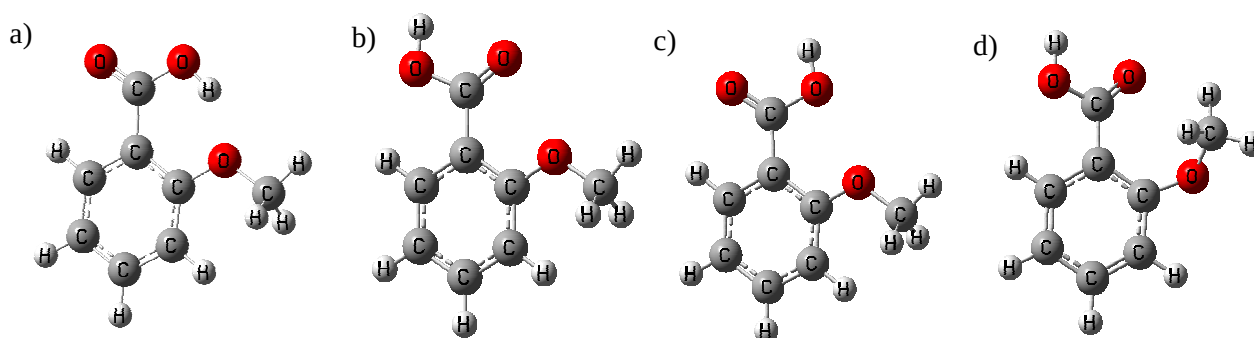
Stosując **obliczenia kwantowo-mechaniczne** (program Gaussian, metoda obliczeniowa: B3LYP/6-311**G++) zoptymalizowano struktury kwasu *o*-anyżowego oraz soli litu, sodu i potasu w celu uzyskania parametrów strukturalnych, takich jak długości wiązań i wielkości kątów. Wykonano obliczenia dla różnych konformacji kwasu wybierając do dyskusji struktury o najniższej energii lub o identycznym ułożeniu grup funkcyjnych jak monokryształ kwasu *o*-anyżowego (na podstawie danych literaturowych). Obliczenia wykazały, że struktura z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym ma najniższą energię (rys. 6).

Metale pierwszej grupy układu okresowego powodują zmiany głównie w strukturze anionu karboksylanowego oraz grupy metoksylowej. Największe zmiany w geometrii ligandu zaobserwowano w przypadku *o*-anyzanów w porównaniu do *m*- i *p*-anyzanów. Rodzaj metalu z serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ nie powoduje znaczących zmian w długościach wiązań i wielkościach kątów w cząsteczkach soli. Obecność regularnych zmian w długościach wiązań i wielkościach kątów badanych cząsteczek tłumaczy zmiany innych parametrów, takich jak rozkład ładunku w cząsteczkach czy zmiana pozycji pasm w widmach w podczerwieni i ramanowskich anyzanów. Policzone geometryczne indeksy aromatyczności dla *o*-anyzanów wskazują, że podstawienie metalu w miejsce wodoru w grupie karboksylowej nie powoduje znaczących zmian we właściwościach aromatycznych soli.

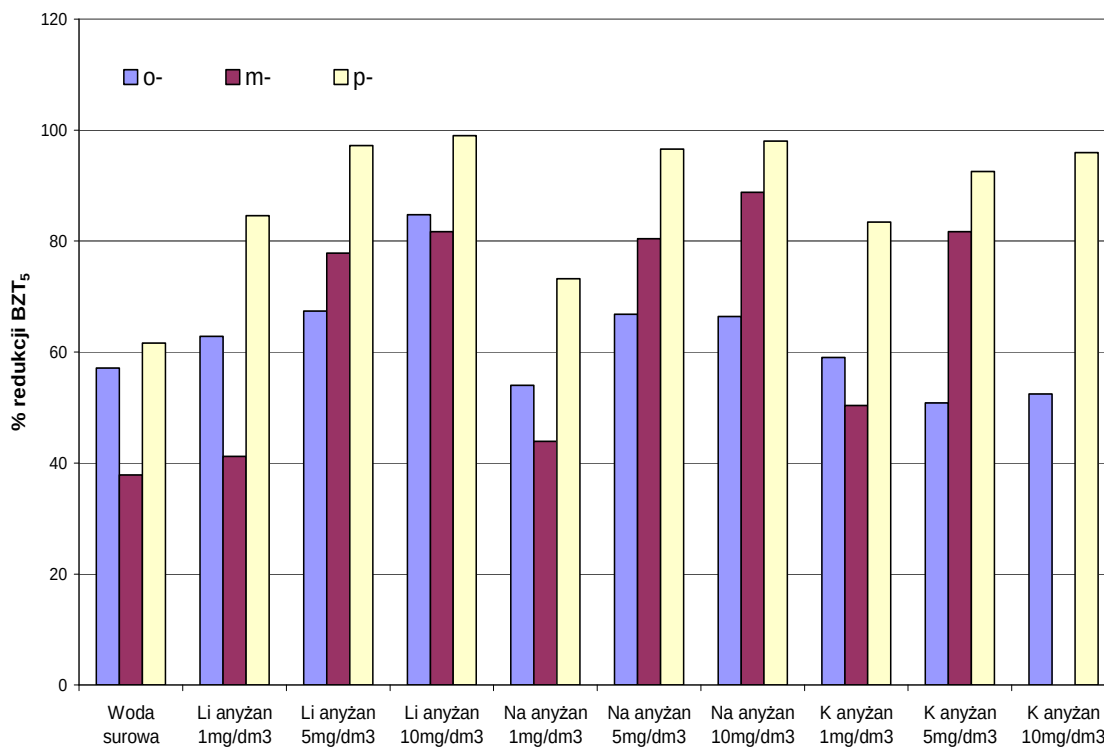
Stopień biodegradacji *o*-anyzanów litu, sodu i potasu został oceniony na podstawie procentu redukcji wskaźników zanieczyszczeń, takich jak chemiczne zapotrzebowanie na tlen i biochemiczne zapotrzebowanie na tlen. Na podstawie % redukcji CHZT należy stwierdzić, że wraz z upływem dni następuje wzrost % redukcji chemicznego zapotrzebowania na tlen w badanych próbach. Po pięciu dniach otrzymano zmniejszenie tego wskaźnika dla soli z litem o 43-48%, dla soli sodowej o 47-60% oraz dla soli z potasem o 47-61%. Położenie podstawnika metoksylowego przy pierścieniu wpływa na stopień biodegradacji anyzanów. Biorąc pod uwagę parametr jakim jest % redukcji CHZT podatność na biochemiczny rozkład rośnie w szeregu *o*- $\rightarrow$ *m*- $\rightarrow$ *p*- metoksybenzoesanów. Na rysunku 7 przedstawiono wartości % redukcji biochemicznego zapotrzebowania na tlen po pięciu dniach (BZT₅) dla metoksybenzoesanów: litu, sodu i potasu. Analizując uzyskane wyniki zaobserwowano, że zarówno w przypadku *o*-metoksybenzoesanów, *m*-metoksybenzoesanów jak i *p*-metoksybenzoesanów litu, sodu i potasu widoczny jest wzrost % redukcji biochemicznego zapotrzebowania na tlen. Wraz ze wzrostem stężenia poszczególnych soli (z wyjątkiem *o*-anyzanu potasu przy stężeniu 1 mg/dm³) wzrasta % redukcji w miarę upływu



Rys. 5. Wartości przesunięć chemicznych [ppm] sygnałów w eksperymentalnym i teoretycznym widmie ^1H NMR kwasu *o*-azyżowego (o-MB) oraz anyżanów litowców



Rys. 6. Cząsteczki kwasu *o*-azyżowego, dla których wykonane były obliczenia optymalizacji struktury. Wartości energii i momentów dipolowych poszczególnych struktur są następujące: a) $E = -535,500$ a.u., moment dipolowy = 7,06 D; b) $E = -535,497$ a.u., moment dipolowy = 2,72 D; c) $E = -535,497$ a.u., moment dipolowy = 3,75 D; d) $E = -535,493$ a.u., moment dipolowy = 1,94 D



Rys. 7. Procent redukcji wartości BZT po pięciu dniach dla *o*-, *m*-, *p*- anyżanów potasu

czasu. Redukcja BZT generalnie maleje w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$. Podatność na biochemiczny rozkład maleje w szeregu $p- \rightarrow m- \rightarrow o-$ anyzanów litu, sodu i potasu.

Wykonano badania aktywności mikrobiologicznej *o*-anyżany litowców w stosunku do: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* i *Proteus vulgaris*. Badane związki wykazują niewielką aktywność w stosunku do wymienionych bakterii. W przypadku *Ps. aeruginosa* zauważalny jest wzrost właściwości antybakteryjnych w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ anyzanów. Celem korelacji danych opisujących strukturę związku i jego właściwości biologiczne przeprowadzono analizę regresji dla liczb falowych z widm podczerwieni anyżanów litowców oraz parametrów opisujących ich aktywność przeciwdrobnoustrojową. Wyniki analizy regresji zebrane zostały w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki analizy regresji (równanie regresji, współczynnik determinacji R^2 , błąd standardowy estymacji) wykonanej dla danych spektroskopowych i biologicznych *o*-anyżanów litu, sodu, potasu, rubidu i cezu

<i>o</i> -anyżany	
<i>Ps. aeruginosa</i>	
24 godz.	gęstość optyczna = $40,13971 - 0,4417 \cdot 19b$ $+ 0,01824 \cdot \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{(2)}$ * $R^2 = 0,999$ błąd stand. estymacji = 0,00306
48 godz.	gęstość optyczna = $-65,1609 + 0,0485 \cdot \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{(2)}$ $- 0,0053 \cdot \gamma_s(\text{COO}^-)$ $R^2 = 0,9999$ błąd stand. estymacji = 0,0135
<i>E. coli</i>	
24 godz.	gęstość optyczna = $-6,21102 - 0,018798 \cdot \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{(1)}$ $+ 0,02289 \cdot \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{(2)}$ $R^2 = 0,9998$ błąd stand. estymacji = 0,0008
<i>Pr. Vulgaris</i>	
24 godz.	gęstość optyczna = $-46,8195 + 0,0304 \cdot \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{(2)}$ $+ 0,0041 \cdot \beta_s(\text{COO}^-)$ $R^2 = 0,9997$ błąd stand. estymacji = 0,00183

* oznaczenia pasm z widm FT-IR użytych w równaniach zaznaczono pogrubioną czcionką; w przypadku obecności kilku pasm o takim samym oznaczeniu kolejność pasma w tabeli z przypisaniami widm w podczerwieni oznaczono cyfrą w indeksie dolnym

Przeprowadzona analiza statystyczna wskazuje na istnienie zależności między aktywnością a strukturą związku opisanych w postaci równań regresji, które wiążą ze sobą parametry opisujące właściwości biologiczne związku (gęstość optyczna roztworu) oraz parametry

opisujące budowę cząsteczek (liczby falowe z widm w podczerwieni). O istotności parametrów strukturalnych modeli decydowała wartość poziomu prawdopodobieństwa. Wysokie współczynniki determinacji wskazują na dobrą zależność pomiędzy wskaźnikami użytymi w równaniach. Wielkość błędu standardowego estymacji określa błąd z jakim można wyznaczyć teoretyczną gęstość optyczną roztworu charakteryzującą aktywność mikrobiologiczną związków. Oznaczenia pasm użyte w równaniach opisują drgania tych fragmentów cząsteczki, od których w największym stopniu zależy aktywność biologiczna związku. Uzyskane modele regresji wskazują na duży udział pasm pochodzących od drgań grupy karboksylanowej oraz metoksylowej. Dla prawie wszystkich pasm użytych w równaniach regresji wykazano wysokie współczynniki korelacji liniowej z parametrami kationów metali (promieniem jonowym, potencjałem jonowym i odwrotnością masy atomowej). Oznacza to, że pasma te są szczególnie wrażliwe na podstawienie metalu w grupie karboksylowej kwasu, a ich położenie na widmie jest w dużym stopniu uzależnione od rodzaju kationu litowca. Dlatego pozwala to przypuszczać, że parametry spektralne użyte w równaniach regresji w dobry sposób opisują zmianę w rozkładzie gęstości elektronowej ligandu spowodowanej podstawieniem w grupie karboksylowej kolejnego z serii kationu litowca.

3.2. Kwas *o*-nitrobenzoesowy i *o*-nitrobenzoesany litowców – badania FT-IR, RT-Raman, UV/VIS, NMR, obliczenia teoretyczne, biodegradacja i aktywność przeciwdrobnoustrojowa

Zbadany został kwas *o*-nitrobenzoesowy oraz seria soli kwasu *o*-nitrobenzoesowego z litowcami. Kwas był potraktowany jako związek modelowy, do którego były porównywane i odniesione otrzymane wyniki. Do scharakteryzowania związków posłużyły wyniki badań spektroskopowych. Przypisano pasma występujące w widmach w podczerwieni IR i widmach ramanowskich badanych *o*-nitrobenzoesanów (Świsłocka i in., 2007).

W widmie kwasu *o*-nitrobenzoesowego obecne są charakterystyczne pasma drgań grupy karbonylowej $\nu(\text{C=O})$ przy 1702 cm^{-1} (IR); 1639 cm^{-1} (Raman), $\nu(\text{C-OH})$ przy 1295 cm^{-1} (IR); 1293 cm^{-1} (Raman) oraz $\gamma(\text{C=O})$ przy liczbie falowej 585 cm^{-1} (IR); 582 cm^{-1} (Raman) oraz pasma pochodzące od drgań grupy hydroksylowej rozciągających w zakresie $3000-2600 \text{ cm}^{-1}$ i pasm drgań deformacyjnych: $\beta(\text{OH})$ przy liczbie falowej 1420 cm^{-1} (IR), $\gamma(\text{OH})$ przy 905 cm^{-1} (IR); 895 cm^{-1} (Raman).

Charakterystyczne zmiany w widmie oscylacyjnym badanego związku w porównaniu z kwasem *o*-nitrobenzoesowym spowodowane były przez zastąpienie atomu wodoru atomem litowca w grupie karboksylowej. W widmach w podczerwieni i Ramana *o*-nitrobenzoesanów litowców występują charakterystyczne intensywne drgania pochodzące od grupy karboksylanowej. Pasma takie były łatwe do zaobserwowania oraz interpretacji, ponieważ charakteryzowały się

dużą szerokością i były przeważnie bardzo intensywne. Pasma odpowiedzialne za drganie rozciągające symetryczne anionu karboksylanowego – $\nu_s(\text{COO})$ występuje w zakresie liczb falowych $1420\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ (IR); $1403\text{--}1384\text{ cm}^{-1}$ (Raman) a asymetryczne – $\nu_{as}(\text{COO})$ przy $1535\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ (IR); $1534\text{--}1518\text{ cm}^{-1}$ (Raman). Występują charakterystyczne intensywne drgania deformacyjne symetryczne w płaszczyźnie anionu karboksylanowego $\beta_s(\text{COO})$ leżące w zakresie $840\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ (IR); $842\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ (Raman), asymetryczne $\beta_{as}(\text{COO})$ przy $585\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ (IR) i drgania deformacyjne symetryczne poza płaszczyzną $\gamma_s(\text{COO})$ przy $730\text{--}751\text{ cm}^{-1}$ (IR); $757\text{--}734\text{ cm}^{-1}$ (Raman).

Zarówno w widmach kwasu jak i w soli tego kwasu wystąpiły drgania grupy nitrowej $-\text{NO}_2$: drgania rozciągające asymetrycznie – $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ w zakresie $1569\text{--}1568\text{ cm}^{-1}$ (IR); $1574\text{--}1533\text{ cm}^{-1}$ (Raman) i symetrycznie – $\nu_s(\text{NO}_2)$ w zakresie $1355\text{--}1343\text{ cm}^{-1}$ (IR); $1385\text{--}1341\text{ cm}^{-1}$ (Raman), drgania deformacyjne w płaszczyźnie symetryczne – $\beta_s(\text{NO}_2)$ przy $867\text{--}863\text{ cm}^{-1}$ (IR); $861\text{--}867\text{ cm}^{-1}$ (Raman) i asymetryczne $\beta_{as}(\text{NO}_2)$ przy $583\text{--}573\text{ cm}^{-1}$ (IR); $531\text{--}556\text{ cm}^{-1}$ (Raman), drganie deformacyjne symetryczne poza płaszczyzną – $\gamma_s(\text{NO}_2)$ w zakresie $728\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (IR); 706 cm^{-1} i 699 cm^{-1} (Raman).

Pasma związane z drganiami pierścienia aromatycznego występują w całym analizowanym zakresie spektralnym. W zakresie $4000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ występują pasma związane z drganiami rozciągającymi

$\nu(\text{CH})$. Drgania deformacyjne wiązania CH zarówno drgania w płaszczyźnie – $\beta(\text{CH})$, jak i drgania poza płaszczyzną – $\gamma(\text{CH})$ w całym analizowanym zakresie spektrum występują naprzemiennie. Nieregularność taką można również zauważyć w przypadku pasm drgań rozciągających szkieletowych – $\nu(\text{CC})$, które łatwo jest odróżnić od innych pasm, ponieważ są węższe od innych pasm.

Przeprowadzono analizę regresji liniowej i wyznaczono korelacje występujące pomiędzy parametrami spektralnymi a wielkościami opisującymi badane metale: elektroujemność, promień jonu, promień atomu, powinowactwo elektronowe, energia jonizacji, potencjał jonowy. Zależności te zostały wyznaczone dla pasm, których liczby falowe zmieniały się regularnie (w stronę większych lub mniejszych liczb falowych) wraz ze zmianą metalu.

W widmach kwasu i jego soli zauważono systematyczne zmiany liczb falowych niektórych pasm: $\alpha(\text{CCC})$, $\gamma_s(\text{NO}_2)$, $\beta_s(\text{COO})$ i $\beta_{as}(\text{COO})$ wykazują tendencje malejącą w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Analiza współczynników korelacji wykazała, że liczby falowe tych pasm wykazują istotne korelacje z wybranymi parametrami metali. Najlepsze korelacja w widmach IR i Ramana stwierdzono między liczbami falowymi a promieniem jonu i potencjałem jonowym. Świadczy to o czułości tych pasm na sprzężenie mechaniczne kationu z resztą cząsteczki (tab. 4 i 5).

Tabela 4. Współczynniki korelacji prostoliniowych (R) pomiędzy wartościami liczb falowych (cm^{-1}) pasm w widmach IR o-nitrobenzoesanów litowców a wybranymi parametrami fizykochemicznymi metali wchodzących w skład analizowanych soli

Drganie	Elektroujemność	Promień jonu [pm]	Promień atomu [pm]	Powinowactwo elektronowe [$m \rightarrow m$] [kJ/mol]	Energia jonizacji	Potencjał jonowy
$\beta_s(\text{COO})$ 840-830	0,9687	0,9372	0,9624	0,9172	0,9593	0,9506
$\gamma_s(\text{NO}_2)$ 704-700	0,9948	0,9871	0,9692	0,9700	0,9894	0,9850
$\alpha(\text{CCC})$ 649-647	0,8643	0,9253	0,8535	0,9332	0,8757	0,9244
$\beta_{as}(\text{COO})$ 583-573	0,9808	0,9592	0,9803	0,8598	0,9789	0,9623

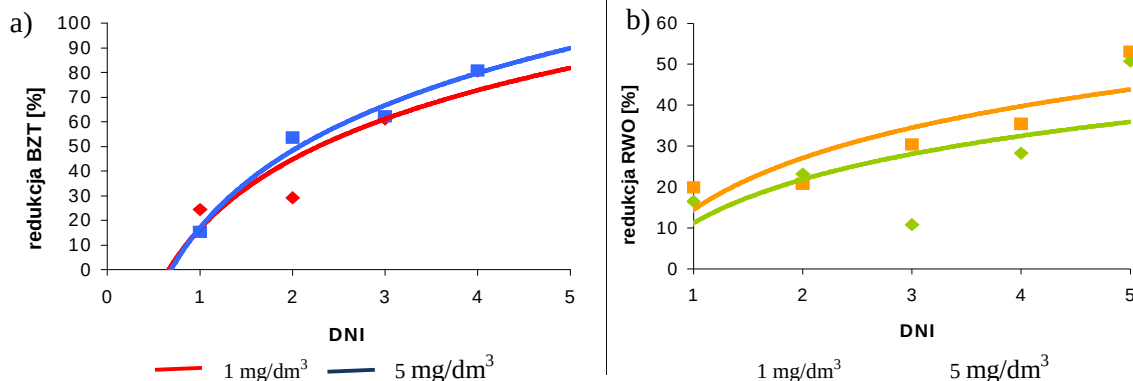
Tabela 5. Współczynniki korelacji prostoliniowych (R) pomiędzy wartościami liczb falowych (cm^{-1}) pasm w widmach Ramana o-nitrobenzoesanów litowców a wybranymi parametrami fizykochemicznymi metali wchodzących w skład analizowanych soli

Drganie	Elektroujemność	Promień jonu [pm]	Promień atomu [pm]	Powinowactwo elektronowe [$m \rightarrow m$] [kJ/mol]	Energia jonizacji	Potencjał jonowy
$\nu(\text{CC})$ 19a	0,9605	0,9727	0,9284	0,9582	0,9601	0,9613
$\gamma(\text{CH})$ 5	0,9607	0,9643	0,9924	0,9058	0,9815	0,9466
$\beta_s(\text{COO})$ 842-830	0,9667	0,9563	0,9880	0,9052	0,9788	0,9460
$\alpha(\text{CCC})$ 651-648	0,8421	0,9525	0,8585	0,8826	0,8819	0,8814

Zarejestrowano **widma elektronowe UV/VIS** roztworów wodnych kwasu i soli o-nitrobenzoesu litu, sodu i potasu. Badania prowadzono dla stężenia $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Widma były rejestrowane w zakresie 190-350 nm. Widmo elektronowe kwasu o-nitrobenzoesowego posiada dwa pasma przy 212 i 266 nm. Zastąpienie atomu wodoru w kwasie atomem litowca (Li, Na, K) powoduje nieznaczne przesunięcie wyżej wymienionych pasm w stronę fal krótszych (przesunięcie hipsometryczne). Pasma te zostały zinterpretowane jako pasma odpowiadające przejściom $\pi - \pi^*$ w układzie aromatycznym. Pierwsze pasmo wynika z przejścia z orbitali wiążących w stanie podstawowym do dipolowych stanów wzbudzonych, podczas gdy pasmo przy około 266 nm jest wynikiem wzbudzonego przejścia z orbitalu niewiążącego do homo polarnego stanu wzbudzonego.

Badania **biodegradacji** przeprowadzone były w celu oceny podatności badanych o-nitrobenzoesanów litu, sodu i potasu na biochemiczny rozkład. Wpływ o-nitrobenzoesu litu, sodu i potasu na wskaźniki zanieczyszczeń określono na podstawie zmian biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT), tlenu rozpuszczonego, chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) oraz rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Badania rozkładu tych związków przeprowadzone były na podstawie procentu redukcji: biochemicznego zapotrzebowania na tlen, chemicznego zapotrzebowania na tlen i rozpuszczalnego węgla organicznego.

Na rysunku 8 przedstawiono procent redukcji biochemicznego zapotrzebowania na tlen o-nitrobenzoesu sodu. Redukcja BZT₅ dla o-nitrobenzoesu Li, Na i K malała w kolejnych dniach pomiarowych.



Rys. 8. Wykres redukcji: a) biologicznego zapotrzebowania na tlen, b) rozpuszczonego węgla organicznego w zależności od czasu dla o-nitrobenzoesu sodu

Tabela 6. Ocena mikrobiologiczna o-nitrobenzoesanów litu, sodu i potasu na wybrane linie komórkowe bakterii i grzybów

Związek	Staphylococcus aureus		Pseudomonas aeruginosa		Candida albicans		Bacillus subtilis	
	MIC [mg/cm ³]	MBC [mg/cm ³]	MIC [mg/cm ³]	MBC [mg/cm ³]	MIC [mg/cm ³]	MBC [mg/cm ³]	MIC [mg/cm ³]	MBC [mg/cm ³]
2-nitrobenzoesan litu	25	100	12,5	100	6,25	12,5	25	25
2-nitrobenzoesan sodu	25	100	50	100	50	100	50	50
2-nitrobenzoesan potasu	25	>100	100	100	50	>100	50	100

Badane związki przy niższych stężeniach ulegają szybszej biodegradacji, przy wyższych - wolniej. Redukcja wskaźnika ChZT-Mn rośnie wraz z upływem dni w próbach zawierających o-nitrobenzoesany Li, Na i K. Przy stężeniu 1 mg/dm³ rozkład badanych związków następuje szybciej niż przy stężeniu 5 mg/dm³. Stopień biodegradacji określony na podstawie procentu redukcji rozpuszczalnego węgla organicznego (przykładowy wykres przedstawiono na rys. 8b) jest najwyższy w ostatnim dniu pomiarowym. Zauważyć można, iż redukcja RWO maleje w szeregu Li-Na-K.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż są to związki należące do grupy związków powoli rozkładalnych. Wartości stosunku BZT₅/ChZT mieszczą się w przedziale (0,2-0,4) i redukcja ChZT (10-50%). Zauważyć można, iż rozkład badanych związków zależy od rodzaju podstawionego metalu i maleje w szeregu K→Li→Na.

Badania mikrobiologiczne mają służyć poszukiwaniu nowych preparatów dezynfekujących i antyseptycznych. Badania aktywności bakteriobójczej o-nitrobenzoesanów litowców (soli Li, Na, K) określono w stosunku do wybranych bakterii testowych: gram-dodatnich G(+) – *Staphylococcus aureus*, gram-ujemnych G(-) – *Pseudomonas aeruginosa*, wytwarzających spory (przetrwalniki) – *Bacillus subtilis*. Natomiast działanie grzybobójcze określono w stosunku do szczepu *Candida albicans*.

Wyznaczono minimalne stężenia badanych soli wykazujące działanie hamujące wzrost mikroorganizmów (MIC) oraz działanie bójcze, powodujące śmierć drobnoustrojów (MBC) w odniesieniu do testowanych szczepów. Wartości MIC i MBC zostały przedstawione w tabeli 6. Analiza wyników badań mikrobiologicznych

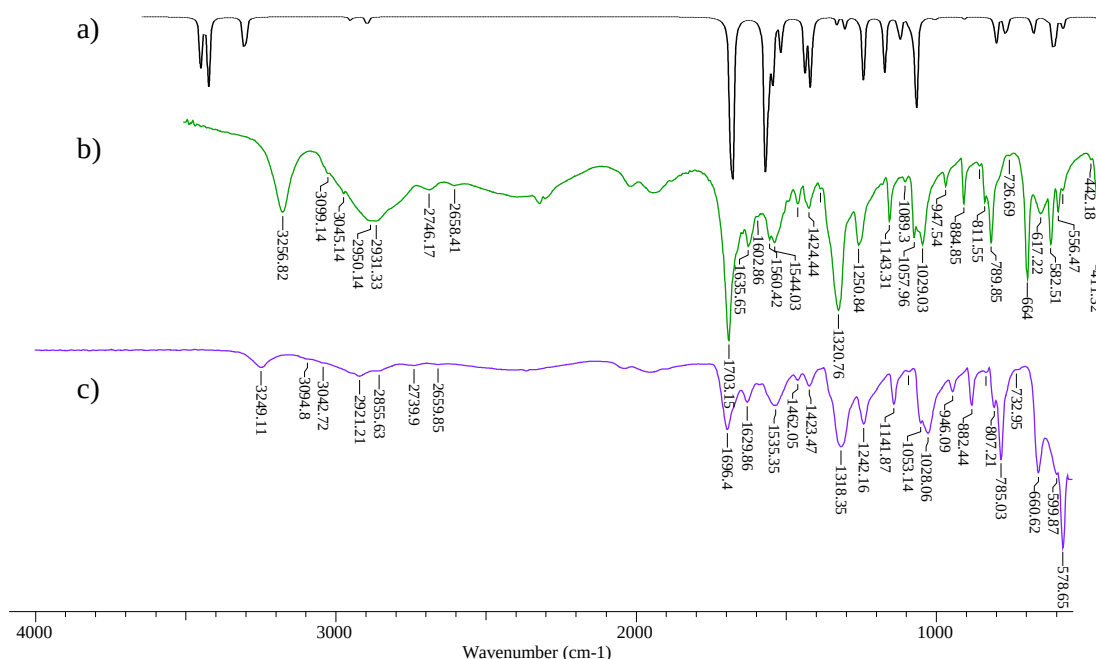
dowodzi, że szczególną aktywność (skuteczność) analizowane związki wykazały w stosunku do grzybów *Candida albicans*. Zarówno wartości MIC i MBC badanych soli w stosunku do grzybów były niższe niż wartości tych parametrów dla odpowiednich soli w odniesieniu do pozostałych szczepów (bakterii). Wykazano, iż wartości MIC w stosunku do *Candida albicans* rosły w następującej kolejności: *o*-nitrobenzoesan litu ($6,25 \text{ mg/cm}^3$) $\rightarrow$ *o*-nitrobenzoesan sodu (50 mg/cm^3) $\rightarrow$ *o*-nitrobenzoesan potasu (50 mg/cm^3). Wartości MBC dla tego samego szczepu zmieniały się analogicznie i wynosiły: Li ($12,5 \text{ mg/cm}^3$) $\rightarrow$ Na (100 mg/cm^3) $\rightarrow$ K (powyżej 100 mg/cm^3).

Badane sole okazały się mniej skuteczne w odniesieniu do bakterii. W tym przypadku stężenia soli wykazujące działanie hamujące i bójcze są porównywalne. Niemniej można zauważyć, że wartości MIC wzrastają w szeregu soli: Li $\rightarrow$ Na $\rightarrow$ K w stosunku do *Pseudomonas aeruginosa* i *Staphylococcus aureus*, w przypadku *Bacillus subtilis* nie ulegają zmianie. Natomiast wartości MBC wzrastają w tym samym szeregu tylko w odniesieniu do *Bacillus subtilis*. W pozostałych przypadkach (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*) pozostają na tym samym poziomie. W niektórych przypadkach wartości MIC i MBC nie określono, należałoby zastosować wyższe stężenia soli w celu określenia ich działania hamującego i bójczego.

3.3. Kwas *o*-aminonikotynowy i *o*-aminonikotyniany litowców – badania FT-IR, RT-Raman, NMR, obliczenia teoretyczne, biodegradacja i aktywność przeciwdrobnoustrojowa

Zarejestrowano **widma spektroskopowe IR_{KBr}, ATR, Ramana** i obliczono widmo teoretyczne kwasu *o*-aminonikotynowego (rys. 9). Do najbardziej charaktery-

stycznych pasm występujących w widmie należy zaliczyć: bardzo intensywne pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy $\nu(\text{C}=\text{O})$ przy 1703 cm^{-1} (KBr), 1696 cm^{-1} ATR, 1682 cm^{-1} w widmie Ramana, średnio intensywne pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy $\nu(\text{OH})$ w zakresie $2950\text{--}2658 \text{ cm}^{-1}$ (KBr), mało intensywne przy $2921\text{--}2660 \text{ cm}^{-1}$ ATR, intensywne pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy $\nu(\text{C}-\text{OH})$ przy 1321 cm^{-1} (KBr), 1318 cm^{-1} ATR, 1318 cm^{-1} Raman; pasma drgań deformacyjnych: $\beta(\text{OH})$ przy 1424 cm^{-1} (KBr i ATR), $\beta(\text{C}-\text{OH})$ przy 411 cm^{-1} (KBr), 409 cm^{-1} Raman, $\beta(\text{C}=\text{O})$ przy 790 cm^{-1} (KBr), 785 cm^{-1} ATR, $\gamma(\text{OH})$ przy 948 i 617 cm^{-1} (KBr), 946 cm^{-1} ATR, $\gamma(\text{C}=\text{O})$ przy 664 cm^{-1} (KBr), 661 cm^{-1} ATR, 663 i 540 cm^{-1} Raman. Widmo kwasu zawiera ponadto szereg pasm, które odpowiadają za drgania pierścienia aromatycznego, charakteryzujące się przeważnie średnią intensywnością. W widmie zaobserwowano pasmo drgania rozciągającego grupy CH pierścienia przy 3045 cm^{-1} (KBr), 3043 cm^{-1} ATR, 3046 cm^{-1} Raman. Występują cztery pasma w zakresie $1636\text{--}1544 \text{ cm}^{-1}$ oraz pasmo przy 1384 cm^{-1} (KBr), dwa pasma przy 1630 i 1535 cm^{-1} ATR, trzy pasma przy 1632 , 1566 i 1370 cm^{-1} Raman, odpowiadające za drganie rozciągające pierścienia $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$. Pasma drgań deformacyjnych w płaszczyźnie $\beta(\text{CH})$ występują przy 1143 i 1029 cm^{-1} (KBr), 1142 i 1028 cm^{-1} ATR, 1144 i 1034 cm^{-1} Raman. Drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego $\alpha(\text{CCC})$ obecne są przy 1058 , 812 , 557 i 442 cm^{-1} (KBr), 1053 i 807 cm^{-1} ATR, 1058 , 808 , 552 i 442 cm^{-1} Raman. W widmie kwasu zaobserwowano pasmo drgania poza płaszczyznę $\phi(\text{C}-\text{C})$ przy 727 cm^{-1} (KBr), 733 cm^{-1} ATR, 729 cm^{-1} Raman. Pasma drgań przy 885 i 831 cm^{-1} (KBr), 882 i 835 cm^{-1} ATR, 889 i 832 cm^{-1} Raman odpowiedzialne są za drgania deformacyjne poza płaszczyznę $\gamma(\text{CH})$.



Rys. 9. Widma FT-IR kwasu *o*-aminonikotynowego: a) widmo teoretyczne, b) widmo w pastylce KBr, c) widmo ATR

Charakterystyczne zmiany w widmie oscylacyjnym badanego związku w porównaniu z widmem kwasu *o*-aminonikotynowego spowodowane były przez zastąpienie atomu wodoru atomem litu, sodu, potasu, rubidu i cezu w grupie karboksylowej. Zanikły pasma od drgań: grupy karbonylowej (C=O), grupy hydroksylowej (OH), walencyjnych (C-OH), a pojawiły się pasma związane z grupą karboksylową: (a) pasma pochodzące od drgań rozciągających - $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ w zakresie 1612-1608 cm^{-1} IR (KBr), 1613-1607 cm^{-1} ATR; 1614-1600 cm^{-1} Raman, $\nu_s(\text{COO}^-)$ w zakresie 1398-1380 cm^{-1} IR (KBr), 1393-1972 cm^{-1} ATR; 1404-1375 cm^{-1} Raman; (b) pasma deformacyjne w płaszczyźnie - $\beta_{as}(\text{COO}^-)$ w zakresie 551-539 cm^{-1} IR (KBr), 541-530 cm^{-1} Raman, $\beta_s(\text{COO}^-)$ w zakresie 895-891 cm^{-1} IR (KBr), 894-889 cm^{-1} ATR; 899-891 cm^{-1} Raman; (c) pasma deformacyjne poza płaszczyznę - $\gamma_s(\text{COO}^-)$ w zakresie 772-770 cm^{-1} IR (KBr), 777-768 cm^{-1} ATR; 777-772 cm^{-1} Raman. Liczby falowe pasm odpowiedzialnych za drgania rozciągające symetryczne grupy karboksylowej $\nu_s(\text{COO}^-)$ zmieniają się w sposób regularny w kierunku niższych liczb falowych w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$. Różnica wartości liczb falowych drgań rozciągających grupy $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ i $\nu_s(\text{COO}^-)$ wykazuje tendencję rosnącą (z wyjątkiem *o*-aminonikotynianu cezu) w wyżej wymienionym kierunku. To wskazuje na wzrost jonowego charakteru wiązania pomiędzy jonem metalu i grupą $-\text{COO}^-$. Natomiast liczby falowe pasm odpowiedzialnych za drgania deformacyjne asymetryczne w płaszczyźnie grupy karboksylowej $\beta_{as}(\text{COO}^-)$ zmieniają się w sposób regularny w szeregu $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} = \text{Rb} = \text{Cs}$. Różnica wartości liczb falowych drgań deformacyjnych grupy $\beta_s(\text{COO}^-)$ i $\beta_{as}(\text{COO}^-)$ maleje w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} = \text{Rb} = \text{Cs}$.

Zarówno w widmach kwasu jak i soli tego kwasu wystąpiły drgania grupy aminowej $-\text{NH}_2$: (a) pasma pochodzące od drgań rozciągających - $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ przy 3257 cm^{-1} IR_{KBr}, 3249 cm^{-1} ATR; 3107 cm^{-1} Raman, $\nu_s(\text{NH}_2)$ przy 3099 cm^{-1} IR_{KBr}, 3095 cm^{-1} ATR; $\nu(\text{C-NH}_2)$ przy 1463 cm^{-1} IR_{KBr}, 1462 cm^{-1} ATR; 1468 cm^{-1} Raman; (b) pasma deformacyjne w płaszczyźnie - $\beta_s(\text{NH}_2)$ przy 1636 cm^{-1} IR_{KBr}, 1630 cm^{-1} ATR; 1632 cm^{-1} Raman; $\beta_{as}(\text{NH}_2)$ przy 1251 i 1089 cm^{-1} IR_{KBr}, 1242 i 1093 cm^{-1} ATR; 1250 i 1082 cm^{-1} Raman; (c) pasmo deformacyjne poza płaszczyznę - $\gamma_s(\text{NH}_2)$ przy 583 cm^{-1} IR_{KBr}, 579 cm^{-1} ATR; 581 cm^{-1} Raman. Ponadto w widmach soli

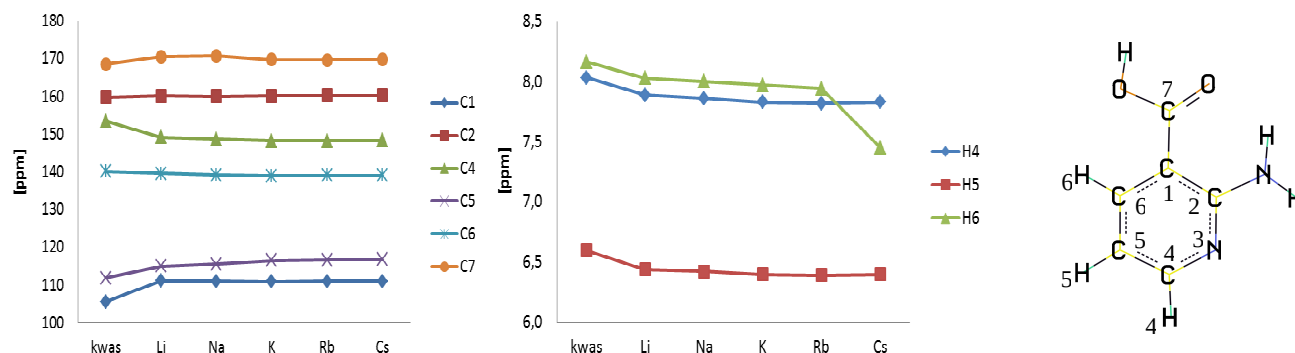
zaobserwowano pojawienie się pasma w zakresie 1330-1322 cm^{-1} IR_{KBr}, 1330-1317 cm^{-1} ATR; 327-1322 cm^{-1} Raman, odpowiadające za drganie rozciągające wiązania C-N (Świsłocka i in., 2009).

Na uwagę zasługują systematyczne zmiany liczb falowych niektórych pasm. W sposób regularny zmieniają się liczby falowe pasm: $\nu(\text{C-NH}_2)$ i $\gamma_s(\text{NH}_2)$ wykazując tendencję malejącą w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ w widmach IR_{KBr}; $\phi(\text{C-C})$, $\beta(\text{CH})$ i $\nu_s(\text{NH}_2)$ w widmach ATR; $\phi(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$, $\nu_s(\text{NH}_2)$ i $\gamma_s(\text{NH}_2)$ w widmach Ramana. Liczby falowe pasma $\beta_{as}(\text{NH}_2)$ zmieniają się w sposób regularny w kierunku wyższych wartości w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} = \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$.

Różnica między liczbami falowymi pasm drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych anionu karboksylanowego ($\Delta\nu\text{COO}^-$) zmienia się w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ następująco: 213, 216, 229, 231 i 226 cm^{-1} . Ogólnie w wyżej wymienionej serii wzrasta stopień jonowości oraz asymetryczność wiązania metal-tlen.

Zmiany wartości liczb falowych poszczególnych pasm wskazują na wpływ metalu na zachowanie się pierścienia heterocyklicznego. Wzrost wartości liczb falowych pasm oscylacyjnych należy interpretować jako zwiększenie się gęstości elektronowej wokół drgających atomów. Z kolei spadek wartości liczb falowych wiąże się ze zmniejszeniem gęstości elektronowej. Zbadano korelacje między liczbą falową danego pasma, a parametrami fizykochemicznymi metali (elektroujemność, promień atomu, promień jonu, energia jonizacji, potencjał jonowy). Zależności te zostały wyznaczone dla pasm, których liczby falowe zmieniały się regularnie w stronę niższych lub wyższych liczb falowych wraz ze zmianą metalu. Uzyskane wartości współczynników korelacji świadczą, iż istnieje istotna zależność pomiędzy parametrami opisującymi metal a wartościami liczb falowych pasm w widmach spektroskopowych. Największe współczynniki korelacji uzyskano pomiędzy liczbami falowymi pasm a promieniem jonu i potencjałem jonowym.

Przeanalizowano otrzymane doświadczalnie widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) atomu wodoru ^1H i atomu węgla ^{13}C kwasu *o*-aminonikotynowego i jego soli z litem, potasem, rubidem i cezem. Uzyskane wartości przesunięć chemicznych δ protonów i atomów węgla zestawiono na rysunku 10.

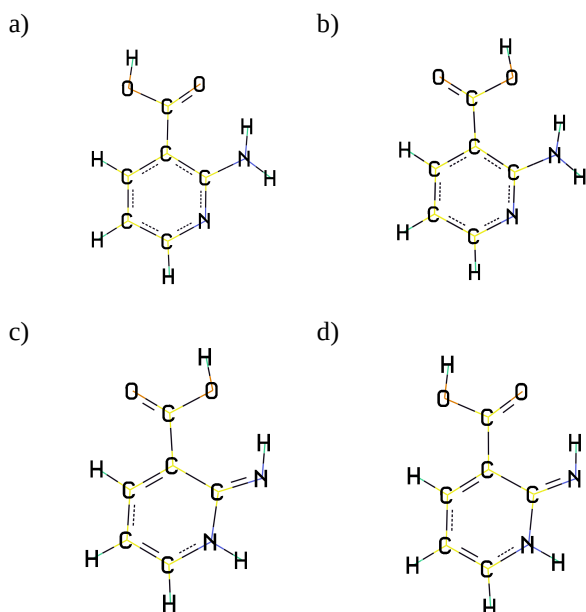


Rys. 10. Wartości przesunięć chemicznych [ppm] sygnałów w eksperymentalnych widmach ^1H i ^{13}C NMR kwasu *o*-aminonikotynowego oraz *o*-aminonikotynianów litowców

Po podstawieniu atomu wodoru w grupie karboksylowej atomem litowca nastąpiły zmiany wartości przesunięć chemicznych δ zarówno protonu ^1H i atomu węgla ^{13}C w stosunku do kwasu. W widmach protonowych aminonikotynianów widoczne są przesunięcia sygnałów w stronę wyższych wartości natężeń pola w porównaniu z sygnałami obecnymi w widmie kwasu. Wartości sygnałów maleją w serii kwas $\rightarrow$ Cs.

W widmie węglowym wartości przesunięć chemicznych atomu węgla C4 regularnie rosną w wyżej podanym szeregu. Przesunięcia chemiczne atomów węgla ^{13}C w solach przyjmują większe wartości niż w kwasie *o*-aminonikotynowym dla atomów węgla C1, C2, C4, C6, a co za tym idzie następuje odsłanianie atomów węgla w solach. Najbardziej odsłanianym atomem węgla w pierścieniu jest C2, natomiast mniejsze przesunięcia chemiczne w stosunku do kwasu *o*-aminonikotynowego zauważono dla atomu C1.

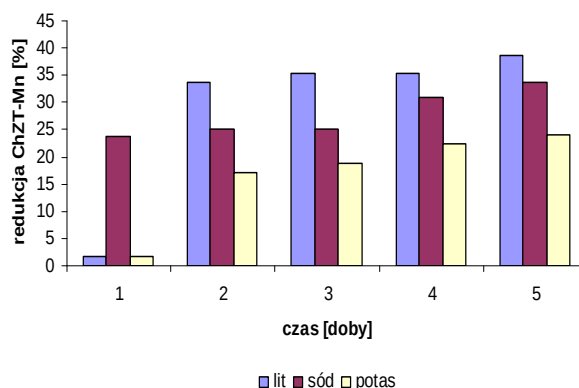
Przy użyciu programu Gaussian wykonano **obliczenia kwantowo-mechaniczne** polegające na optymalizacji struktur (policzono parametry geometryczne cząsteczek kwasu *o*-aminonikotynowego i jego soli z litem, sodem i potasem, tj. długości wiązań, wielkości kątów, momenty dipolowe i energie). Do obliczeń zastosowano metodę B3LYP z bazą 6-311**. Wykonano obliczenia dla różnych konformacji kwasów (rys. 11). Wartości energii i momentów dipolowych poszczególnych struktur są następujące: (a) $E = -492,382$ a.u., moment dipolowy = 1,199 D; (b) $E = -492,379$ a.u., moment dipolowy = 1,491 D; (c) $E = -492,352$ a.u., moment dipolowy = 3,130 D i (d) $E = -492,354$ a.u., moment dipolowy = 4,750 D. Obliczono też parametry strukturalne cząsteczek soli *o*-aminonikotynianów litu, sodu o potasu. Wartość momentu dipolowego wzrasta w szeregu kwas $\rightarrow$ Li $\rightarrow$ Na $\rightarrow$ K i wynosi odpowiednio: 1,199; 5,171; 8,071; 9,812.



Rys. 11. Zoptymalizowane struktury kwasu *o*-aminonikotynowego (Świsłocka i in., 2009)

Analizując parametry geometryczne można zaobserwować regularne zmiany w szeregu: kwas $\rightarrow$ Li $\rightarrow$ Na $\rightarrow$ K. Rosną długości wiązań: C3-C4, C1-N2, N2-H2, C2-C6 oraz maleją: C2-C3, C4-C5, C6-O1, C6-O2. Wraz ze wzrostem masy atomowej litowca rośnie również długość wiązania między atomem tlenu a atomem metalu. Rosną kąty między atomami: C2-C3-C4, N1-C1-C2, N1-C1-N2 i H1-N2-H2, a maleją między atomami C1-C2-C3, C2-C1-N2, C1-N2-H2 oraz H4-C3-C2.

W celu oceny **biodegradacji o-aminonikotynianów litu, sodu i potasu** przeprowadzono badania wpływu tych związków na wybrane wskaźniki zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Na ich podstawie określono możliwość biodegradacji tych związków. Jej przebieg oceniono na podstawie procentu redukcji biochemicznego zapotrzebowania na tlen i indeksu manganianowego (ChZT-Mn). W przypadku wszystkich soli przedstawionych na wykresach zauważono wyraźny wzrost % redukcji w miarę upływu czasu (rys. 12).



Rys. 12. Wykres redukcji indeksu manganianowego dla *o*-aminonikotynianów litu, sodu i potasu (1 mg/dm³)

Zmniejszenie zawartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen po pięciu dobach inkubacji wynosiło od około 30% do około 50%. Natomiast zmniejszenie wartości wskaźnika tlenowego jakim jest indeks manganianowy po pięciu dobach wynosiło od około 20% do około 39%. Procent redukcji ChZT-Mn zmniejszał się wraz ze wzrostem stężenia badanej soli. Spośród badanych związków największy procent redukcji tego wskaźnika uzyskano dla *o*-aminonikotynianu litu dla wszystkich analizowanych stężeń.

Na podstawie badań redukcji wybranych wskaźników zanieczyszczeń wód powierzchniowych należy stwierdzić, iż badane związki należą do związków trudno rozkładalnych. Można zauważyć, iż ich rozkład zależy od podstawionego metalu i maleje w szeregu Li $\rightarrow$ Na $\rightarrow$ K.

4. Wnioski

Podstawienie metalu w miejsce wodoru grupy karboksylowej powoduje zanik pasm pochodzących od drgań grupy karboksylowej kwasów *o*-anizowego, *o*-nitrobenzoesowego i *o*-aminonikotynowego, pojawienie się nowych związanych z drganiami anionu

karboksylanowego oraz zmianę położenia pasm przypisanych drganiom pierścienia i podstawników metoksyłowego, nitrowego i aminowego. W serii soli $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ regularnemu przesunięciu w widmach IR i Ramana ulega od kilkunastu do kilkudziesięciu pasm. Jednoczesne wyraźne przesunięcia pasm pochodzących od drgań układu aromatycznego w serii widm litowców zarejestrowanych różnymi technikami potwierdza, że przesunięcia te nie są przypadkowe.

1. Wyniki badań spektroskopowych przeprowadzonych z zastosowaniem FT-IR, FT-Raman, ^1H i ^{13}C NMR, UV oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych wskazują, że zmiana pozycji podstawnika metoksyłowego w pierścieniu znacznie bardziej wpływa na rozkład ładunku elektronowego ligandów niż zmiana kationu metalu w grupie karboksylanowej anyżanów. Ponadto jony litowców silniej wpływają na układ aromatyczny kwasu *o*-anyżowego niż kwasów *m*- i *p*-anyżowych. Natomiast wpływ kationów litowców na strukturę grupy karboksylanowej i metoksyłowej jest zauważalnie większy w strukturach *m*- i *p*-anyżanów niż *o*-anyżanów. Prawdopodobnie w przypadku *o*-anyżanów grupa metoksyłowa uczestniczy w koordynacji jonu litowca, w przeciwieństwie do struktur *m*- i *p*-anyżanów. Utworzenie sześcioczołowego pierścienia stabilizuje rozkład gęstości elektronowej w grupie karboksylanowej i metoksyłowej. Regularne przesunięcia niektórych pasm w widmach FT-IR, FT-Raman, ^1H i ^{13}C NMR w serii $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ anyżanów wskazują, że zaburzenie układu elektronowego ligandów zależy od określonych parametrów kationów metali (takich jak np. potencjał jonowy, promień jonowy czy masa atomowa).

W widmach kwasu *o*-nitrobenzoesowego i jego solach z litowcami zauważono systematyczne zmiany liczb falowych pasm: $\alpha(\text{CCC})$, $\gamma_s(\text{NO}_2)$, $\beta_s(\text{COO})$ i $\beta_{as}(\text{COO})$, wykazują one tendencję malejącą w szeregu $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. Analiza współczynników korelacji wykazała, że liczby falowe tych pasm wykazują istotne korelacje z wybranymi parametrami metali. Najlepsze korelacje w widmach IR i Ramana stwierdzono między liczbami falowymi a promieniem jonu i potencjałem jonowym.

2. Przeprowadzono badania wpływu *o*-metoksy-, *o*-nitrobenzoesanów oraz *o*-aminonikotynianów litu, sodu i potasu na wybrane wskaźniki zanieczyszczeń wód powierzchniowych. W przypadku *o*-anyżanów stwierdzono spadek zawartości tlenu rozpuszczonego i rosnące wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen, co świadczy o tym, że w badanych próbach zachodzi proces biodegradacji. Osiągnięto wysoki procent redukcji wskaźników zanieczyszczeń, co dowodzi, że badane związki są podatne na rozkład biochemiczny w analizowanych stężeniach. Badane związkami nie są toksyczne w stosunku do mikroorganizmów obecnych w środowisku wodnym. Stopień biodegradacji wykazuje tendencję malejącą w szeregu *p* → *m* → *o*- anyżanów litu,

sodu i potasu. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż *o*-nitrobenzoesany litu, sodu i potasu należąca do grupy związków powoli rozkładalnych. Wartości stosunku BZT_5/ChZT mieszczą się w przedziale 0,2-0,4 i redukcja ChZT wynosi 10–50%. Zauważyć można, iż rozkład badanych związków zależy od rodzaju podstawionego metalu i maleje w szeregu $\text{K} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{Na}$. W przypadku *o*-aminonikotynianów zmniejszenie zawartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen po pięciu dobach inkubacji wynosiło od około 30% do około 50%. Natomiast zmniejszenie wartości wskaźnika tlenowego jakim jest indeks manganianowy po pięciu dobach wynosiło od około 20% do około 39%. Procent redukcji ChZT-Mn zmniejszał się wraz ze wzrostem stężenia badanej soli. Spośród badanych związków największy procent redukcji tego wskaźnika uzyskano dla *o*-aminonikotynianu litu dla wszystkich analizowanych stężeń. Badane związki należą do związków trudno rozkładalnych.

3. Anyżany litowców wykazują niewielką aktywność przeciwdrobnoustrojową w stosunku do *Ps. aeruginosa*, *E. coli*, *Pr. vulgaris*, *St. aureus*. Wykazano korelacje między budową molekularną anyżanów litowców a ich aktywnością biologiczną. Użycie danych spektroskopowych do opisu struktury jest wystarczające do stworzenia statystycznie istotnych modeli regresji opisujących oraz pozwalających przewidzieć właściwości przeciwdrobnoustrojowe związków o podobnej budowie do badanych.

4. Analiza wyników badań mikrobiologicznych *o*-nitrobenzoesanów litu, sodu i potasu dowodzi, że szczególną aktywność (skuteczność) analizowane związki wykazały w stosunku do grzybów *Candida albicans*. Zarówno wartości MIC i MBC badanych soli w stosunku do grzybów były niższe niż wartości tych parametrów dla odpowiednich soli w odniesieniu do pozostałych szczepów (bakterii). Wykazano, iż wartości MIC w stosunku do *Candida albicans* rosły w następującej kolejności: *o*-nitrobenzoesan litu → *o*-nitrobenzoesan sodu → *o*-nitrobenzoesan potasu. Wartości MBC dla tego samego szczepu zmieniały się analogicznie. Badane sole okazały mniej skuteczne w odniesieniu do bakterii. W tym przypadku stężenia soli wykazujące działanie hamujące i bójcze są porównywalne.

Literatura

- Benigni R. (2003). Quantitative Structure – Activity Relationship (QSAR) Models Of Mutagens And Carcinogens. CRC Press LLC, USA.
- Dobrosz-Teperek K., Zwierzchowska Z., Lewandowski W., Bajdor K., Dobrowolski J.Cz., Mazurek A.P. (1998). Vibrational spectra of 5-halogenouracils part II – solids. *J. Mol. Struct.*, Vol. 471, 115-125.
- Frisch M. J., Trucks G.W., H.B. Schlegel, Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X.,

- Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery, Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman P., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. (2009). Gaussian 09, Revision A.11.2, *Gaussian Inc.*, Wallingford CT.
- Kalinowska M., Siemieniuk E., Kostro A., Lewandowski W. (2006a). The application of A_j , BAC, I6, HOMA indexes for quantitative determination of aromaticity of metal complexes with benzoic, salicylic, nicotinic acids and benzene derivatives. *J. Mol. Struct.: Theochem.*, Vol. 761, 129-141.
- Kalinowska M., Świsłocka R., Lewandowski W. (2006b). The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and ^1H , ^{13}C NMR) and theoretical studies of alkali metal *o*-methoxybenzoates. *J. Mol. Struct.*, Vol. 792-793, 130-138.
- Kalinowska M., Borawska M., Świsłocka R., Piekut J., Lewandowski W. (2007). Spectroscopic (IR, Raman, UV, ^1H AND ^{13}C NMR) and microbiological studies of Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Ag(I) picolinates. *J. Mol. Struct.*, Vol. 834-836, 419-425.
- Kalinowska M., Piekut J., Świsłocka R., Lewandowski W. (2010). Zależność między strukturą molekularną anyzónów i cynamonów litowców a ich aktywnością biologiczną określoną w stosunku do *Pseudomonas aeruginosa* i *Staphylococcus aureus*. W: „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”. Z. Hubicki (red.), UMCS Lublin, 93-99.
- Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandowska H. (2005a). The Influence of Halogens on the Electronic System of Biologically Important Ligands: Spectroscopic Study of Halogenobenzoic Acids, Halogenobenzoates and 5-Halogenouracils. *Inorg. Chem. Acta.*, Vol. 358, 2155-2166.
- Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandowska H. (2005b). The influence of metals on the electronic system of biologically important ligands. Spectroscopic study of benzoates, salicylates, nicotines and isoorotates. *J. Inorg. Biochem.*, Vol. 99, 1407-1423.
- Lewandowski W., Priebe W., Koczoń P., Mościbroda P., Orzechowska A. (1996). The influence of selected metals and halogens on the electronic system of benzoic acid. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, Vol. 355, 750-752.
- Lewandowski W., Dasiewicz B., Koczoń P., Skierski J., Dobrosz-Teperek K., Świsłocka R., Fuks L., Priebe W., Mazurek A.P. (2002). Vibrational study of alkaline metal nicotines, benzoates and salicylates. *J. Mol. Struct.*, Vol. 604, 189-193.
- Reva I.D., Stepanian S.G. (1995). An infrared study on matrix-isolated benzoic acid, *J. Mol. Struct.*, Vol. 349, 337-340.
- Stepanian S.G., Reva I.D., Radchenko E.D., Sheina G.G. (1996). Infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon matrix. *Vibr. Spectr.*, Vol. 11, 123-133.
- Świsłocka R., Piekut J., Kalinowska M., Lewandowski W. (2010). Spektroskopowe i mikrobiologiczne badania soli kwasów pikolinowych oraz *m*-ftalowego. W: „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”. Z. Hubicki (red.), UMCS Lublin, 70-77.
- Świsłocka R., Samsonowicz M., Regulska E., Lewandowski W. (2007). Theoretical and experimental IR, Raman and NMR spectra in studying the electronic structure of 2-nitrobenzoates. *J. Mol. Struct.*, Vol. 854-836, 389-398.
- Świsłocka R., Regulska E., Samsonowicz M., Lewandowski W. (2009). Experimental (FT- IR, FT- Raman, ^1H , ^{13}C NMR) and theoretical study of alkali metal 2-aminonicotines. *Polyhedron*, Vol. 28, 3556-3564.
- Torii H., Tatsumi T., Tasumi M., (1998). Effects of hydration on the structure, vibrational wavenumbers, vibrational force field and resonance raman intensities of *N*-methylacetamide. *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 29, 537-546.
- Todeschini R., Consonni V. (2000). Handbook Of Molecular Descriptors. Wiley-VCH, Weinheim.

**PHYSICOCHEMICAL, MICROBIOLOGICAL
AND BIODEGRADATION STUDIES OF SELECTED
DERIVATIVES OF BENZOIC ACIDS AND ITS SALTS.
SEARCHING FOR NEW ANTIMICROBIAL
COMPOUNDS APPLICABLE IN PROTECTION
AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Abstract: Still growing interest in studies of the effect of metal ions on the electronic system of carboxylic acids is caused by the huge biological importance of metal-ligand linkages. In the field of protection and environmental engineering metal complexes act as antimicrobial compounds safe for human and natural environment. In this work the results of physicochemical studies of alkali metal *o*-methoxybenzoates, *o*-nitrobenzoates and *o*-aminonicotines were presented. The following analytical methods were used: infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy (FT-Raman), electronic absorption spectroscopy (UV), magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C NMR) and quantum-mechanical calculations. The degrees of biodegradation of studied compounds were established on the basis of BZT, ChZT and RWO values.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach pracy statutowej S/WBiIS/21/07.

ANALIZA WPŁYWU OBCIĄŻENIA TEMPERATURĄ NA STAN ODKSZTAŁCEŃ I ZAGROŻEŃ KONSTRUKCJI BUDOWLANYCH

Janusz KRENTOWSKI*, Rościław TRIBIŁŁO

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: W pracy dokonano analizy wpływu zjawiska obciążenia temperaturą na procesy odkształcania i deformacji konstrukcji budowlanych. Jako przykład postawionej tezy przedstawiono analizę przyczyn awarii płyty górnej zbiornika na cieple medium, w której zidentyfikowano wady w postaci pęknięć wzdłuż kierunku zbrojenia głównego. Konstrukcja została zaprojektowana poprawnie przy uwzględnieniu działania obciążeń statycznych i dynamicznych. Nie uwzględniono wpływu obciążenia temperaturą, co przy wadach w projektowaniu zbrojenia rozdzielczego, skutkowało stanem degradacji konstrukcji. Podano koncepcję naprawy uszkodzonej płyty, zilustrowano proces realizacji wzmocnień. Uzasadniono tezę o możliwości wystąpienia wad konstrukcji w aspekcie pominięcia istotnego rodzaju obciążenia.

Słowa kluczowe: obciążenie temperaturą, zbiornik żelbetowy, odkształcenia, wzmocnienie.

1. Wprowadzenie

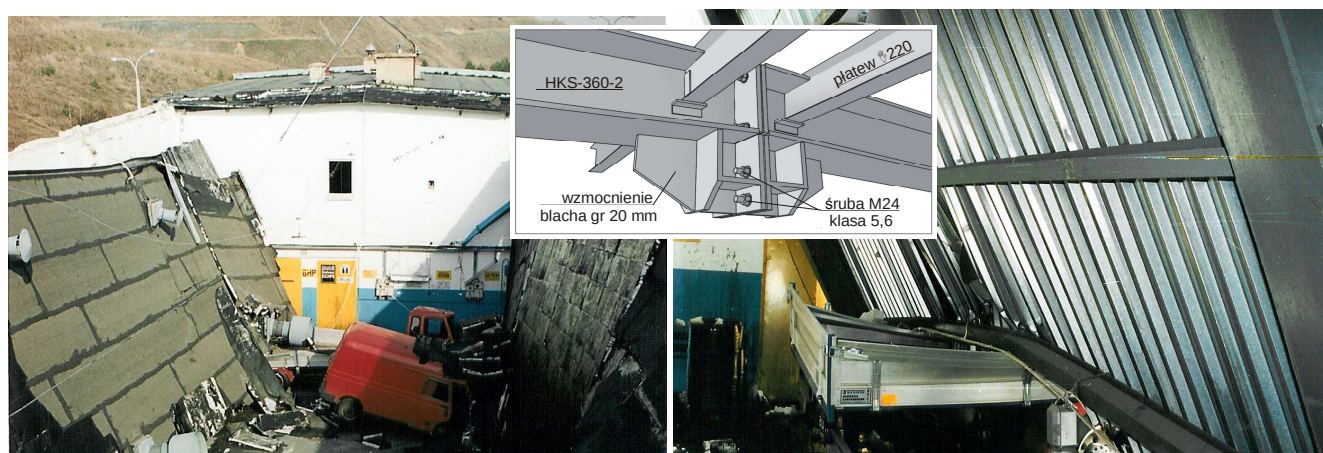
W procesie kształtowania obiektów budowlanych istotnym etapem jest poprawne ustalenie obciążeń, które mogą oddziaływać na elementy konstrukcyjne. W efekcie wieloletnich badań realizowanych przez autorów pracy wykazano, iż poza trudnymi do przewidzenia obciążeniami wyjątkowymi, których przykładowe skutki ilustrują rysunki 1 i 2, często niewłaściwie określa się również wpływ oddziaływań termicznych. Dodatkowe obciążenie, nieprzewidziane na etapie projektowania, skutkuje powstaniem stanu odkształceń, który może

wpływać na nośność konstrukcji lub na wartości estetyczne. Skutkiem obciążeń termicznych przekazywanych na powierzchnie wypraw tynkarskich, na których wykonano artystyczne freski lub reliefy, są spękania obniżające walory estetyczne lub niszczące strukturę historycznej substancji w obiektach zabytkowych lub monumentalnych (rys. 3). Niezamierzone efekty, zilustrowane na rysunku 4, w postaci nadmiernych odkształceń mogą powstać w wyniku obciążenia zmienną temperaturą powierzchni stropodachów, których warstwę przekrycia wykonywano z drewnopochodnych płyt wiórowych.

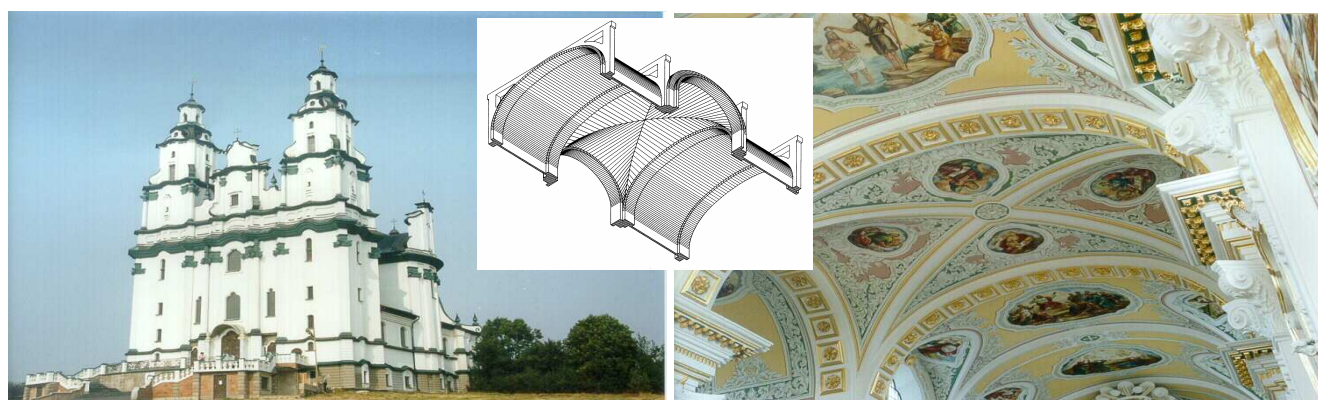


Rys. 1. Efekty działania obciążenia wyjątkowego w postaci wybuchu pyłu drzewnego

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: j.krentowski@pb.edu.pl



Rys. 2. Katastrofa stalowej konstrukcji przekrycia w efekcie ponadnormowego obciążenia śniegiem



Rys. 3. Elementy konstrukcji budynku monumentalnego narażone na działanie obciążenia termicznego



Rys. 4. Nadmierna deformacja drewnopochodnych elementów stropodachu niewentylowanego

Identyfikacja struktury i morfologii obciążeń w zrealizowanych i eksploatowanych konstrukcjach oraz ocena przyczyn ich powstawania stanowi istotny aspekt badań naukowych. Właściwy dobór metod badawczych, poprawna interpretacja wyników badań i analiz oraz dobór odpowiednich technologii weryfikacji założeń i wniosków muszą być udokumentowane zasobem wiedzy i doświadczeniem projektantów, wykonawców oraz użytkowników obiektów budowlanych (Drobiec i in., 2010). Istotne jest uwzględnienie konsekwencji oddziaływania obciążeń wyjątkowych w formie obciążeń pozastatycznych, na przykład wpływu temperatury

środowiskowej lub technologicznej na elementy konstrukcji zbiorników, skutkującego powstaniem stadium zagrożenia (Krentowski i Tribińo, 2010).

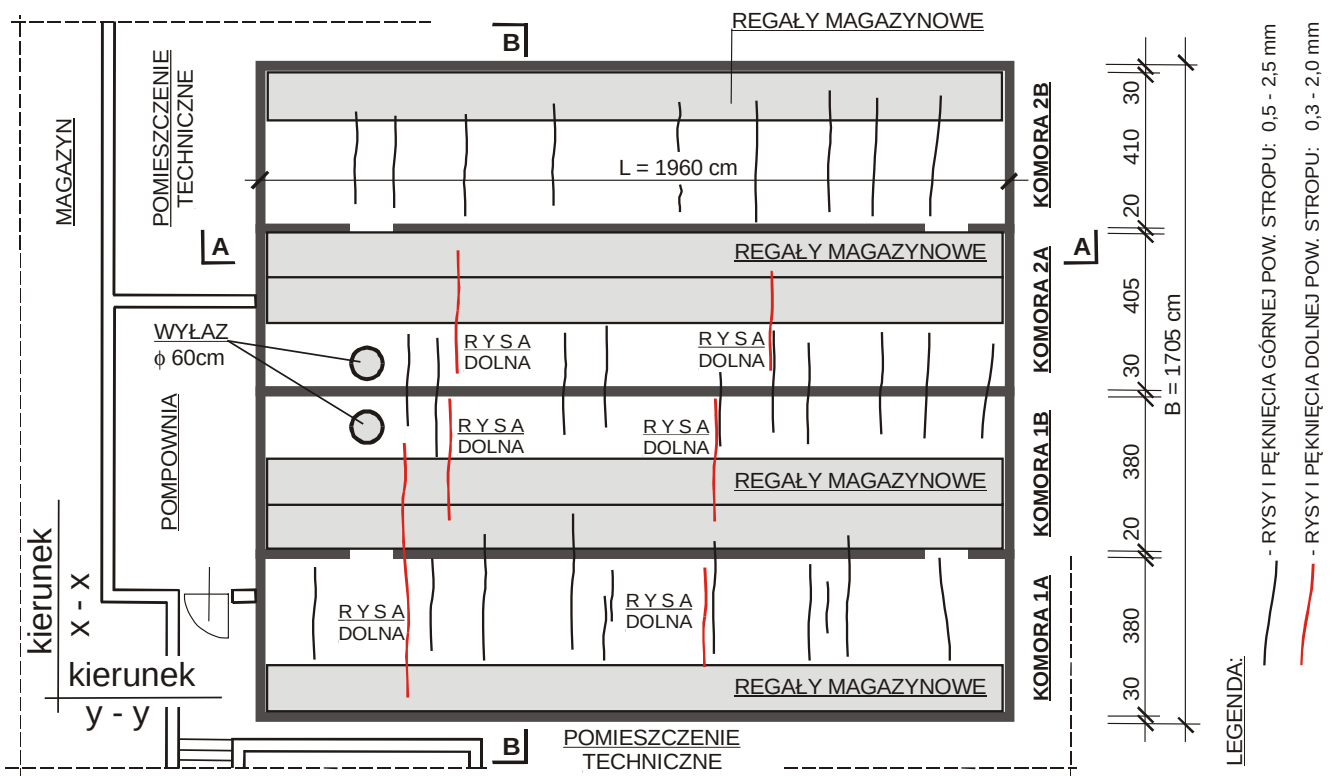
2. Charakterystyka rozwiązań konstrukcyjnych zbiornika

Podziemny zbiornik przeciwpożarowy o kształcie prostokątnym ukształtowano z dwóch komór, z których każda została przedzielona ścianą konstrukcyjną z dwoma prostokątnymi otworami, umożliwiającymi przepływ

wody w warunkach opróżniania. Zewnętrzne wymiary zbiornika, oznaczone na rysunku 5, wynoszą $17,05 \times 19,60$ metrów. Płytę dolną o grubości $0,40$ m posadowiono na rzędnej $-3,30$ m, przyjmując rzędną lokalną posadzki magazynowej parteru równą $0,00$ m. Grubość ściany środkowej wynosi $0,30$ m a grubości podłużnych ścian działowych podpierających górną płytę zbiornika i zmniejszających rozpiętość przęseł są równe $0,20$ m. Grubość ścian zewnętrznych i płyty górnej wynosi $0,30$ m. Poziom wody gruntowej stabilizował się na rzędnej $-2,10$ m. Wynika stąd, iż wysokość słupa wody obciążającej zewnętrzne ściany i dno zbiornika odpowiada $h = 1,20$ m. Fakt ten jest istotny w fazie opróżniania komory zbiornika, kiedy na płytę denną

komory będzie działało skierowane ku górze obciążenie odporem gruntu. Elementy konstrukcyjne zbiornika zaprojektowano z betonu klasy B30, a wymagania w zakresie szczelności oznaczono symbolem W8. Dostęp do każdej z komór zbiornika umożliwia jeden właz żeliwny o średnicy $\phi \square 60$ cm.

Stan wnętrza magazynu z uwzględnieniem technologii użytkowania płyty stropu nad zbiornikiem pokazano na rysunku 6. Rodzaj i stan zbrojenia głównego i prętów rozdzielczych w konstrukcji płyty górnej oraz rzeczywistą wytrzymałość betonu, a więc główne parametry ograniczające proces zarysowań, zidentyfikowano w efekcie prac badawczych.



Rys. 5. Układ komór zbiornika. Morfologia stanu zarysowań



Rys. 6. Widok hali magazynowej w strefie zbiornika. Przykłady działających obciążeń

3. Procesy kontrolne stanu destrukcji. Identyfikacja wad

W rezultacie przeprowadzonych badań makroskopowych potwierdzono, sygnalizowany przez użytkownika, fakt nieregularnych zarysowań posadzki, usytuowanych wzdłuż kierunku głównego zbrojenia płyty. Rysy o rozwarości w granicach 0,5-2,5 mm, lokalizowano w rozstawach 1,2-2,0 m. Koncentracja wad wystąpiła wzdłuż środkowej ściany podłużnej oraz na pozostałych przestrzeniach komunikacyjnych, narażonych między innymi na zmienne w czasie obciążenie wózkami z towarem. Morfologię występujących wad, widocznych na powierzchni płyty, zilustrowano na rysunku 5. W trakcie prowadzenia prac badawczych opróżniono zbiornik umożliwiając dokonanie oględzin dolnej powierzchni stropu. Szczegółowe badania makroskopowe potwierdziły hipotezę występowania rys i spękań również na dolnej powierzchni płyty zbiornika. Szerokość rozwarcia wad zinwentaryzowanych na dolnej powierzchni płyty wynosiła około 0,3-2,0 mm.

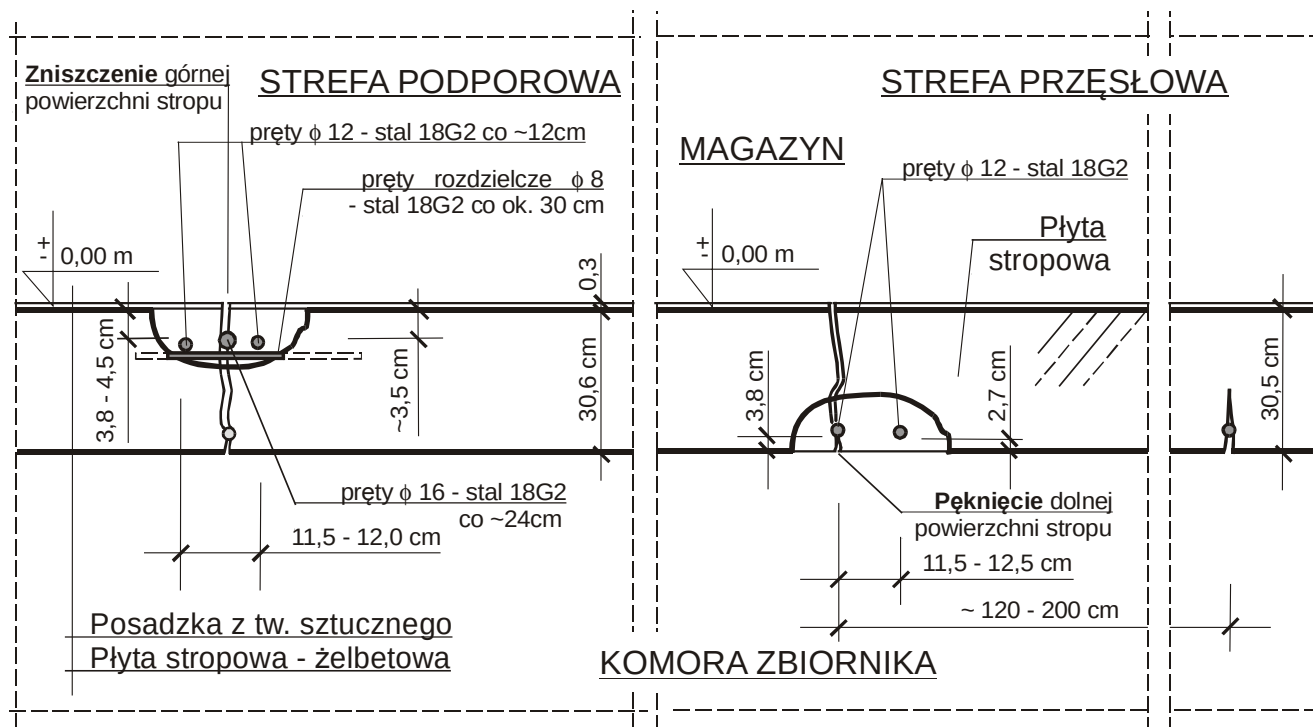
Badania stanu zbrojenia elementów żelbetowych realizowano stosując wstępne pomiary Fe-metryczne, co pozwoliło ograniczyć liczbę odkrywek i procesów niszczących (Runkiewicz, 2006). Identyfikując układ zbrojenia potwierdzono, iż rzeczywiste rozstawy prętów oraz sposób ich kształtowania są zgodne z rozwiązaniami projektowymi konstrukcji zbiornika (rys. 7). Płytę stropu zbiornika wykonano jako monolityczną o grubości około 30 cm, a zbrojenie górne w strefie podporowej usytuowano na wysokości około 3,5-4,5 cm poniżej powierzchni płyty. Pręty zbrojenia głównego i rozdzielczego wykonano ze stali klasy A-II, gatunku 18G2. Nie stwierdzono objawów korozji elementów

stalowych (Instrukcja ITB nr 361, 1999). W efekcie przeprowadzonych badań niszczących potwierdzono fakt pęknięcia płyty na pełnej grubości struktury żelbetowej.

Stan graniczny ugięć zidentyfikowano na podstawie pomiarów niwelacyjnych rzeczywistych odkształceń płyty. Największe przemieszczenia uzyskiwano w strefach destrukcji na całkowitej grubości płyty, wykazując lokalne stany zagrożeń w strefach pęknięć. Uzasadniono spełnienie warunku stanu granicznego użyteczności scharakteryzowanego nierównościami normowymi. Aktualną wytrzymałość betonu określono wstępnie na podstawie nieniszczących badań sklerometrycznych. Rzeczywistą klasę betonu zweryfikowano i potwierdzono w efekcie badań niszczących na podstawie normy PN-EN 12391-3:2002.

4. Stan obciążenia i wyłączenia płyty zbiornika

Płyta górna zbiornika przejmowała obciążenia wynikające z ciężaru stałego płyty, ciężaru palet z magazynowanymi towarami oraz ciężaru i ruchu środków transportowych. W analizowanym stanie ciężar regałów z produktami powodował największe wyłączenie materiału. Pasma transportowe usytuowano osiowo wzdłuż środkowej, podłużnej ściany zbiornika. W strefie transportowej wózki poruszały się w sposób nieregularny i uwarunkowany rozwiązaniami technologicznymi, uzasadnione więc było określenie pasma transportowego w sposób równomiernie rozłożony. W konfiguracji obciążeń uwzględniono również fakt, iż w pasmach składowania palet nie obciąża się płyty środkami transportowymi, a pasmo transportowe nie jest blokowane składowaniem palet. Analizowane przypadki obciążeń zilustrowano na rysunku 6.



Rys. 7. Detale zbrojenia płyty określone w efekcie prac inwentaryzacyjnych

W strefie dolnej płyty zbiornika zidentyfikowano zbrojenie z prętów ze stali 18G2 o średnicy $\phi \square 12$ mm, usytuowanych w rozstawach co 12 cm. Dla wysokości płyty $h = 0,30$ m graniczna wartość momentu zginającego przeszła wynosi $M_{Rd} = 75,92$ kNm. Maksymalny obliczeniowy moment przeszłowy określony na podstawie obliczeń jest równy $M_o = 32,64$ kNm.

Spełniony jest zatem warunek stanu granicznego nośności:

$$M_{Rd} = 75,92 \text{ kNm} > M_{Sd} = M_o = 32,64 \text{ kNm}, \quad (1)$$

określony w normie PN-B-03264:1984, którą wykorzystywano do projektowania konstrukcji.

W strefie górnej płyty zidentyfikowano zbrojenie z prętów ze stali 18G2 o średnicy $\phi \square 12$ mm, usytuowanych w rozstawach co 12 cm oraz dodatkowo z prętów

o średnicy $\phi \square 16$ mm, usytuowanych w rozstawach co 24 cm. Graniczna wartość momentu zginającego w strefie podpory wynosi $M_{Rd} = 135,10$ kNm. Maksymalny obliczeniowy moment przeszłowy określony na podstawie obliczeń wynosi $M_o = 75,25$ kNm. Również w tym przypadku spełniony jest warunek stanu granicznego nośności:

$$M_{Rd} = 135,10 \text{ kNm} > M_{Sd} = M_o = 75,25 \text{ kNm}, \quad (2)$$

określony w normach, co uzasadnia, iż proces zginania płyty w strefach prześel i podpór jest bezpieczny.

Ponieważ analiza stanu nośności granicznej w kierunku „x-x” określonego przez pręty zbrojenia głównego nie wyjaśniła zaistniałego procesu zarysowań i spękań, poddano analizie stan zginania pasm płytowych w kierunku „y-y”, wskazanym na rysunku 5.

Najważniejszym parametrem weryfikującym stan zginania płyty górnej zbiornika w kierunku „y-y” jest różnica między temperaturą obu powierzchni przegrody (Krentowski i in., 2007). Wartości parametrów T_d i T_g , czyli rzeczywistych temperatur na dolnej i górnej powierzchni płyty zidentyfikowano metodą pomiarów pirometrycznych. Badania realizowano w sezonie zimowym. Dla wartości $\Delta T = +3^\circ\text{C} - 14^\circ\text{C} = -11^\circ\text{C}$ obliczono, iż jeden metr szerokości płyty jest zginany momentem o wartości $M_y(\Delta T) = 33,40$ kNm/m.

Minimalny przekrój zbrojenia usytuowanego przy rozciąganej krawędzi przekroju, wg PN-B-03264:2002, w elementach zginanych bez udziału siły podłużnej, powinien wynosić $A_{s1,min} = 0,0013bd = 3,25 \text{ cm}^2$. W kierunku „y-y” płyty zbiornika usytuowano pręty rozdzielcze o średnicy 8 mm ze stali 18G2 w rozstawie co 30 cm. Rzeczywisty procent zbrojenia jest zatem równy $A_{s1} = 1,67 \text{ cm}^2 < A_{s1,min} = 3,25 \text{ cm}^2$, co uzasadnia wykorzystanie analizy rozkładu naprężeń w określeniu nośności granicznej jak dla przekroji betonowych. Momenty zginające płytę określone są wzorem (Kączkowski, 2000):

$$M_y = -D(1+\nu) \frac{\alpha_t \cdot \Delta T}{h}, \quad (3)$$

gdzie: D jest sztywnością płyty, ν jest współczynnikiem Poissona, h jest grubością płyty, α_t jest współczynnikiem rozszerzalności liniowej betonu, $\Delta T = T_d - T_g$ oznacza największą różnicą temperatur między dolną a górną powierzchnią płyty.

Nośność graniczną struktury betonowej klasy B30 w kierunku „y-y” określa nierówność normowa:

$$M_y(\Delta T) = 33,40 \text{ kNm} > R_{bbz} \cdot 0,292 \cdot b \cdot h^2 = 23,91 \text{ kNm} \quad (4)$$

a niespełnienie warunku normowego, w postaci obliczonej silnej nierówności, dokumentuje przyczynę powstania zniszczeń struktury betonu.

Naprężenia w skrajnych pasmach betonu klasy B30 wynoszą

$$\sigma_y = \frac{M}{W_f} = \frac{M}{0,292 \cdot b \cdot h^2} = 1,27 \text{ MPa} > R_{bbz} = 0,91 \text{ MPa} \quad (5)$$

uzasadniając spękania i zniszczenie płyty górnej i są przyczyną stanu awaryjnego płyty.

Analizując normatywne wartości obliczeniowe stwierdzono, iż ekstremalne obciążenia temperaturą mogą wystąpić w okresie letnim i zwiększyć efekty procesów zginania obliczone w analizie nośności metodą stanów granicznych. Sformułowane wnioski potwierdzają zrealizowane badania pirometryczne uwzględniające procesy nasłonecznienia i parowania.

Wykorzystując fakt, iż $M_x(\Delta T) = M_y(\Delta T)$ obliczono momenty zginające M_x rozciągające dolne zbrojenie płyty, osłabiające nierówność normową, jednak spełniony pozostaje warunek

$$M_{Sd} = M_x = M_{ox} + M_{ox}(\Delta T) = 32,64 + 33,40 = 66,04 \text{ kNm} < M_{Rd} = M_{gr} = 75,92 \text{ kNm} \quad (6)$$

Stan konstrukcji płyty w strefie podłużnych ścian podporowych nie jest poprawny również w zakresie projektowania prętów rozdzielczych. Stosunek nośności prętów rozdzielczych N_{or} do nośności zbrojenia górnej strefy płyty N_{on} nie spełnia warunku konstrukcyjnego normy, ponieważ

$$N_{or} / N_{on} = 0,09 < 0,10. \quad (7)$$

Uzasadniono zatem, iż wydzielone kolejnymi rysami pasma płytowe stwarzały stan zagrożenia, szczególnie podczas zmian obciążenia spowodowanego dynamicznym oddziaływaniem środków transportowych, przy równoczesnym procesie obciążania materiałami magazynowymi. Skokowo zmienna, nieciągła funkcja siły poprzecznej $Q(P_v)$ między dwoma sąsiednimi pęknięciami, mogła spowodować „tąpnięcie” betonu i katastrofę powodującą zniszczenie fragmentu stropu.

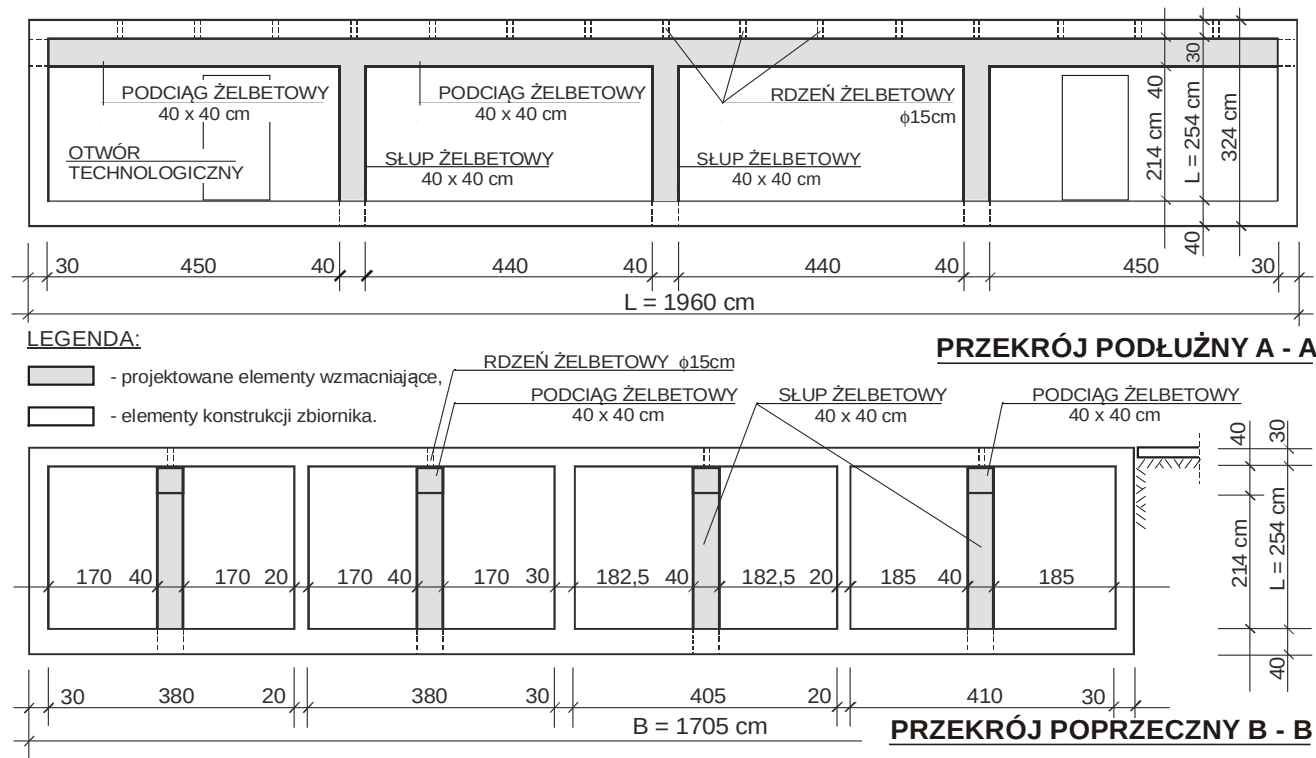
5. Konstrukcja wzmacniająca płytę stropu zbiornika

Zbiornik podziemny zlokalizowany w hali magazynowej wykonano z betonu zbrojonego. Inwentaryzowane stadium awarii objęło zasięgiem płytę górną zbiornika przy poprawnym stanie technicznym dna i ścian konstrukcyjnych. Z tego względu zdecydowano wykonać roboty naprawcze również z betonu zbrojonego, łącząc trwale konstrukcyjne elementy wsporcze, przywracając wymagane cechy bezpieczeństwa.

W celu poprawnej realizacji konstrukcji wsporczych niezbędne było dokonanie oceny fazy pracy materiałów konstrukcyjnych (Runkiewicz, 2011). Na podstawie przeprowadzonych badań i identyfikacji procesu odkształceń ustalono, iż płyta górna, mimo uzasadnionych zniszczeń, nie utraciła cech sprężystych, uogólnionych do dwuwymiarowego obszaru. Konsekwencją wskazanych wyników prac badawczych było opracowanie koncepcji (rys. 8) oraz dokumentacji wykonawczej, a następnie przystąpienie do stadium realizacji wzmocnień. Żelbetową konstrukcję monolityczną wykonano z betonu klasy C35/45, w postaci czteroprzęsłowego podciagu o wymiarach 40x40 cm, opartego w gniazdach, profilowanych w skrajnych ścianach szczytowych zbiornika oraz na słupach o przekroju kwadratowym, 40x40 cm. Podciąg połączono z płytą górną zbiornika indywidualnie projektowaną strukturą okrągłych trzpieni, redukujących wzajemne przemieszczenia w kierunku pionowym wyodrębnionych pasm płytowych, minimalizując je do wartości $\Delta Z \rightarrow 0$. Ze względu na zbliżone wysokości obu elementów, fragmenty spękanych przekroji płyt betonowych będą charakteryzowały się kątem obrotu i krzywizną zmniejszającą efekty destrukcji.

Wzmocnienie płyty górnej zbiornika realizowano etapami. Kolejność robót wynikała z procesu technologii użytkowania magazynu przez użytkownika oraz zapewnienia odpowiedniej ilości wody do celów gaśniczych. Konstrukcję betonowano poprzez otwory o średnicy $\phi 150$ mm, wykonane w formie odwiertów (rys. 9). Do procesu zagęszczania betonu klasy C35/45, wykorzystywano pogrążalne wibratory buławowe. Wszelkie łączenia prętów wykonywano na zakład o długości 60 cm. Niedopuszczalne było łączenie prętów poprzez spawanie, z uwagi na brak właściwej wentylacji w pomieszczeniach komór zbiornika.

Na trwałość współpracy zbrojenia z betonem ma wpływ środowisko powietrzne z parą nasyconą wewnątrz zbiornika i woda magazynowana wewnątrz komór. Są to zasadnicze czynniki obniżające trwałość konstrukcji, a szczególnie degradujące proces ochronny zbrojenia przed wpływem wody i wilgoci. Implikowało to konieczność wykonania iniekcji ciśnieniowej w strefach przestrzeni rys i pęknięć, przeciwdziałającej procesom korozji zbrojenia przez zamknięcie dostępu wilgotnego powietrza i równoczesne zespolenie rozwartych krawędzi. Zastosowano żywicowy materiał iniekcyjny włączany wysokociśnieniową pompą iniekcyjną. Etapy realizacji konstrukcji wzmacniającej przedstawiono na rysunku 10. Wykonana konstrukcja zabezpieczy obiekt przed procesami degradacji a okres eksploatacji płyty górnej zbiornika zapewni trwałość równorzędną pozostałym elementom obiektu w istniejących warunkach wpływu środowiska, określonego klasą XC-4. Wykonana konstrukcja powinna być monitorowana zgodnie z warunkami określonymi w ustawie (Dz. U. nr 156, 2006).



Rys. 8. Koncepcja konstrukcji wzmacniającej płytę zbiornika



Rys. 9. Odwierty rdzeniowe płyty zbiornika. Próbkę przygotowane do badań w maszynie wytrzymałościowej



Rys. 10. Realizacja wewnętrznej konstrukcji wzmacniającej płytę zbiornika

6. Podsumowanie

Wady w projektowaniu prętów rozdzielczych zbrojenia płyty górnej zbiornika stymulowały zaistnienie stanu awaryjnego konstrukcji. Przekrój płyty w kierunku „y-y”, prostopadłym do zbrojenia głównego, zaklasyfikowano jako betonowy, gdyż zastosowano zbrojenie o przekroju mniejszym niż wymagany zapisami normy. Nośność niezbrojonego elementu betonowego, obciążonego różnicą temperatur na dolnej i górnej powierzchni płyty, okazała się niewystarczającą, co skutkowało zniszczeniem struktury betonu wskutek działania momentów zginających $M_x(\Delta T)$ i powstania pęknięć płyty wzdłuż kierunku „x-x”, równoległego do kierunku zbrojenia głównego.

Wykazano, iż wpływ obciążeń termicznych, zarówno technologicznych jak i środowiskowych, skutkuje zwiększeniem stanu odkształceń i musi być uwzględniony na etapie kształtowania konstrukcji obiektu budowlanego, ponieważ może prowadzić do wystąpienia stanu zagrożenia katastrofą (Ajdukiewicz i in., 2005).

Literatura

Ajdukiewicz A., Szojda L., Wandzik G., Węglorz M. (2005). Stan awaryjny i sposób naprawy szczelinowego zbiornika na

- węgiel. W: materiały XXII Konferencja Naukowo-Techniczna – Awarie budowlane, Szczecin – Międzyzdroje.
- Drobiec Ł., Jasiński R., Piekarczyk A. (2010). Diagnostyka Konstrukcji Żelbetowych. Metodologia, Badania Polowe, Badania Laboratoryjne Betonu i Stali. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kączkowski Zb. (2000). Płyty. Obliczenia Statyczne. Arkady, Warszawa.
- Krentowski J., Tribiło R. (2010). Wpływ obciążenia temperaturą na stan odkształceń płyty przekrywającej zbiornik wypełnionym ciepłym medium. *Przegląd Budowlany*, 5/2010.
- Krentowski J., Szeląg R., Tribiło R. (2007). Stany graniczne konstrukcji zbiorników żelbetowych uogólnione o funkcje nasłonecznienia. *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Budownictwo*, No 31, Białystok.
- Runkiewicz L. (2006). Diagnostyka konstrukcyjna obiektów budowlanych. *Przegląd budowlany*, 3/2006.
- Runkiewicz L. (2011). Charakterystyka materiałowa zagrożeń, awarii i katastrof budowlanych. *Materiały budowlane*, 2/2011.
- Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane. *Dz.U. nr 156 z 2006 r.*, poz. 1118 (tekst jednolity z późniejszymi zmianami).
- Instrukcja nr 361/1999. Zasady oceny bezpieczeństwa konstrukcji żelbetowych., *Instytut Techniki Budowlanej*, Warszawa, 1999.

**ANALYSIS OF THE IMPACT
OF TEMPERATURE LOAD ON THE BUILDING
CONSTRUCTION STRAIN STATE**

Abstract: The authors analyze the impact of the phenomenon of temperature load on the building structure deformation processes. As an example, the failure of the top plate of the tank to the liquid medium was described. Defects such as cracks along the direction of the main reinforcement in the structural elements occurred. The structure was designed properly in terms of static and dynamic loads, but without taking into account the impact of temperature load. As a result of

the analysis, errors in the design of distributive reinforcement are shown, which resulted in a state of the structure degradation. The concept of repairing a damaged tank plate is given. Authors present the course of reinforcement works. The stated thesis of the possibility of design defects or errors in terms of missed important type of load was confirmed.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach Pracy Statutowej nr S/WBiŚ/3/09

ZMIANA STRUKTURY PRZESTRZENNEJ ZABUDOWY GMINY SUPRAŚL I ZABŁUDÓW W LATACH 1931-1998

Paweł PRÓCHNICKI*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Rozwój demograficzny i gospodarczy w różnorodny sposób oddziałuje na środowisko przyrodnicze. Jednym z elementów oddziaływania jest z pewnością rozwój osadnictwa zarówno miejskiego jak i wiejskiego. Celem pracy była analiza zmian w strukturze przestrzennej zabudowy w dwóch gminach wiejskich: Supraśl i Zabłudów, graniczących z miastem Białystok. Porównano zmiany struktury zabudowy w latach 1931, 1953, 1998. W pracy wykorzystano metodykę GIS i statystykę przestrzenną. Analizy wykazały silny wpływ rozwoju strefy podmiejskiej na rozwój osadnictwa na terenach wiejskich. Wpływ ten widoczny jest zarówno w aspekcie przestrzennym jak i struktury zabudowy.

Słowa kluczowe: osadnictwo, obszary wiejskie, struktura przestrzenna, statystyka przestrzenna, Moran's I, Ripley's K.

1. Wprowadzenie

W wielu rejonach świata urbanizacja silnie wpływa na środowisko naturalne i transformuje krajobraz, wywierając wpływ na strukturę, funkcję i dynamikę ekosystemów (Luck i Wu, 2002). Transformacje terenu połączone z ekspansją zabudowy znacząco wpływają na: bioróżnorodność, przepływ energii, cykle biochemiczne, klimat w skali regionalnej i lokalnej (Sukopp, 1998; McDonnell i in., 1997; Breuste i in., 1998; Baker i in., 2001). W związku z dużym nasileniem procesów urbanizacji, ważne jest analizowanie mechanizmów tego procesu. Pozwoli to na wypracowanie nowych standardów w gospodarowaniu i planowaniu przestrzennym i na zachowanie równowagi ekologicznej, minimalizując negatywne oddziaływanie na środowisko (Breuste i in., 1998, Forman, 1995).

Obserwacja procesów urbanizacji i zmian ich dynamiki przestrzennej i czasowej może być prowadzona w oparciu o analizę zdjęć lotniczych, archiwalnych i aktualnych map geograficznych i topograficznych oraz materiałów bibliograficznych (Forman, 1995). W analizie zebranych danych przestrzennych używa się metodyki GIS i statystyki przestrzennej dającej możliwość obliczenia wymiernych miar statystycznych do analiz porównawczych (Luck i Wu, 2002, Solon, 2009). W badaniach geograficznych coraz częściej wykorzystuje się tak zwaną statystykę przestrzenną (Rangel i in., 2010; Fortin i Dale, 2005). Podstawą jej stosowania jest

uwzględnianie w obliczeniach miar statystycznych, nie tylko jakościowych i ilościowych cech zmiennych, ale także ich położenia przestrzennego. W obliczeniach może być pomocne specjalistyczne oprogramowanie, wykorzystujące bezpośrednio mapy numeryczne GIS (Rosenberg i Anderson, 2011; Rangel i in., 2010). Wykorzystując informację o położeniu przestrzennym zjawisk i obiektów można przeprowadzać szereg testów (np. Ripley's K), oceniających strukturę przestrzenną danych punktowych jednej kategorii (Ripley, 1976; Haase, 1995; Dale, 1999), jak i wielu kategorii (Andersen, 1992, Barot i in., 1999; Dixon, 2002). Wiele testów i analiz (np. Moran's I, Geary's c, LISA), diagnozujących typ rozkładu przestrzennego, opartych jest na autokorelacji przestrzennej (Rangel i in., 2010; Legendre i Fortin, 1989). Inne testy korelacyjne, jak test Mantela, Pearsona, porównują rozkład przestrzenny dwóch zmiennych i są podstawą analiz zmienności przestrzenno-czasowej (Dutilleul, 1993; Dutilleul i in., 2000; Fortin i Dale, 2005).

Celem pracy była analiza zmian w strukturze przestrzennej zabudowy w dwóch gmin wiejskich: Supraśl i Zabłudów. Gminy te graniczą bezpośrednio z miastem Białystok. Analiza miała charakter diachroniczny. Porównano zmiany struktury zabudowy w latach 1931, 1953, 1998. Ocena wpływu miasta i rozwijającej się jego strefy podmiejskiej może mieć ważne implikacje w gospodarowaniu przestrzenią i ocenie wpływu na środowisko przyrodnicze.

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: p.prochnicki@pb.edu.pl

2. Metodyka i materiały

W pracy wykorzystano archiwalne mapy topograficzne w skali 1:100 000 z lat: 1931, 1953 i 1998. Na ich podstawie opracowano numeryczne mapy rozmieszczenia zabudowy gmin: Supraśl i Zabłudów. Wykorzystano do tego oprogramowanie z zakresu GIS – Geomedia Professional. Rastrowe obrazy map topograficznych umieszczono we wspólnym jednorodnym układzie odniesienia. Na mapy numeryczne przeniesiono granice posesji i pojedynczych zabudowań, pomierzono ich powierzchnię i zapisano ją jako atrybut obiektu. Do obliczeń statystycznych przygotowano:

- kartogramy o wielkości pola 500x500 m; w każdym z pól zsumowano powierzchnię zabudowy;
- centroidy obiektów reprezentujących poszczególne posesje lub zwartą zabudowę; powiązano z nimi informację o powierzchni reprezentowanego obiektu na mapie.

W obliczeniach przestrzennych miar statystycznych wykorzystano oprogramowanie: Passage 2 (Rosenberg i Anderson, 2011) i SAM 4 (Rangel i in., 2010). Zgromadzone dane w postaci mapy numerycznej wykorzystano do obliczeń. Przeprowadzono trzy testy: Peareson'a, Ripley's K i Moran's I. Test Pearson'a jest testem korelacyjnym bardzo popularnym w wielu dziedzinach. Określa on poziom zależności liniowej między zmiennymi (Łomnicki, 2000). Testowanie danych przestrzennych jest możliwe dzięki wprowadzeniu procedury CRH (Clifford i in., 1989). Procedura wykorzystuje podobieństwo wariancji do korekty stopni swobody i umożliwia określenie poziomu istotności testu. Może on być wykorzystany do badania podobieństwa rozmieszczenia danych punktowych w dwóch macierzach. Jako zmienne traktowane są wówczas współrzędne geograficzne (Fortin i Dale, 2005; Dutilleul, 1993). Współczynnik korelacji r Pearsona może przyjmować wartości od -1 do $+1$ (Rangel i in., 2010). Testem tym sprawdzano korelację przestrzenną rozmieszczenia zabudowy w kolejnych latach. Test Ripley's K pozwala ocenić rozkład przestrzenny danych punktowych przez porównanie z wzorcem hipotetycznym idealnie losowym. Rozkład danych porównywany jest do rozkładu Poissona. Test analizuje zmienność współczynnika dyspersji (skupień) w funkcji odległości. Wynikiem testu jest wykres współczynnika dyspersji $L(t)$ w funkcji odległości. Wartości $L(t) < 0$ interpretowane są jako rozkład regularny, $L(t) = 0$ jako rozkład losowy, a $L(t) > 0$ jako rozkład skupiskowy (Ripley, 1976; Dale, 1999). Test Moran's I jest diagnostyczny w zakresie struktury przestrzennej danych ciągłych w polach kartogramu. Jest to test autokorelacyjny, badający zależności przestrzenne (korelacje) obiektów tej samej grupy. Współczynnik I obliczany jest jako iteracja dla kolejnych przedziałów odległości. Test jest ustandaryzowany i przyjmuje wartości od -1 do $+1$. Wynikiem testu jest korelogram prezentujący zmienności autokorelacji w funkcji odległości. Przebieg linii korelogramu, a szczególnie jego przecięcia z osią X , pozwala ocenić typ rozkładu przestrzennego: losowy, gradientowy, równomierny,

skupiskowy regularny i skupiskowy nieregularny (Rangel i in., 2006; Legendre i Fortin, 1989; Fortin i Dale, 2005).

3. Obszar badań

Do badań wybrano dwie położone w województwie podlaskim gminy: Supraśl i Zabłudów (rys. 1). Obie gminy położone są w bezpośrednim sąsiedztwie miasta Białystok. Powierzchnia gminy Supraśl wynosi 187,96 km², a gminy Zabłudów – 339,76 km². Gminę Supraśl zamieszkuje 12 909 mieszkańców, a gminę Zabłudów – 8 448 mieszkańców, czyli odpowiednio 68,7 i 25 osób/km². Obydwie gminy mają charakter rolniczy. W gminie Supraśl 23% powierzchni to użytki rolne i 68% użytki leśne, a w gminie Zabłudów – 62% użytki rolne i 31% użytki leśne. Użytki leśne w gminie Supraśl w dużej mierze stanowi Puszcza Knyszyńska, objęta ochroną w ramach parku krajobrazowego. Dane dla gminy Supraśl są aktualne na rok 2004, gminy Zabłudów na rok 2006.



Rys. 1. Położenie obiektów badań: gmin Supraśl i Zabłudów

4. Wyniki i dyskusja

Powierzchnia zabudowy w gminie Supraśl w roku 1931 wynosiła 0,55 km², w roku 1953 – 1,12 km², a w roku 1998 wzrosła do 2,6 km². W badanym okresie zanotowano wzrost powierzchni zabudowy o około 400%. Wzrost ten wynika z rozwoju powierzchni rozwijających się przestrzennie miasteczek i wsi, jak również zabudowy

rozproszonej w północnej części gminy, blisko granicy z miastem Białystok (rys. 2). Powierzchnia zabudowy w gminie Zabłudów w roku 1931 wynosiła 1,8 km², w roku 1953 – 3,68 km², a w roku 1998 wzrosła do 3,98 km². W badanym okresie zanotowano wzrost powierzchni zabudowy o około 100%. W tej gminie rozwój zabudowy był najintensywniejszy w okresie powojennym do roku 1953 i zdeterminowany był głównie przez przestrzenny rozwój wsi. W kolejnych latach do roku 1998 był wyraźnie słabszy i związany był z rozwojem rozproszonej zabudowy w południowej i centralnej części gminy (rys. 3). Rozmieszczenie przestrzenne zabudowań (na bazie mapy centroid poszczególnych posesji) w kolejnych parach czasowych

analizowano testem Pearson'a. Współczynnik korelacji Pearsona r w gminie Supraśl dla pary czasowej 1931-1953 wyniósł 0,90, a dla kolejnej pary czasowej 1953-1998 wyniósł 0,75. Wysokie podobieństwo dla pierwszej pary czasowej jest charakterystyczne dla rozwoju obszarów wiejskich: zabudowa rozwija się wokół stałych punktów (wsi), warunkowana jest historycznymi założeniami, nie powstają dodatkowe punkty osiedleńcze. Znaczący spadek podobieństwa (o około 0,15) w kolejnej parze czasowej to wynik rozwoju osadnictwa rozproszonego przy granicy z miastem Białystok. Wokół miast tworzą się zazwyczaj strefy podmiejskie, w postaci koncentrycznych pasów, wkraczające na tereny wiejskie i modyfikujące jej strukturę i funkcję.

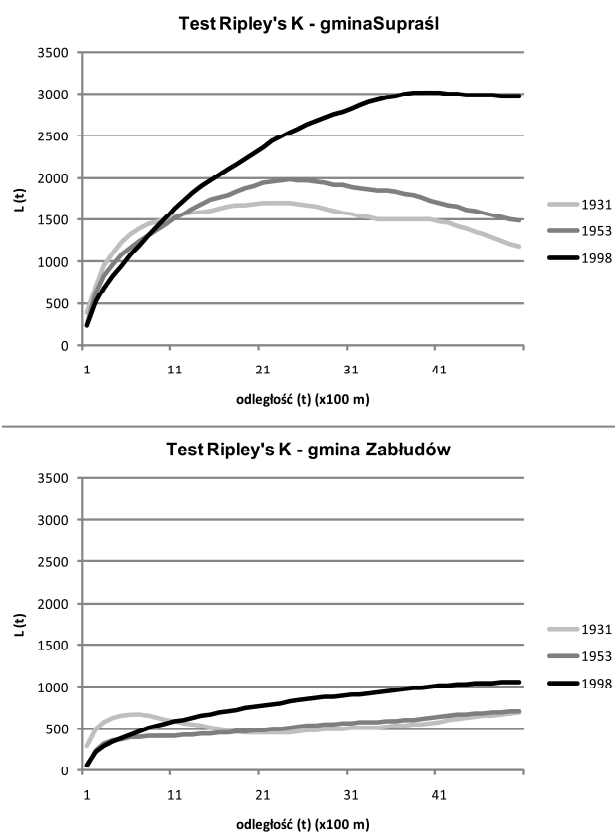


Rys. 2. Rozmieszczenie zabudowy na terenie gminy Supraśl

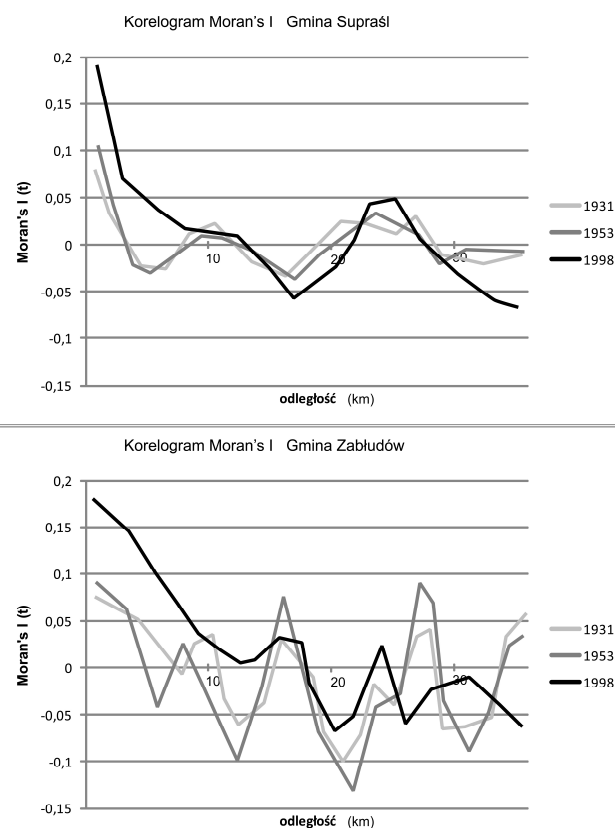


Rys. 3. Rozmieszczenie zabudowy na terenie gminy Zabłudów

Współczynnik korelacji Pearsona r w gminie Zabłudów dla pary czasowej 1931-1953 wyniósł 0,92, a dla kolejnej pary czasowej 1953-1998 wyniósł 0,83. Podobnie jak w gminie Supraśl, wysoka korelacja dla pierwszej pary czasowej to wynik rozwoju wsi i miasteczek. Spadek korelacji jest mniejszy niż w gminie Supraśl (o około 0,09), ale również świadczy o rozwoju strefy podmiejskiej miasta w postaci rozproszonej zabudowy. Kolejnym wykonanym testem był test Ripleya K przeprowadzonym na mapie centroid (rys. 4). W obydwu gminach wartości korelacji przestrzennej $L(t)$ są większe od 0, czyli osadnictwo ma charakter skupiskowy. W gminie Zabłudów siła skupień jest jednak zdecydowanie mniejsza (gdzie $L(t)$ osiąga maksymalnie wartość około 1000) niż w gminie Supraśl (gdzie $L(t)$ osiąga maksymalnie wartość około 3000) (rys. 4). W obu gminach skupienia zabudowy w roku 1931 i 1953 mają podobnych charakter. Dopiero w roku 1998 widać wyraźną zmianę trendu – najsilniej skupiska zaznaczają się: w gminie Zabłudów na 3,5 km, a w gminie Supraśl na 4 km. Obliczenia te potwierdzają ogólny trend do ekspansji zabudowy wokół już istniejących wsi i miejscowości. Tendencję tę widać również przy wizualnej ocenie map źródłowych (rys. 2 i 3). Mniejsza siła skupień w gminie Zabłudów – to przestrzenny efekt rozwoju strefy podmiejskiej w postaci rozproszonych pojedynczych zabudowań w północnej i centralnej części gminy. Strukturę zabudowy analizowano także testem na autokorelację przestrzenną Moran's I (rys. 5). Interpretacji korelogramów dokonano zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Fortin i Dale (2005). Linia korelogramu w roku 1931 i 1953 dla obu gmin ma bardzo podobny charakter: kilkakrotnie przecina zerową oś X , a wychylenia w stronę wartości dodatnich i ujemnych są dość regularne i osiągają podobny poziom. Pozwala to opisać strukturę przestrzenną zabudowy w gminach Supraśl i Zabłudów jako skupiska nieregularnej wielkości i nieregularnie rozmieszczone. Taki typ struktury jest typowy dla obszarów wiejskich. Zmiana w charakterze korelogramów widoczna jest dla stanu z roku 1998. W obu analizowanych gminach, początek linii korelogramu znacząco się podnosi (do wartości I około 0,2) i łagodnie opada, w gminie Supraśl przecina oś X na 13 km, a w gminie Zabłudów na 19 km. Taki obraz korelogramu świadczy o wykształcaniu się struktury gradientowej, przy czym w gminie Zabłudów ma ona silniejszy charakter. Powstawanie takiej struktury to efekt jednostronnego wkraczania strefy podmiejskiej. Tereny wiejskie przyległe do miasta stanowią ciekawe tereny inwestycyjne pod zabudowę mieszkaniową i usługową. Przekształcanie użytków rolnych i wykorzystanie ich pod zabudowę stopniowo sięga coraz dalej od miast i sprzyja wykształcaniu się struktury gradientowej (Forman, 1995). Rozwój struktury gradientowej na terenie gminy Supraśl jest mniej zaznaczony (w porównaniu do gminy Zabłudów). Wkraczanie strefy podmiejskiej jest ograniczone przez Park Krajobrazowy Puszczy Knyszyńskiej.



Rys. 4. Test Ripley's K prezentujące zmienność stopnia dyspersji przestrzennej (skupień) w funkcji odległości dla gmin Supraśl i Zabłudów w latach 1931, 1953 i 1998



Rys. 5. Korelogramy Moran's I prezentujące zmienność autokorelacji przestrzennej w funkcji odległości dla gmin Supraśl i Zabłudów w latach 1931, 1953 i 1998

5. Podsumowane i wnioski

W świetle analiz materiału kartograficznego i analiz przestrzennych na terenie gmin Supraśl i Zabłudów widoczne są zmiany w strukturze zabudowy. Analizowane gminy są pod silną presją procesów urbanizacyjnych mających swe źródło w rozwoju strefy podmiejskiej Białegostoku. Do roku 1953 osadnictwo w tych gminach rozwijało się w sposób typowy dla terenów wiejskich, tworząc układy skupiskowe. Po roku 1953 widocznych jest wyraźny trend przemiany tej struktury w układ gradientowy. Nasilenie rozwoju zabudowy najsilniejsze jest blisko granic z miastem. Na terenie gminy Supraśl procesy urbanizacji ograniczane są dzięki prawnej ochronie dużego kompleksu leśnego Puszczy Knyszyńskiej.

Literatura

- Andersen M. (1992). Spatial analysis of two species interactions. *Oecologia*, Vol. 91, 134-140.
- Baker L.A., Hope D., Xu Y., Edmonds J., Lauver L. (2001). Nitrogen Balance for the Central Arizona-Phoenix (CAP) Ecosystem. *Ecosystems*, Vol. 4, 582-602.
- Barot S., Gignoux J., Menaut J. C. (1999). Demography of savanna palm tree: predictions from comprehensive spatial pattern analysis. *Ecology*, Vol. 80, 1987-2005.
- Breuste J., Feldmann H., Uhlmann O. (1998). *Urban Ecology*. Springer, Berlin.
- Clifford P., Richardson S., Hémon D. (1989). Assessing the significance of the correlation between two spatial processes. *Biometrics*, Vol. 45, 123-134.
- Dale M. R. T. (1999). *Spatial pattern analysis in plant ecology*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Dixon P. M. (2002). Nearest-neighbor contingency table analysis of spatial segregation for several species. *Ecoscience*, Vol. 9, 142-142.
- Dutilleul P. (1993). Modifying the t test for assessing the correlation between two spatial processes. *Biometrics*, Vol. 49, 305-314.
- Dutilleul P., Stockwell J. D., Frigon D., Legendre P. (2000). The Mantel test versus Pearson's correlation analysis: Assessment of the differences for biological and environmental studies. *Journal of Agricultural, Biological and Environmental Statistics*, Vol. 5, 131-150.
- Forman R. (1995). *Land mosaics, the ecology of landscapes and regions*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Fortin M.-J., Dale M. R. T. (2005). *Spatial analysis: a guide for ecologists*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Haase P. (1995). Spatial pattern analysis in ecology based on Ripley's K-function: introduction and methods of edge correction. *Journal of Vegetation Science*, Vol. 6, 575-582.
- Legendre P., Fortin M.-J. (1989). Spatial pattern and ecological analysis. *Vegetatio*, Vol. 80, 107-138.
- Łomnicki A. (2000). *Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników*. PWN, Warszawa.
- McDonnell M.J., Pickett S., Groffman P., Bohlen P. (1997). Ecosystem processes along an urban-to-rural gradient. *Urban Ecosys*, Vol. 1, 21-36.
- Luck M., Wu J. (2002). A gradient analysis of urban landscape pattern: a case study from the Phoenix metropolitan region, Arizona, USA. *Landscape Ecology*, Vol. 17, 327-339.
- Rangel T. F., Diniz-Filho J. A. F., Bini L. M. (2010). SAM: a comprehensive application for Spatial Analysis in Macroecology. (Version 4). *Ecography*, Vol. 33, 46-50.
- Ripley B. D. (1976). The second-order analysis of stationary point processes. *Journal of Applied Probability*, Vol. 13, 255-266.
- Rosenberg M. S., Anderson C. D. (2011). PASSaGE: Pattern analysis, spatial statistics and geographic exegesis. Version 2. *Methods in Ecology and Evolution*, Vol. 2, 229-232.
- Solon J. (2009). Spatial context of urbanization: Landscape pattern and changes between 1950 and 1990 in the Warsaw metropolitan area, Poland. *Landscape and Urban Planning*, Vol. 93, 250-261.
- Sukopp H. (1998). *Urban ecology – scientific and practical aspects*. W: *Urban Ecology*. Breuste J., Feldmann H., Uhlmann O. (eds.). Springer, Berlin, 3-16.

CHANGES OF SPATIAL STRUCTURE OF SETTLEMENT IN SUPRAŚL AND ZABŁUDÓW COMMUNES WITHIN 1931-1998

Abstract: The economic and demographic development has a various impact on the nature environment. One of its impact element is urban and rural settlement expansion. The aim of work was to analyze changes in spatial structure of settlement within Supraśl and Zabłudów communes, which are located in the Białystok vicinity. The changes of structure in 1931, 1953 and 1998 were conducted. A GIS methods and spatial analysis were use in the study. The analysis reveals that development of suburban area has a significant influence on the development of settlement in a rural area. The impact is noticeable both in spatial aspect and structure aspect.

Badania przeprowadzono w ramach projektu nr S/WBiIS/1/2011, realizowanego w Katedrze Ochrony i Kształtowania Środowiska Politechniki Białostockiej. Autor dziękuje swoim dyplomantom: Annie Kuczko i Cezaremu Rytełowi za pomoc w przygotowaniu danych źródłowych.

MODELOWANIE FUNKCJONOWANIA ELEMENTÓW PODSYSTEMU DYSTRYBUCJI WODY W WARUNKACH DYNAMICZNYCH

Agnieszka TRĘBICKA*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: W pracy podjęto próbę analizy podsystemu dystrybucji wody miasta Białystok w przestrzennym i czasowym ujęciu z zastosowaniem modelowania komputerowego. Podjęcie badań w tym zakresie wynikało z potrzeby wypełnienia powstałej luki oraz podkreślenia faktu, iż podsystem dystrybucji wody pełni zasadniczą rolę w systemie zaopatrzenia miasta w wodę. Przedstawiono metodę konstruowania modelu sieci wodociągowej miasta Białystok, uwzględniającego dynamiczne warunki funkcjonowania, jego weryfikację i wykorzystanie wyników obliczeń. W ramach pracy opisana została ocena funkcjonowania podsystemu dystrybucji wody (PDW), na podstawie modelowania komputerowego określonych przypadków zmian wartości natężenia przepływu i ciśnienia wody oraz analizy reakcji podsystemu w całości lub na wybranych jego fragmentach na wprowadzane modyfikacje.

Słowa kluczowe: model matematyczny, system wodociągowy, sieć wodociągowa, modelowanie systemu.

1. Wprowadzenie

Podsystemy dystrybucji wody przedstawiają obraz złożonych struktur technicznych rozproszonych na bardzo dużych obszarach. Jednym z zasadniczych elementów związanych z zarządzaniem nimi, planowaniem modernizacji oraz możliwością rozbudowy są analizy produkcji i poboru wody przez odbiorców oraz wiarygodne prognozy przyszłych potrzeb wodnych. W sytuacjach nadzwyczajnych, tj. awarie, klęski żywiołowe itp., brak możliwości dostosowania pracy podsystemu dystrybucji wody do sytuacji zbliżonej do panujących w rzeczywistości warunków nie pozwala na skuteczną reakcję na te zdarzenia. Analizy tego rodzaju można wykonać z wykorzystaniem technik komputerowych pozwalających na zwiększenie możliwości różnych wariantów pracy PDW, przez co uzyskuje się większą liczbę alternatywnych rozwiązań, spośród których wyodrębnić można te, które najlepiej spełniają założone kryteria techniczne, ekonomiczne, czy też niezawodnościowe. Woda jest coraz cenniejsza, dlatego też konstruuje się różnego rodzaju algorytmy numeryczne umożliwiające odwzorowanie zmiennych warunków poboru wody i pracę podsystemów dystrybucji wody (Ambrose i Connolly, 1982; Bush i Uber, 1998). W pracy przedstawiono metodę modelowania parametrów hydraulicznych oraz badanie ich wpływu na działanie sieci wodociągowej w warunkach rzeczywistych

na przykładzie miasta Białegostoku, ze względu na bardzo duże znaczenie podsystemów dystrybucji wody dla rozwoju miast.

2. Charakterystyka badanego systemu zaopatrzenia w wodę

System zaopatrzenia w wodę Białegostoku powstał w pierwszych dekadach XIX wieku. Głównym źródłem wody dla miasta jest rzeka Supraśl. Woda jest ujmowana za pomocą dwóch ujęć wody. Jednym z nich jest ujęcie wody powierzchniowej z rzeki Supraśl, wspomagane wodami infiltracyjnymi, pochodzącymi również z tej rzeki. Ujęcie wody zlokalizowane jest w Wasilkowie ze stacjami uzdatniania wody w Wasilkowie i Pietraszach oraz pompownią wody II-stopnia w Pietraszach. Na terenie miasta przeważa zabudowa wielorodzinna. Aktualna liczba mieszkańców miasta wynosi około 287 500 osób. Liczba mieszkańców w zabudowie wielorodzinnej wynosi około 75% ogólnej liczby mieszkańców miasta. Realizowane budynki mieszkalne wyposażone są w pełnym zakresie w instalacje wodociągowo-kanalizacyjne. Zabudowa mieszkaniowa z okresu sprzed 1939 roku uległa stopniowej modernizacji i likwidacji. Budynki są modernizowane, wyposażane w instalacje wodociągowo-kanalizacyjne. Rozwój zakładów i obiektów użyteczności publicznej

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: agusia@pb.edu.pl

oraz zakładów przemysłowych w okresie ostatniego 10-lecia uległ ograniczeniu.

Badania sieci wodociągowej Białegostoku miały na celu sformułowanie nowych, bardziej racjonalnych warunków eksploatacji (zmniejszenie wartości ciśnienia) oraz określenie sposobów rozbudowy i modernizacji sieci wodociągowej, a w szczególności określenie rozmieszczenia pojemności wyrównawczej i rezerwowej awaryjnych zbiorników.

3. Założenia struktury badanego modelu podsystemu dystrybucji wody

Dla potrzeb opracowania przyjęto następujące założenia dotyczące badanego modelu podsystemu dystrybucji wody, a mianowicie:

- przeprowadzono schematyzację przestrzennego położenia węzłów i połączeń przewodów, a następnie zdefiniowano ich parametry;
- określono wysokości położenia węzłów oraz wartości długości średnic, współczynnik chropowatości bezwzględnej i współczynnik strat lokalnych przewodów;
- dobrano wielkość współczynnika chropowatości, co wiązało się ze specjalistycznymi badaniami na wyszczególnionych rurociągach o zróżnicowanej średnicy i czasie ich eksploatacji; w tym przypadku, konieczna jest znajomość roku budowy i rodzaju materiału z jakiego jest budowany rurociąg, aby na ich podstawie i przy wykorzystaniu danych zdefiniowanych w poszczególnych opcjach programu dokonać opcjonalnego liczenia;
- ustalono dla każdego węzła wartości dobowego poboru wody i obowiązującego godzinowego rozkładu z podziałem na dyskretne odcinki czasowe, co zaliczane jest do najistotniejszych etapów konstruowania modelu; obliczenia przeprowadzać można wówczas dla dowolnego fragmentu i dla całej doby przy jej podziale na etapy;
- obliczono wielkość poboru wody dla każdego kroku czasowego indywidualnie dla poszczególnych węzłów, na podstawie zadanej wielkości dobowego zapotrzebowania godzinowego rozkładu poboru wody i czynnika redukcyjnego, uwzględniającego wpływ niedoboru ciśnienia w stosunku do wymaganej jego wartości.

Wspomniane wyżej dane wprowadzono do odpowiednio skonstruowanej komputerowej bazy danych programu ISYDYW opracowanego w Instytucie Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska Politechniki Krakowskiej (Knapik, 1989).

Utworzono model zawierający:

- 269 węzłów,
- 293 odcinki (rurociągów),
- 5 rodzajów pomp, o odpowiednio przyporządkowanej liczbie jednostek pompowych zlokalizowanych na terenie dwóch pompowni Pietrasze i Jurowce (rys. 1).

4. Jakościowe szacowanie funkcjonowania podsystemu dystrybucji wody w ujęciu czasowym i przestrzennym ze strony odbiorców wody oraz eksploataatorów

Istniejący system PDW powinien podlegać ocenie zarówno ze strony użytkowników jak i ze strony eksploataatorów (Knapik, 1989):

- ocena ze strony użytkownika sprowadza się do oszacowania wymaganej ilości wody dostarczonej przy odpowiednim ciśnieniu i w określonym czasie;
- ocena ze strony eksploataatora określa stopień wykorzystania poszczególnych elementów PDW, ich współdziałanie oraz spełnianie założeń techniczno-ekonomicznych.

Określono:

- Wskaźnik Warunków Poboru Wody (WWPW), [%],
- Potencjał Wysokości Ciśnienia w Węzłach (PWCW), [m],
- Potencjał Wysokości Położenia Węzłów (PWPW), [m npm],
- Wskaźnik Wysokości Ciśnienia Nominalnego Pompowni (WCNP), [%],
- Wskaźnik Strat Ciśnienia na Sieci WSCS, [%],
- Potencjał Wysokości Ciśnienia Pompowni PWCP, [m].

Wyszczególnione powyżej wskaźniki pozwalają na obliczenie przy pomocy liczb wymiernych wielkości opisujących jakość działania podsystemu dystrybucji wody. Otrzymane wyniki reprezentują wartości przeciętne i zawierają statyczny zakres ich zmienności. Do oceny działania PDW zastosowano w pracy system mierników, pozwalający przedstawić ogromną liczbę wyników obliczeń symulacyjnych w sposób wymierny i przeglądowy. Kryteria wartościowania wskaźników przyjęto przy założeniu, że zostały one określone dla doby o średnim poborze wody.

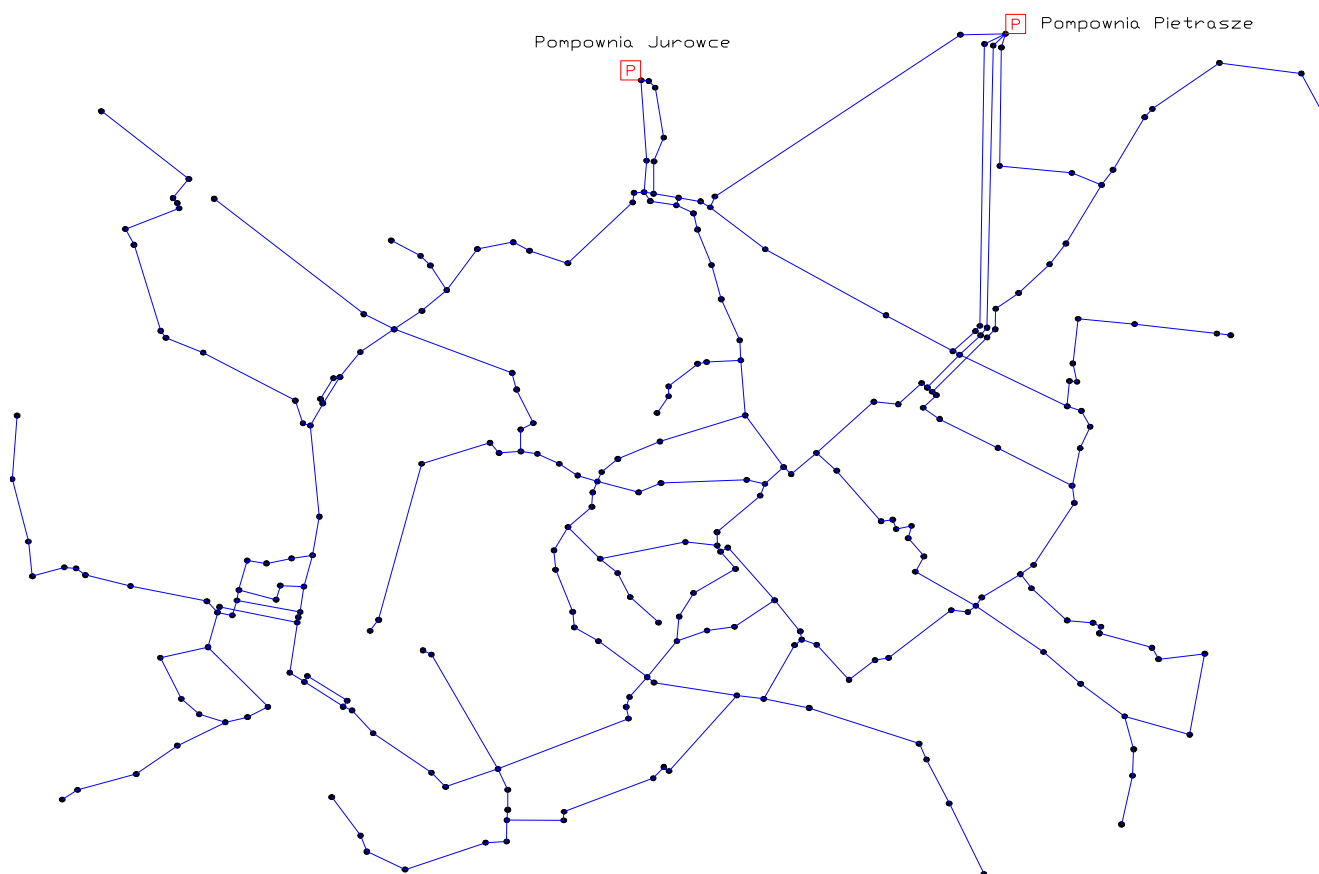
5. Opis wyników badań symulacyjnych podsystemu dystrybucji wody

Obliczenia symulacyjne przeprowadzono dla wybranych spośród całego układu PDW serii wariantów A, B, C, D i E, które dotyczyły funkcjonowania PDW, w których każdy odcinek modelu poddany został dokładnej obserwacji. Analizowano zmiany zachodzące nie tylko w samym elemencie podsystemu, ale również na obszarze całego PDW. Ponieważ nie wszystkie zaobserwowane sytuacje wywoływały istotne reakcje modelu, w związku z tym dokonano wyboru najbardziej reprezentatywnych (Trębicka, 2006). Wykorzystano wyniki obliczeń otrzymanych za pomocą skonstruowanego modelu zapotrzebowania na wodę i obliczeniowego modelu matematycznego analizowanego PDW miasta Białegostoku. Każda z rozpatrywanych serii badań została przeprowadzona dla dobowych cykli pracy (od godziny 6 do godziny 6) PDW odpowiadających dobie o średnim zapotrzebowaniu z podziałem na 15 minutowe kroki

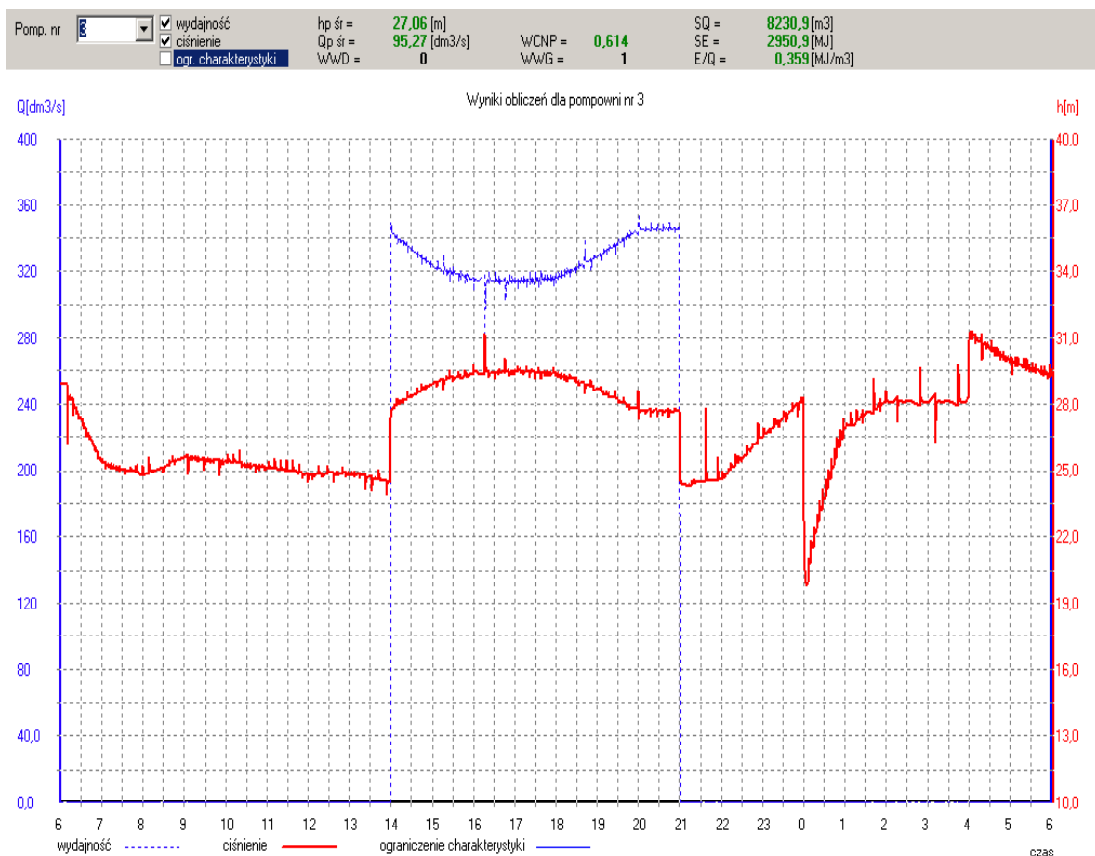
czasowe w ramach oceny funkcjonowania PDW dla różnych zakładanych przypadków oraz w celu oceny skutków hydraulicznych powstałych zdarzeń, w wyniku zaobserwowanych zmian. Seria wariantów **A** miała na celu odwzorowanie układu hydraulicznego sieci wodociągowej dla stanu istniejącego, będącego bazą do dalszych badań i porównań. Wyniki dla tej serii wykazały odpowiedni poziom układu symulującego normalne warunki eksploatacji PDW stanowiące poziom odniesienia i porównania dla kolejnych rozpatrywanych serii B, C, D i E. Warianty serii **B** obejmowały obliczenia dotyczące pojedynczych awarii sieci, w godzinach maksymalnego zapotrzebowania na wodę. Kolejno przeprowadzona została seria wariantów **C**. Obejmowały one obliczenia dotyczące kilku awarii PDW (2 lub 3) jednocześnie w godzinach maksymalnego rozbioru wody. Seria badań C, a zwłaszcza analiza jej wyników i stany zachowawcze pracy całego PDW stała się bazą do kolejnego eksperymentu oznaczonego jako seria **D**, która

dotyczyła głównie różnych sytuacji ekstremalnych w pompowniach II0, zlokalizowanych w węźle nr 1 (stacja wodociągowa Pietrasze) i w węźle nr 23 (stacja wodociągowa Jurowce), jak też i problemów z odcinkami przynależnymi do nich węzłowo. Do analizy wykorzystano odcinki 178, 12, 4, 8, 21, 22. Jako ostatnia, została rozpatrzona seria wariantów E, w której poddano analizie awarie jednostek pompowych na stacji Pietrasze i Jurowce (rys. 1).

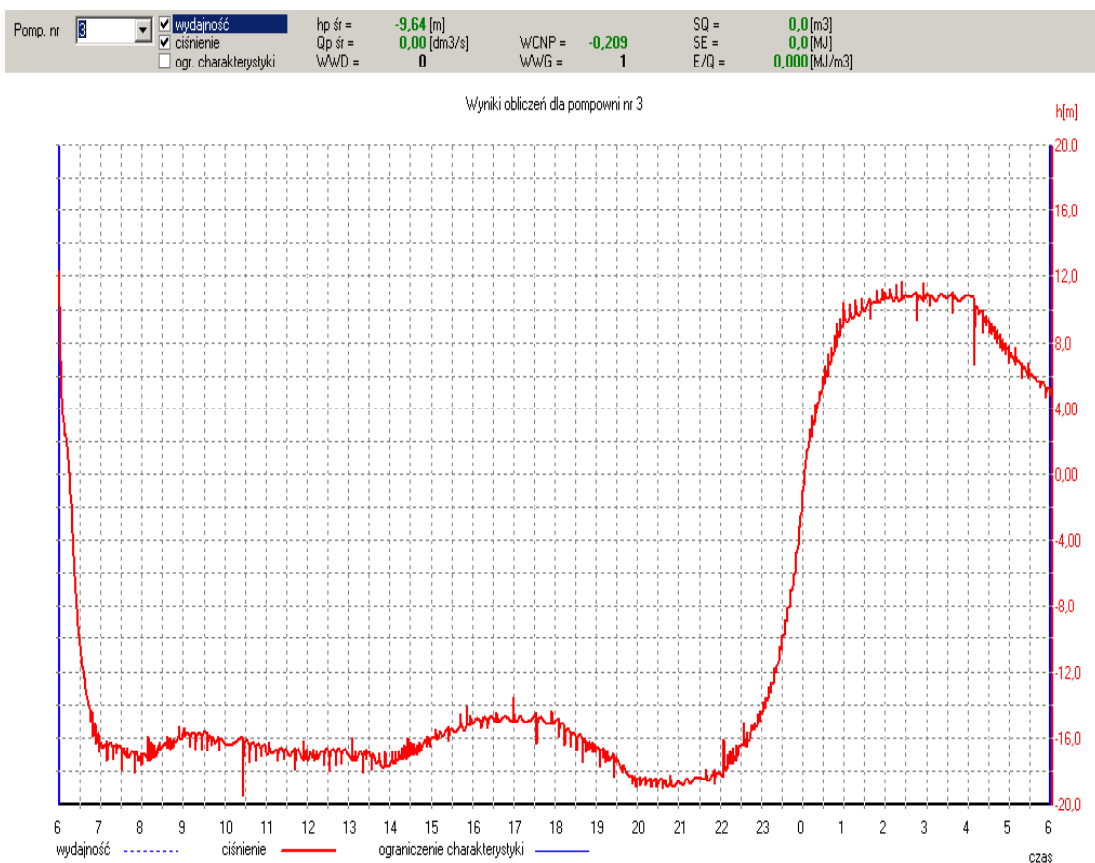
Przykład na rysunku 1 przedstawia schemat PDW Białegostoku z wyróżnionymi badanymi elementami wariantu E (pompowniami Jurowce i Pietrasze) wariantu E oraz porównania wykresów czasowego przebiegu parametrów pracy pompy P3 w pompowni Pietrasze (węzeł nr 1) dla wariantu A (rys. 2) i wykres czasowego przebiegu parametrów pracy pompy P3 w pompowni Pietrasze (węzeł nr 1) dla wariantu E4 (rys. 3) oraz wykres czasowych zmian WWPW dla obu wariantów (rys. 4 i 5).



Rys. 1. Schemat PDW Białegostoku z wyróżnionymi badanymi elementami wariantu E (pompownie Jurowce i Pietrasze)

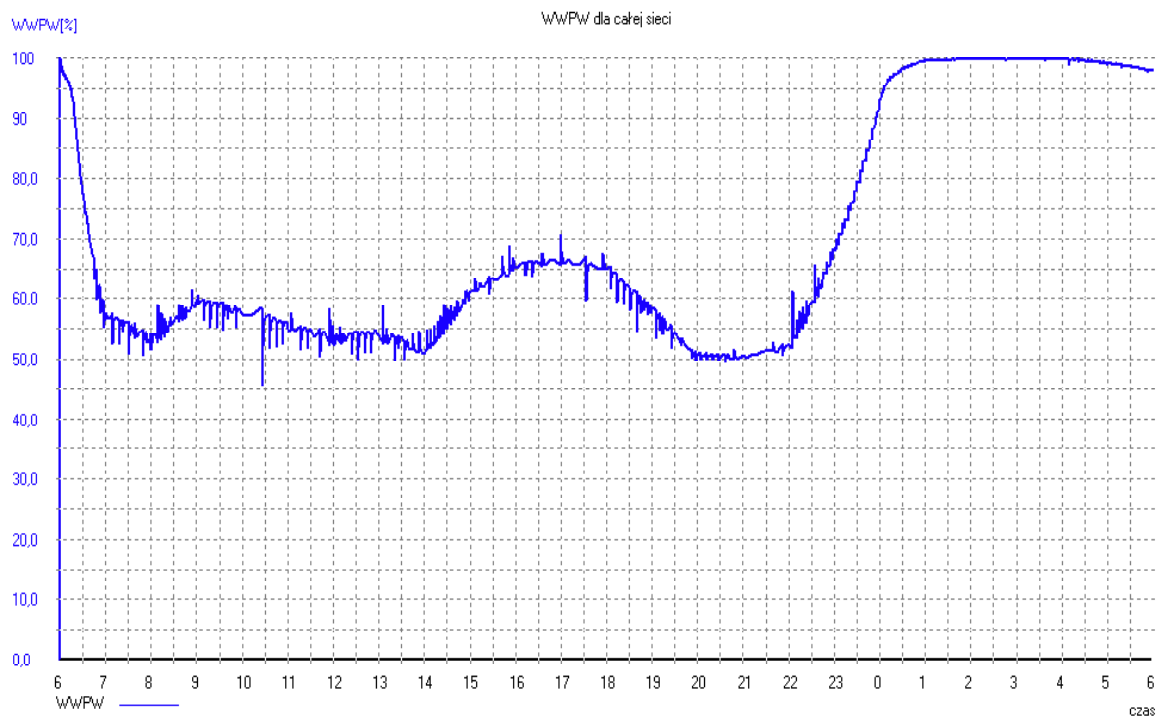


Rys. 2. Wykres czasowego przebiegu parametrów pracy pompy P3 w pompowni Pietrasze (węzeł nr 1) dla wariantu A



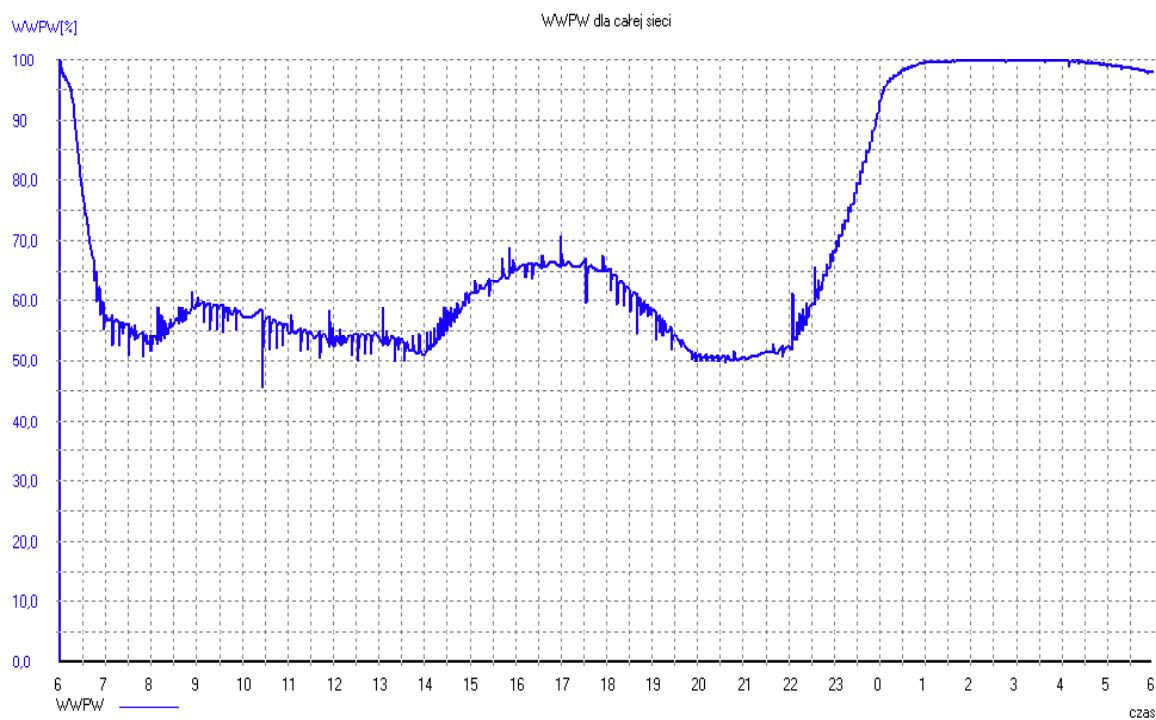
Rys. 3. Wykres czasowego przebiegu parametrów pracy pompy P3 w pompowni Pietrasze (węzeł nr 1) dla wariantu E4

Wskaźnik Warunków Poboru Wody (globalny) (WWPW)	67.52 [%]	Potencjał Wysokości Położenia Węzłów (PWPW)	120.9 [m]
Średnia wartość średnicy odcinków (Dom)	451.32 [mm]	Potencjał Wysokości Ciśnienia w Węzłach (PWCDW)	52.4 [m]
Średnia wartość prędkości przepływu (Vom)	0.13 [m/s]	Potencjał Wysokości Ciśnienia Pompowni (PWCP)	36.4 [m]
Wskaźnik Strat Wysokości Ciśnienia (WSWC)	0.01 [%]	Potencjał Wysokości Ciśnienia Zbiorników (PW CZ)	27.0 [m]



Rys. 4. Wykres czasowych zmian WWPW dla wariantu A

Wskaźnik Warunków Poboru Wody (globalny) (WWPW)	67.52 [%]	Potencjał Wysokości Położenia Węzłów (PWPW)	120.9 [m]
Średnia wartość średnicy odcinków (Dom)	451.32 [mm]	Potencjał Wysokości Ciśnienia w Węzłach (PWCDW)	52.4 [m]
Średnia wartość prędkości przepływu (Vom)	0.13 [m/s]	Potencjał Wysokości Ciśnienia Pompowni (PWCP)	36.4 [m]
Wskaźnik Strat Wysokości Ciśnienia (WSWC)	0.01 [%]	Potencjał Wysokości Ciśnienia Zbiorników (PW CZ)	27.0 [m]



Rys. 5. Wykres czasowych zmian WWPW dla wariantu E4

6. Podsumowanie i wnioski

Możliwość gromadzenia i przetwarzania danych opisujących szczegółowo strukturę PDW miasta Białegostoku pozwoliła uzyskać narzędzie wspomagające proces nadzoru, eksploatacji i projektowania jego rozbudowy. Dzięki wprowadzeniu metody czasowego i przestrzennego modelowania, jako zestawu mierników liczbowych, dokonano dla każdego z opisanych wariantów określenia w sposób wymierny jakości pracy PDW nie tylko w całości, ale również dla poszczególnych jego elementów.

Dominującą cechą uzyskanych wyników pomiarów ciśnienia jest wyraźna jego zmienność czasowa. Poprzez czynnik czasu uzyskano zbilansowanie zasilania i poboru. Określono skutki wybranych stanów PDW poprzez ocenę skuteczności przedsięwzięć zmniejszających ich negatywne oddziaływanie. Ten zakres opisu wariantów funkcjonowania podsystemu dystrybucji wody stał się możliwy dzięki zastosowaniu czasowej i przestrzennej oceny działania, jak i praktycznego wdrożenia dynamicznego modelu rozpatrywanego podsystemu za pomocą programu ISYDYW, który wykazał swą przydatność.

Literatura

Ambrose R. B., Connolly J. P. (1982). WASP4. A Hydrodynamic and Water Quality Model – Model

Theory, User's Manual and Programmer's Guide. U.S. Environmental Protection Agency. Athens Georgia.
 Bush C. A., Uber J. G. (1998). Sampling design methods for water distribution model calibration. *Jurnal of Water Resources Planning and Menagement*, Vol. 124, 243-252.
 Knapik K. (1989). Czasowoprzestrzenna Symulacja Działania Systemu Dystrybucji Wody. Monografia 89. *Politechnika Krakowska*, Kraków.
 Trębicka A. (2006). Określenie wpływu zmian podstawowych parametrów hydraulicznych na działanie podsystemu dystrybucji wody na przykładzie miasta Białegostoku. Rozprawa doktorska, *Politechnika Białostocka*, Białystok.

FUNCTIONING MODELLING OF WATER SUPPLY SYSTEM ELEMENTS IN THE DYNAMIC CONDITIONS

Abstract: An attempt to analyse Białystok water distribution subsystem using computer simulation was made for the first time, with shown in the paper. The subsystem was investigated in both time and space. In the paper a trial of description of the construction method of the Białystok water supply system model, which takes into account dynamical conditions of subsystem, performing model verification and using the results of examination was made. In frames of this work it was described the evaluation study of water distribution subsystem work conditions based on: a water flow rate and pressure computer modelling as well as the analysis of a subsystem response to introduced changes.

WODOMIERZE WOLUMETRYCZNE (OBJĘTOŚCIOWE) PO PIĘCIU LATACH EKSPLOATACJI W SIECI WODOCIĄGOWEJ

Piotr Krzysztof TUZ*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Wodomierz w przedsiębiorstwie wodociągowym w obecnej chwili jest podstawowym urządzeniem do pomiaru zużycia wody zarówno wtłoczonej do sieci jak i u końcowego odbiorcy. Najliczniejszą grupę stanowią urządzenia w średnicach DN 15 i DN 20. Coraz częściej przedsiębiorstwa wodociągowe w celu ograniczenia strat wody decydują się na zakup i montaż w sieci wodociągowej wodomierzy klasy C. Wybór typu wodomierza powinien być uzależniony m.in. od jakości wody w sieci. Wodomierze objętościowe ze względu na dużą dokładność oraz odporność na kradzieże wody coraz częściej stają się obiektem zainteresowań przedsiębiorstw wodociągowych. Okres pracy wodomierzy w sieci – okres międzylegalizacyjny wynosi w Polsce 5 lat. W artykule przedstawiono badania właściwości metrologicznych wodomierzy objętościowych po 5 latach eksploatacji w sieciach wodociągowych w różnych przedsiębiorstwach wodociągowych.

Słowa kluczowe: wodomierz, wolumetryczny, objętościowy, straty wody.

1. Wprowadzenie

Strat wody występuje praktycznie we wszystkich sieciach wodociągowych na świecie i stanowią często duży problem. W Polsce skala tego problemu uwidoczniła się dopiero w okresie gospodarki rynkowej. Dawniej wskutek niskiej ceny wody występowało niewłaściwe nią gospodarowanie, co przyczyniła się do marnotrawienia wody i nieprzywiązywania wagi do powstających strat. Za IWA (*International Water Association*) straty można

podzielić na rzeczywiste i pozorne (Piechurski, 2007). Straty pozorne, rzadziej prezentowane w literaturze, są przeważnie utożsamiane z wyborem nieodpowiedniej wielkości urządzenia pomiarowego.

Według IWA wodę wprowadzoną do sieci można podzielić na: wodę zużytą na konsumpcje i straty. Kolejnych podziałów wody konsumowanej (tab. 1) dokonano ze względu na sposób jej rozliczania i obecność przyrządów pomiarowych.

Tab. 1. Tworzenie bilansu wody według International Water Association (IWA) (Piechurski, 2007)

	Autoryzowana konsumpcja	Zafakturowana autoryzowana konsumpcja	Zafakturowana zmierzona konsumpcja (zawierająca wodę eksportowaną)	Woda przynosząca dochód
			Zafakturowane i niepomierzone zużycie (np. klienci ryczałtowi)	
Woda wtłoczona do systemu wodociągowego (w tym import)		Niezafakturowana autoryzowana konsumpcja, np. woda zużyta do płukania sieci	Niezafakturowana zmierzona konsumpcja	
			Niezafakturowana i niezmiernona konsumpcja	
		Straty pozorne	Nieautoryzowana konsumpcja (np. kradzieże)	Woda nie przynosząca dochodu
			Błąd pomiaru i odczytu wodomierzy	
Straty wody			Straty na sieci przesyłowej i rozdzielczej	
		Straty rzeczywiste	Straty na zbiornikach magazynujących wodę	
			Straty na przyłączach	

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: tuz@pb.edu.pl

Wodę wtłoczoną do sieci wodociągowej podzielono na autoryzowaną konsumpcję i straty. Całkowite straty wody stanowią różnicę pomiędzy zmierzoną ilością wody wprowadzoną do sieci wodociągowej a zafakturowaną ilością wody dostarczoną odbiorcom. Straty te z kolei podzielono na straty rzeczywiste i pozorne. Straty rzeczywiste to te, które powstają:

- w stacjach pomp,
- w urządzeniach do uzdatniania wody,
- w zbiornikach wody,
- w sieciach wodociągowych wraz z uzbrojeniem,
- w wewnętrznych instalacjach wodociągowych.

Większość tych strat powstaje w wyniku nieszczelności przewodów i uzbrojenia sieci wodociągowej lub awarii przewodów.

Natomiast na straty pozorne składa się nieautoryzowana konsumpcja np. kradzieże oraz straty powstające w wyniku błędnych pomiarów i odczytu wodomierzy (Czeszczewik i Tuz, 2009). Przyczyn błędów wskazań wodomierzy należy upatrywać w:

- konstrukcji wodomierza (w tym materiałów, z których jest wykonany),
- twardości i korozyjności wody w sieci wodociągowej (u końcowego odbiorcy),
- zawartości żelaza i manganu w wodzie wodociągowej (u końcowego odbiorcy),
- wieku sieci i materiale z jakiego wykonana jest sieć wodociągowa,
- liczbie awarii na sieci i częstotliwości jej płukania,
- średnicy wodomierza i doborze do warunków panujących na podłączeniu wodociągowym (przepływy charakterystyczne),
- położeniu w stosunku do źródła wody,
- występowaniu uderzeń hydraulicznych,
- sposobie montażu,
- wyborze klasy metrologicznej urządzenia.

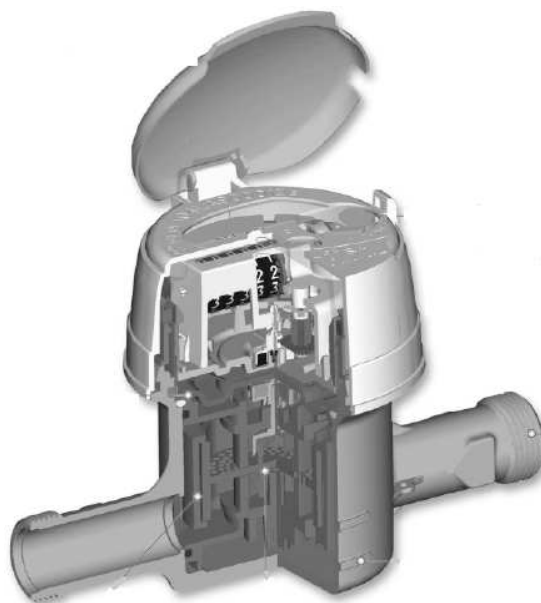
Straty te szacuje się na poziomie nawet do 10% wody wtłoczonej do systemu wodociągowego.

W zmianie do Dyrektywy Komisji Europejskiej 2004/22/WE z 10 listopada 2009 roku nr 2009/137/WE można przeczytać, iż błędy wodomierza nowego jak i w eksploatacji nie powinny faworyzować żadnej ze stron umowy na dostarczanie wody i odprowadzanie ścieków. Dotyczy to sytuacji, gdy reguluje się błędy nowego wodomierza przy wykonaniu legalizacji pierwotnej jak i urządzenia eksploatowanego w sieci wodociągowej. Typ urządzenia wybrany w danym przedsiębiorstwie

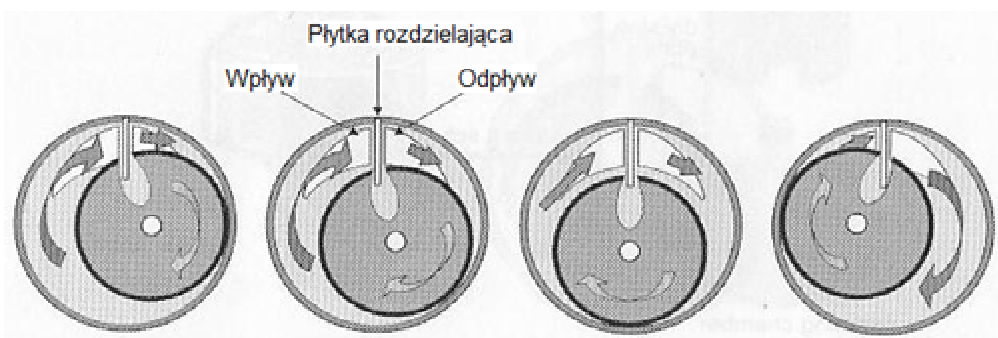
wodociągowym powinien zabezpieczać obie strony umowy przed przekroczeniem błędów granicznych dopuszczalnych przez cały okres legalizacyjny. Zmiana dyrektywy znalazła swoje odzwierciedlenie w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 sierpnia 2010 roku o zmianie do rozporządzenia w sprawie zasadniczych wymagań dla przyrządów pomiarowych (Dz. U. nr 163, poz. 1103). Za zasadne wydaje się więc postawienie pytania o zmianę właściwości metrologicznych urządzeń w czasie ich eksploatacji, przykładowo po okresie 5 lat, czyli po upływie ważności legalizacji, w zależności od typu i wielkości urządzenia pomiarowego oraz warunków pracy.

2. Metodyka badań

Wodomierze pochodzą z sieci wodociągowych przedsiębiorstw wodociągowych na terenie Polski. Wszystkie wodomierze zostały przebadane pod względem metrologicznym na stołach legalizacyjnych zatwierdzonych przez Główny Urząd Miar i posiadających ważną dokumentację stanowiska. Zasadę ich działania objaśnia rysunku 1, a przekrój widoczny jest na rysunku 2.



Rys. 2. Wodomierz objętościowy – przekrój



Rys. 1. Wodomierz objętościowy – zasada działania

3. Kryteria oceny

Przyjęto, iż w badaniach obowiązują znane z przepisów prawnych kryteria oceny metrologii wodomierzy nowych i w użytkowaniu wydane na podstawie Ustawy Prawo o Miarach i rozporządzeń wykonawczych (2001, 2007 i 2009):

- błąd graniczny dopuszczalny (MPE) dodatni lub ujemny objętości dostarczanych przy strumieniach objętości pomiędzy pośrednim strumieniem objętości Q_t (włącznie) a maksymalnym strumieniem objętości Q_{max} wynosi:
 - $\pm 2\%$ dla wody o temperaturze $< 30^\circ\text{C}$,
 - $\pm 3\%$ dla wody o temperaturze $> 30^\circ\text{C}$,
- błąd graniczny dopuszczalny dodatni lub ujemny objętości dostarczanych przy strumieniach objętości pomiędzy minimalnym strumieniem objętości (Q_{min}) i pośrednim strumieniem objętości (Q_t) (wyłączenie) wynosi 5 % niezależnie od temperatury wody.

W Polsce podczas sprawdzania wodomierzy w eksploatacji obowiązują błędy graniczne w użytkowaniu – podwójne w stosunku do błędów dla legalizacji pierwotnej i ponownej.

Błąd graniczny dopuszczalny (MPE) dodatni lub ujemny, objętości dostarczanych przy strumieniach objętości pomiędzy pośrednim strumieniem objętości (Q_t) (włącznie) a przeciążeniowym strumieniem objętości (Q_{max}) wynosi:

- $\pm 4\%$ dla wody o temperaturze $< 30^\circ\text{C}$,
- $\pm 6\%$ dla wody o temperaturze $> 30^\circ\text{C}$.

Błąd graniczny dopuszczalny dodatni lub ujemny objętości dostarczanych przy strumieniach objętości pomiędzy minimalnym strumieniem objętości Q_1 (Q_{min}) i pośrednim strumieniem objętości Q_2 (Q_t) (wyłączenie) wynosi $\pm 10\%$ niezależnie od temperatury wody.

Jeśli na wniosek odbiorcy wody wykonano ekspertyzę wodomierza i nastąpiło przekroczenie błędów granicznych dopuszczalnych w użytkowaniu, rozpoczyna się procedura korekty naliczonych opłat.

4. Analiza wyników badań

Rozkład błędów metrologicznych wodomierzy przeprowadzono w oparciu o zatwierdzenie typu tych urządzeń dla charakterystycznych strumieni objętości to znaczy $Q_n = 1,5$ (2,5) m^3/h , $Q_t = 22,5$ (37,5) l/h , $Q_{min} = 15$ (25) l/h .

W wyniku przeprowadzonej analizy wodomierzy objętościowych klasy C – Vega i Altair DN 15 i 20 stwierdzono, iż w populacji 747 wodomierzy 32% nie mieściła się w błędach pierwotnych, odpowiednio 21% nie mieściła się w błędach granicznych dopuszczalnych w eksploatacji – użytkowych dla przepływu minimalnego. Średni błąd przebadanej populacji wodomierzy w średnicy nominalnej DN 15-20 dla przepływu minimalnego wynosi $-15,45\%$ (mediana $-2,38\%$) i nie mieści się w błędzie granicznym dopuszczalnym dla tego strumienia objętości (tab. 2, rys. 3).

Dla parametru przepływu przejściowego q_t zanotowano 164 wodomierzy z błędem przekraczającym maksymalny błąd graniczny dopuszczalny w użytkowaniu, co stanowi 22% całej przebadanej populacji. W granicach błędu pierwotnego mieściło się 485 wodomierzy co stanowi 65% przebadanej populacji. (tab. 2, rys. 4).

Średni błąd dla przepływu przejściowego w analizowanej próbie wynosi $-12,54\%$ i nie mieści się w granicach błędu pierwotnego (mediana $-0,5\%$).

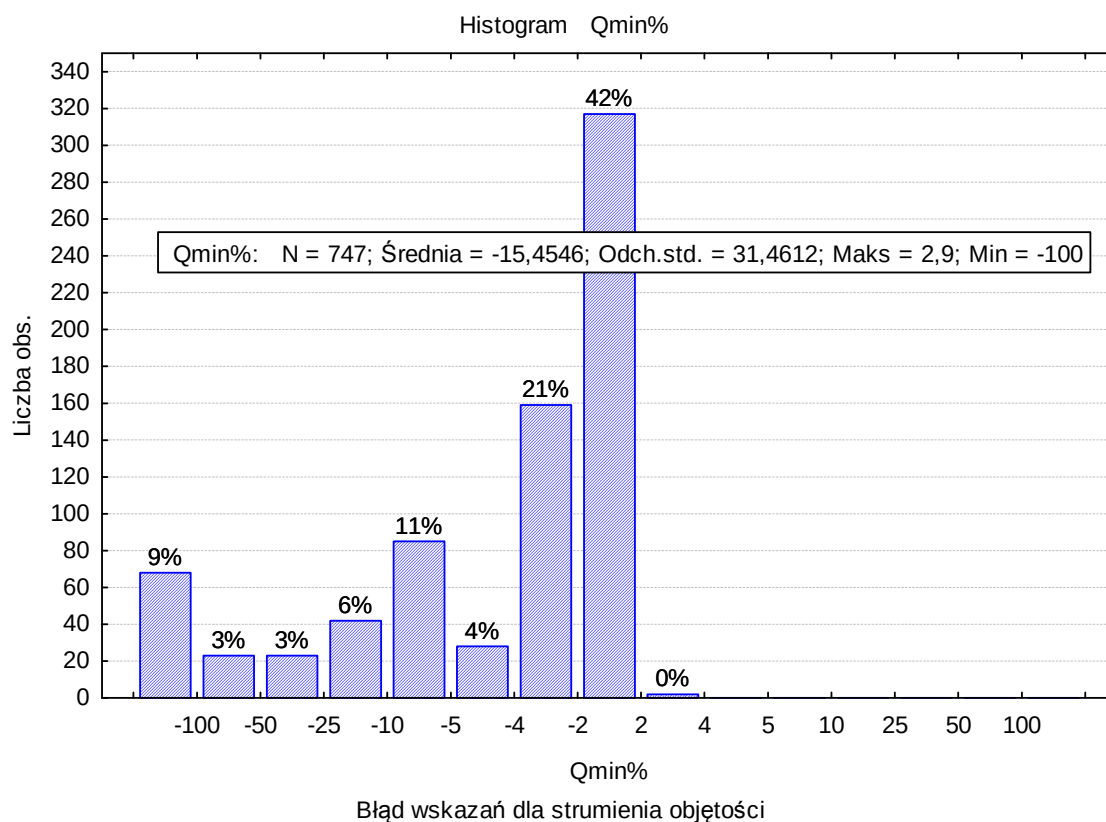
Dla parametru przepływu nominalnego q_n poza zakresem dopuszczalnego błędu granicznego w użytkowaniu, czyli przedziału $<-4\%, 4\%>$ znalazło się 149 wodomierzy, co stanowi 8% przebadanej populacji. Stwierdzono, iż 88% populacji mieści się w granicach błędu pierwotnego dla tego strumienia objętości (tab. 2, rys. 5).

Średni błąd dla przepływu nominalnego w analizowanej próbie wynosi $-5,39\%$ i mieści się w granicach błędu pierwotnego (mediana $-0,16\%$).

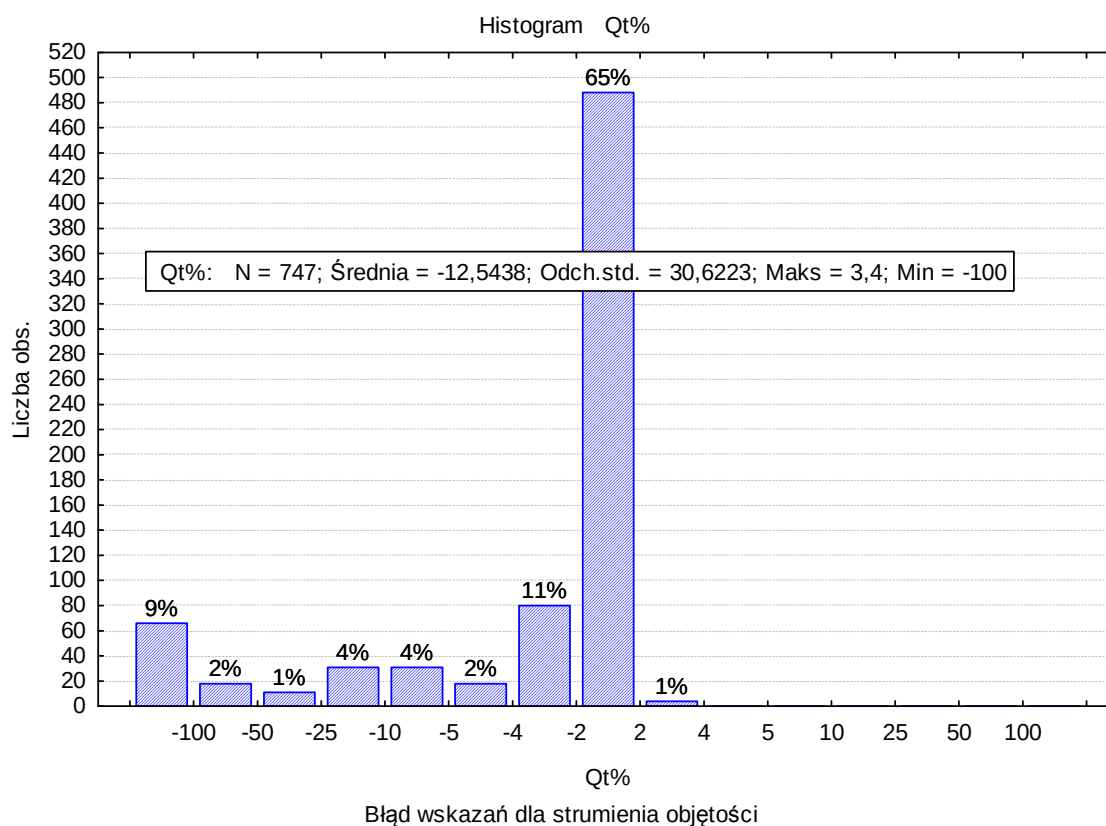
Przeprowadzono również analizę rozrzutu wyników ze względu na stan $[\text{m}^3]$ użytkowanych wodomierzy (rys. 6-9).

Tab. 2. Statystyki opisowe wodomierza DN 15-20

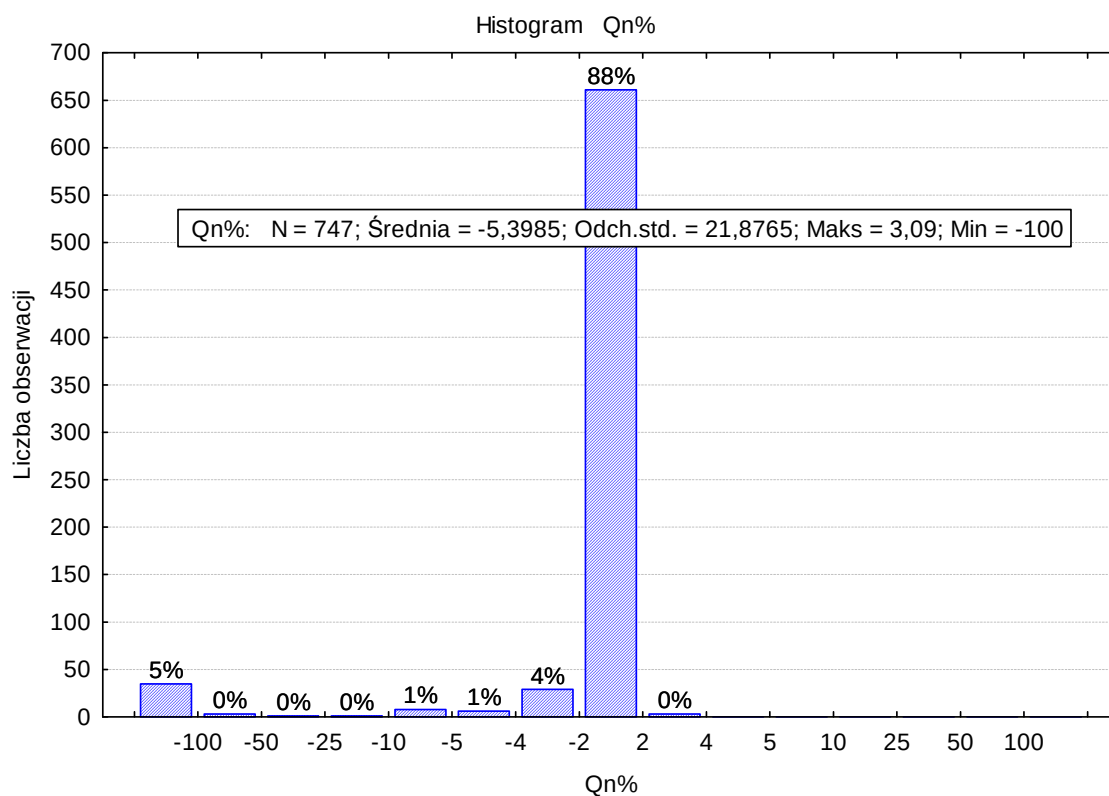
	Średnia	Ufność -95,000%	Ufność 95,000	Mediana	Minimum	Maksimum	Odchylenie standartowe
$Q_n\%$	-5,3985	-6,9698	-3,8272	-0,1600	-100,000	3,090	21,877
$Q_t\%$	-12,5438	-14,7433	-10,3442	-0,5000	-100,000	3,400	30,622
$Q_{min}\%$	-15,4546	-17,7143	-13,1948	-2,3800	-100,000	2,900	31,461
Stan m^3	831,9183	748,8747	914,9620	516,0000	1,000	9873,000	1156,148



Rys. 3. Rozkład błędów dla strumienia objętości q_{min}



Rys. 4. Rozkład błędów dla strumienia objętości q_t



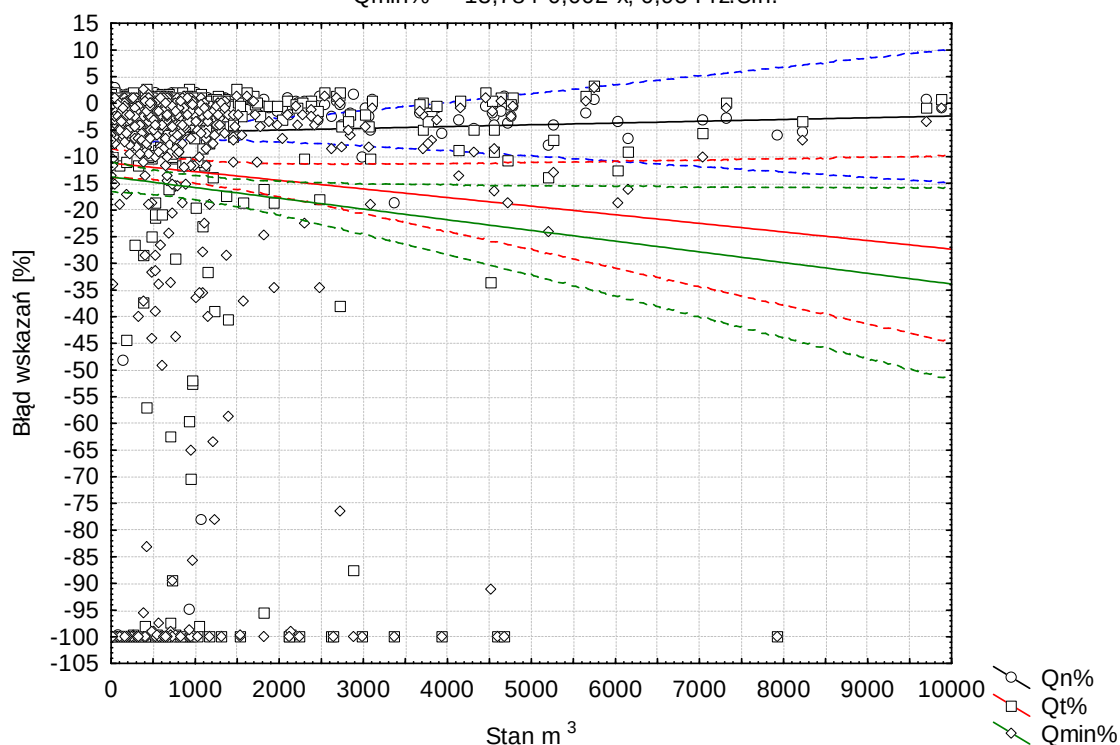
Błąd wskazań dla strumienia objętości

Rys. 5. Rozkład błędów dla strumienia objętości q_n

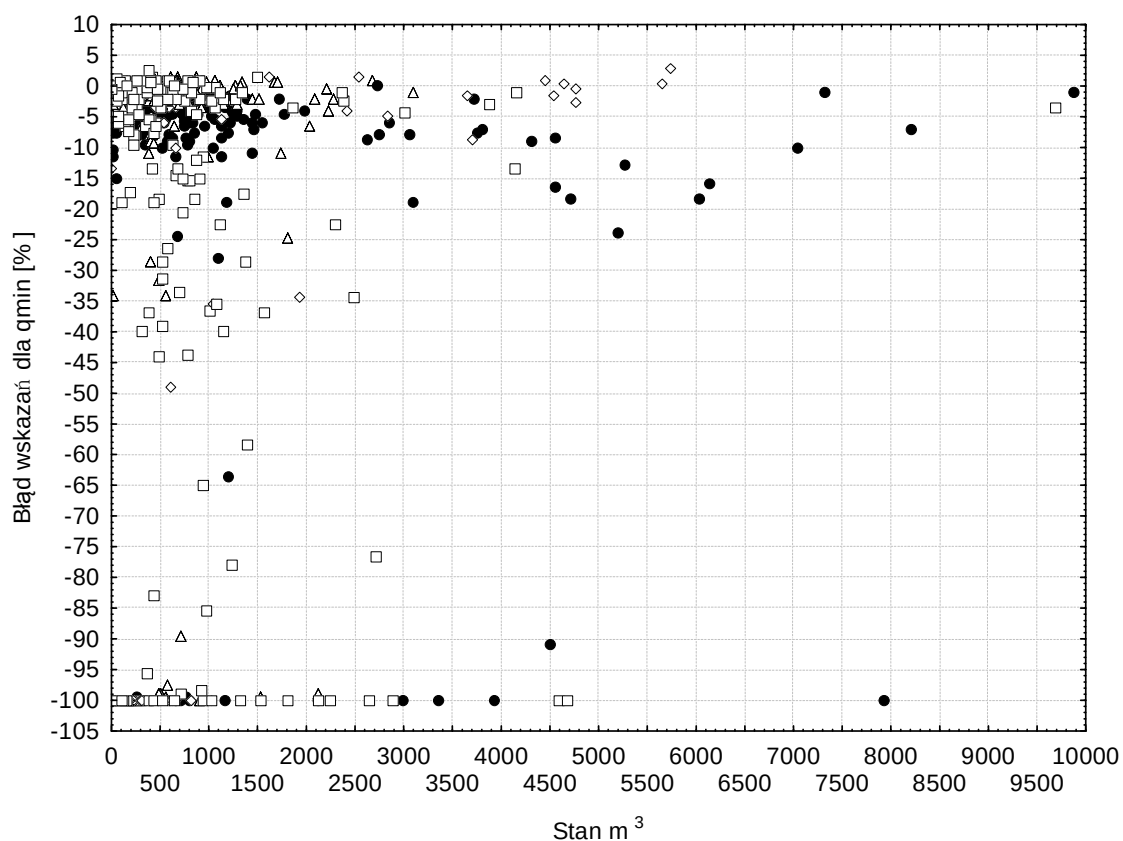
$$Q_n\% = -5,6727 + 0,0003 \cdot x; 0,95 \text{ Prz.Ufn.}$$

$$Q_t\% = -11,2019 - 0,0016 \cdot x; 0,95 \text{ Prz.Ufn.}$$

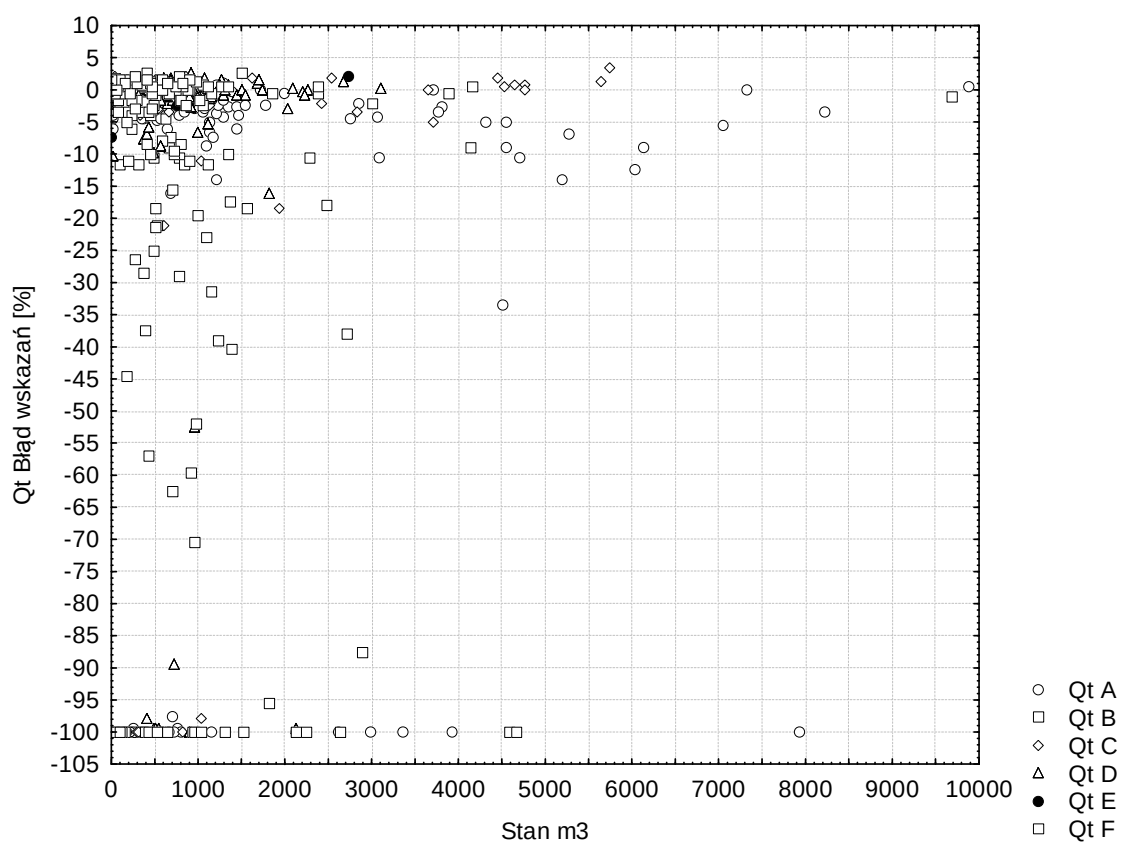
$$Q_{\min}\% = -13,784 - 0,002 \cdot x; 0,95 \text{ Prz.Ufn.}$$



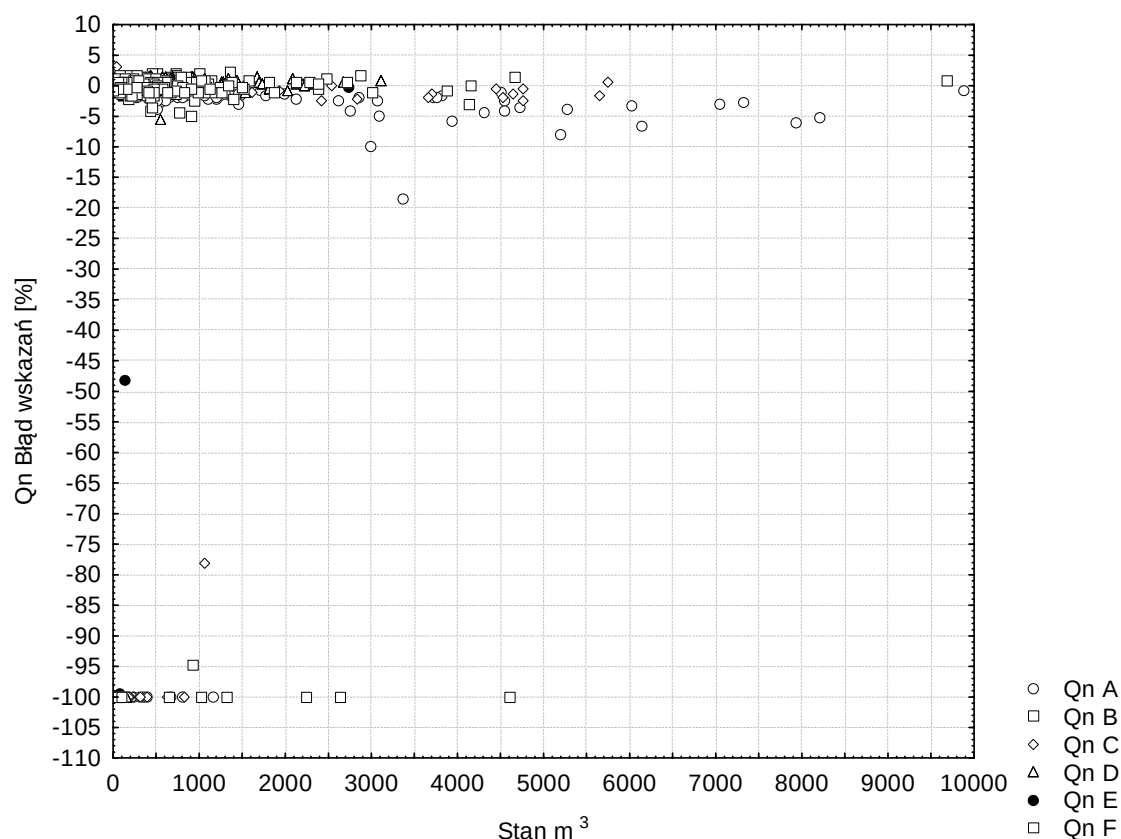
Rys. 6. Krzywa rozrzutu błędów metrologicznych w zależności od stanu wodomierza dla strumienia $q_{\min}$, q_t , q_n



Rys. 7. Krzywa rozrzutu błędów metrologicznych w zależności od stanu wodomierza dla strumienia $q_{\min}$ oraz miejsca jego użytkowania



Rys. 8. Krzywa rozrzutu błędów metrologicznych w zależności od stanu wodomierza dla strumienia q_t oraz miejsca jego użytkowania



Rys. 9. Krzywa rozrzutu błędów metrologicznych w zależności od stanu wodomierza dla strumienia q_n oraz miejsca jego użytkowania

5. Podsumowanie i wnioski końcowe

Wodomierze objętościowe stanowią alternatywę dla innych typów urządzeń np. jednostrumieniowych lub wielostrumieniowych, ale ich stosowanie należy poprzedzić badaniami jakości wody dla podstawowych wskaźników, takich jak: twardość wody, korozyjność, przewodność, żelazo ogólne, mangan. Jakość wody decyduje o liczbie wodomierzy które zatrzymują się podczas eksploatacji oraz o wzroście błędów wskazań powyżej MPE. Błędy wskazań wzrastają wraz ze wzrostem stanu wodomierzy (Arregui i in., 2007).

Literatura

- Arregui F., Cabrera E. Jr, Cobach R. (2006). Integrated Water Meter Management. IWA, London 2006.
- Czeszczewik D., Tuz P. K. (2009). Dobór i eksploatacja wodomierzy. *Rynek Instalacyjny*, 5/2009.
- Piechurski F. (2007). Próba oceny straty wody w systemie wodociągowym. *Rynek Instalacyjny*, 5/2007.
- Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 sierpnia 2010 roku o zmianie do rozporządzenia w sprawie zasadniczych wymagań dla przyrządów pomiarowych (Dz. U. nr 163, poz. 1103).
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/22/WE z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie przyrządów pomiarowych.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 23 października 2007 r. w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać wodomierze, oraz szczegółowego zakresu sprawdzeń

wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 7 stycznia 2008 r. w sprawie prawnej kontroli metrologicznej przyrządów pomiarowych.

Ustawa Prawo o Miarach z 11 maja 2001 (Dz. U. 63/2001 poz. 636 z późn. zm., w szczególności Dz. U. 141/2004 poz. 1493).

VOLUMETRIC WATERMETERS AFTER FIVE YEARS OF USING IN WATER SUPPLY SYTEMS

Abstract: A water meter is the basic device in a water supply company to measure supply of both water pumped into a water-pipe network and at a final consumer. DN15 and DN20 devices belong to the largest group. More often water supply companies decide to buy and install water meters of C class to reduce water loss. The choice of a type of water meter should be based on e.g. quality of water in a water-pipe network. More and more often water supply companies are interested in volume water meters because of accuracy and resistance to stealing them. The time of working water meters in a water-pipe network is 5 years. The article presents the research of metrological features of volume water meters after 5 years of operating in networks in different water supply companies.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków MNiSW w latach 2007-2010

WYBRANE PROBLEMY KONSTRUOWANIA NAWIERZCHNI DROGOWYCH

Marta WASILEWSKA, Andrzej PLEWA*, Władysław GARDZIEJCZYK

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: W Zakładzie Inżynierii Drogowej Politechniki Białostockiej są prowadzone badania dotyczące właściwości przeciwpoślizgowych warstw ścieralnych oraz trwałości zmęczeniowej nawierzchni drogowych. W artykule przedstawiono wyniki badań i analiz wskaźnika szorstkości nawierzchni z betonu asfaltowego i mastyksu grysowego SMA, w zależności od rodzaju i uziarnienia kruszywa oraz trwałości zmęczeniowej nawierzchni drogowych, ze zwróceniem szczególnej uwagi na betony asfaltowe o wysokim module sztywności (AC WMS). Ustalono między innymi, że nie ma możliwości prawidłowej oceny właściwości przeciwpoślizgowych nawierzchni drogowych tylko w oparciu o odporność na polerowanie zastosowanego kruszywa. Wykazano także, że spośród badanych mieszanek AC WMS najwyższą odporność na zmęczenie wykazały mieszanki AC WMS 16 z asfaltem modyfikowanym PMB10/40-65, zaś najniższą z asfaltem drogowym 20/30. Ustalono także, że mieszanki typu AC WMS charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na deformacje trwałe oraz wysokim modulem sztywności przy niedużej ilości twardego bądź specjalnego asfaltu.

Słowa kluczowe: mieszanka mineralno-asfaltowa, wskaźnik szorstkości, właściwości przeciwpoślizgowe, konstrukcja nawierzchni drogowej, trwałość zmęczeniowa.

1. Wprowadzenie

Nawierzchnia drogowa jest układem warstw, z których każda pełni określone funkcje. Zadaniem warstwy ścieralnej jest między innymi zapewnienie bezpiecznego przejazdu pojazdom samochodowym oraz zabezpieczenie niżej leżących warstw przed wpływem czynników atmosferycznych. Istotną rolę w zapewnieniu bezpieczeństwa ruchu odgrywają właściwości przeciwpoślizgowe, definiowane jako zdolność do wytworzenia siły tarcia między nawierzchnią a kołami pojazdów w warunkach wzajemnego poślizgu. Miarą właściwości przeciwpoślizgowych jest współczynnik tarcia lub wskaźnik szorstkości, z uwzględnieniem tekstury nawierzchni.

Nośność konstrukcji nawierzchni jest związana z charakterystyką warstwy wiążącej oraz warstw podbudowy. Z punktu widzenia trwałości asfaltowych nawierzchni drogowych coraz większe uznanie znajduje koncepcja polegająca na tworzeniu bardzo trwałej i odpornej na obciążenie od ruchu samochodowego podbudowy połączonej z warstwą wiążącą. Tak utworzony zespół warstw jest przykrywany cienką warstwą ścieralną odporną na koleinowanie. Mieszanka mineralno-asfaltowa o takiej charakterystyce, przeznac-

zona na warstwę podbudowy i warstwę wiążącą, została po raz pierwszy opracowana we Francji pod nazwą EME (*enrobe a module eleve* – mieszanka o wysokim module sztywności). Jest to rozwiązanie, które łączy ze sobą dwie przeciwstawne cechy: odporność na koleinowanie i równocześnie bardzo dużą odporność na zmęczenie dzięki zastosowaniu bardzo twardego, specjalnego asfaltu.

Trwałość zmęczeniowa nawierzchni, modyfikacja asfaltów, właściwości przeciwpoślizgowe i podobne zagadnienia są przedmiotem wielu projektów realizowanych w laboratoriach drogowych w jednostkach naukowo-badawczych. Uczelniane laboratoria zostały w ostatnich latach wyposażone w specjalistyczną aparaturę i urządzenia badawcze. Prace w tym zakresie są również prowadzone w Zakładzie Inżynierii Drogowej Politechniki Białostockiej. Głównym ich celem jest poszukiwanie rozwiązań w zakresie trwałych i bezpiecznych nawierzchni drogowych.

W niniejszym artykule przedstawiono dwa kierunki badań realizowanych w Politechnice Białostockiej. Pierwszy z nich dotyczy badań nad właściwościami przeciwpoślizgowymi nawierzchni drogowych, w zależności od rodzaju i uziarnienia kruszywa, drugi – nad trwałością zmęczeniową nawierzchni drogowych, ze

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: a.plewa@pb.edu.pl

zwróceniem szczególnej uwagi na betony asfaltowe o wysokim module sztywności (AC WMS).

2. Rodzaj i uziarnienie kruszywa a właściwości przeciwpślizgowe nawierzchni drogowej

W rzeczywistych warunkach ruchu samochodowego woda oraz drobne cząstki mineralne pod działaniem opon samochodowych polerują wystające ziarna kruszywa, przyczyniając się do śliskości nawierzchni drogowych. Parametrem, na podstawie którego ocenia się odporność na czynniki polerujące kruszywa jest wskaźnik polerowalności PSV (*Polished Stone Value*), określany według normy PN-EN 1097-8:2001. Zgodnie z Wymaganiami Technicznymi WT-1 (2010) do mieszanek mineralno-asfaltowych na drogi obciążone ruchem kategorii KR5 – KR6, powinny być stosowane kruszywa o wskaźniku $PSV \geq 50$.

W Politechnice Białostockiej od 2002 roku są prowadzone badania dotyczące przydatności kruszyw do warstwy ścieralnej ze względu na ich odporność na polerowanie. Ustalone wartości wskaźnika PSV przedstawiają się następująco (Gardziejczyk i Wasilewska, 2005; Wasilewska, 2011):

- $PSV > 60$ – kruszywa ze skał osadowych okruchowych zwartych (piaskowce, szarogłazy) oraz żużle stalownicze;
- $PSV \geq 50$ – kruszywa ze skał magmowych o jawnokrystalicznej strukturze i zróżnicowanym pod względem twardości składzie mineralnym (porfiry, sjenity oraz niektóre granity i gabra);
- $PSV < 50$ – kruszywa ze skał magmowych o zbliżonej twardości minerałów (niektóre granity) lub skrytokrystalicznej strukturze (bazalty i niektóre diabazy).

Mając na uwadze wymagania zawarte w WT-1 (2010), niektóre kruszywa z dotychczas stosowanych na szeroką skalę w budownictwie drogowym, nie będą mogły być wykorzystywane do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych na warstwę ścieralną. W szczególności dotyczy to kruszyw ze skał magmowych (granodioryty, bazalty, niektóre granity) i metamorficznych (amfibolity, gnejsy), których atutem jest niska nasiąkliwość i ścieralność oraz wysoka mrozoodporność. Pewnym rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie mieszanek mineralnych z kruszywa o wartości $PSV > 50$ z kruszywem o wartości $PSV < 50$ (Gardziejczyk i Wasilewska, 2010).

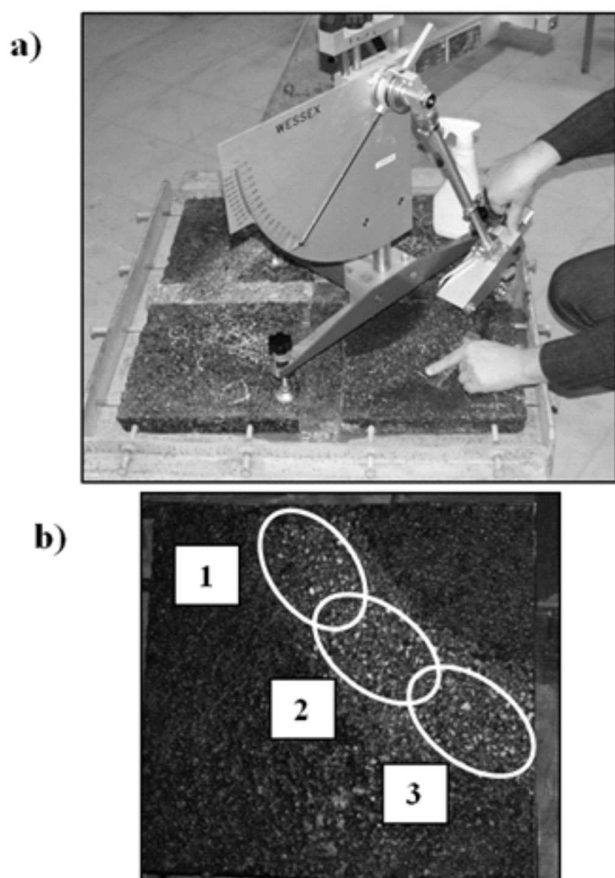
Należy zauważyć, że wskaźnik PSV ustalany zgodnie z WT-1 (2010), odnosi się tylko do materiału kamiennego. Trudno więc na tej podstawie ustalić w jakim stopniu podatność kruszywa na czynniki polerujące wpływa na właściwości przeciwpślizgowe warstwy ścieralnej. W celu zbadania tego problemu w Politechnice Białostockiej (Wasilewska, 2011) opracowano metodę, która umożliwia dokonywanie oceny właściwości przeciwpślizgowych nawierzchni drogowych w warunkach laboratoryjnych, na tak zwanej polerce płytowej (rys. 1). Przy tworzeniu stanowiska

badawczego wykorzystano doświadczenie badaczy ze Stanów Zjednoczonych i Nowej Zelandii (McDaniel i Coree, 2003; Wilson i Dunn, 2005). Warunki polerowania na polerce płytowej (czas, ilość dozowanego ścierniwa) określono w ramach badań wstępnych, z uwzględnieniem warunków polerowania przyjętych w metodzie do wyznaczania wskaźnika PSV kruszyw. Ustalono, że symulacja polerowania powinna trwać 12 godzin i przebiegać w dwóch fazach po 6 godzin każda, a miarą właściwości przeciwpślizgowych wypolerowanych powierzchni próbek z mieszanek mineralno-asfaltowych jest wskaźnik szorstkości *S* mierzony wahadłem angielskim (rys. 2).



Rys. 1. Stanowisko badawcze – polerka płytowa

W ramach wykonanych badań ocenie właściwości przeciwpślizgowych poddano warstwy ścieralne z betonu asfaltowego i z mastyksu grysowego typu SMA o uziarnieniu 0/6,3, 0/12,8, 0/16, z kruszywem granodiorytowym ($PSV = 49$), gabrowym ($PSV = 55$) i polodowcowym ($PSV = 52$). Wyniki przeprowadzonego eksperymentu na polerce płytowej stanowiły podstawę do ustalenia wpływu rodzaju i uziarnienia kruszywa na wskaźnik szorstkości badanych nawierzchni po dwóch fazach polerowania. W tym celu wykorzystano narzędzia analizy wariancji dla podwójnej klasyfikacji (Greń, 1975).



Rys. 2. Badania wskaźnika szorstkości: a) pomiar wahadłem angielskim, b) lokalizacja miejsc pomiaru wskaźnika szorstkości

Analizę przeprowadzono niezależnie dla warstwy ścieralnej z betonu asfaltowego i z mastyksu grysowego SMA. Za czynnik A przyjęto maksymalne uziarnienie zastosowanego kruszywa (6,3; 12,8; 16), a za czynnik B – rodzaj kruszywa, wyrażony wskaźnikiem polerowalności PSV (49; 52; 55). Jednorodność rzędu wariancji poszczególnych prób sprawdzono za pomocą kryterium Cochran (Zieliński, 1996). Zarówno w przypadku betonu asfaltowego, jak i mastyksu grysowego SMA, wariancje uznano za jednorodne, a rezultaty badań za odtwarzalne.

Wyniki analizy wariancji wskaźników szorstkości nawierzchni wykonanych z betonu asfaltowego przedstawiono w tabeli 1, a z mastyksu grysowego SMA – w tabeli 2.

Sprawdzenia hipotezy o istotności wpływu czynników A i B dokonano zgodnie z kryterium Fishera. Na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ odczytana z tablic F Snedecora, przy $v_1 = n - 1 = 2$ i $v_e = N(n - 1) = 18$ stopniach swobody, wartość krytyczna wynosi $F_{A,\alpha} = F_{B,\alpha} = 3,55$. Na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ odczytana z tablic F Snedecora, przy $v_1 = 4$ i $v_e = N(n - 1) = 18$ stopniach swobody, wartość krytyczna wynosi $F_{AB,\alpha} = 2,93$. Na podstawie porównania obliczonych wartości statystyk $F_{A,\alpha}$ i $F_{B,\alpha}$ z wartościami krytycznymi F_{kr} stwierdzono, że zarówno czynnik A (uziarnienie) jak i czynnik B (rodzaj kruszywa) istotnie wpływają na wskaźnik szorstkości wypolerowanych nawierzchni z betonu asfaltowego i z mastyksu grysowego SMA. Ponieważ $F_{AB} < F_{AB,\alpha}$ współdziałanie między czynnikami A i B nie wpływa w istotny sposób na wartość wskaźnika szorstkości po zakończeniu procesu polerowania.

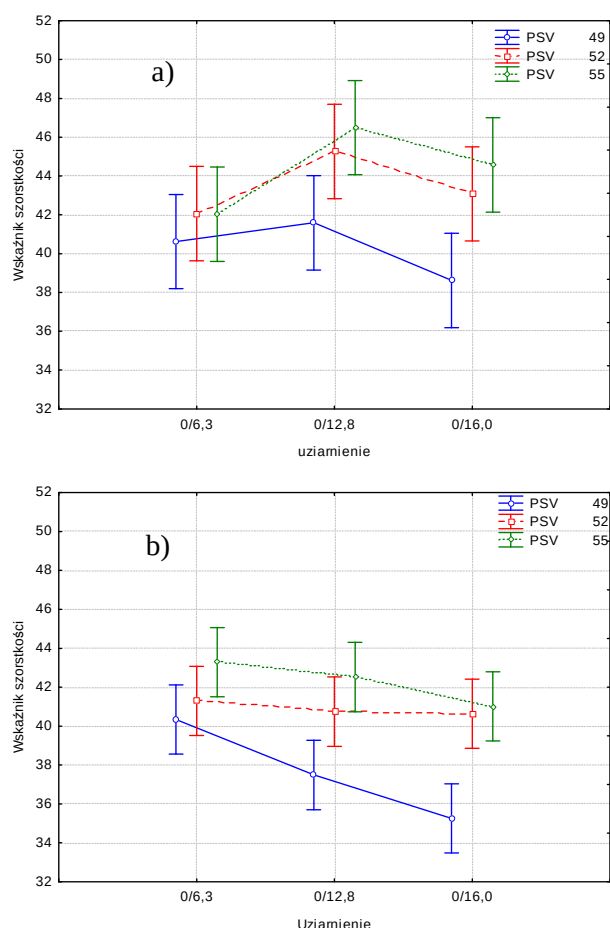
Na rysunku 3 przedstawiono wartości średnich wskaźników szorstkości po II fazie polerowania w odniesieniu do dwóch rodzajów warstwy ścieralnej. Jak wynika z przedstawionych danych uziarnienie kruszywa i jego wskaźnik PSV wpływają na wskaźnik szorstkości badanych nawierzchni. Wpływ ten jest jednak uzależniony od technologii wykonania warstwy ścieralnej. Najwyższe wskaźniki szorstkości otrzymano dla betonu asfaltowego 0/12,8 z kruszywem granodiorytowym i polodowcowym. W przypadku mastyksu grysowego typu SMA najkorzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie kruszywa o uziarnieniu 0/6,3. Ustalono, że nawierzchnia z SMA o uziarnieniu 0/16 z kruszywem granodiorytowym charakteryzuje się najgorszymi właściwościami przeciwpoślizgowymi. W przypadku betonu asfaltowego najniższą wartość uzyskano przy uziarnieniu 0/16, wykonanego na bazie kruszywa granodiorytowego.

Tab. 1. Wyniki analizy wariancji wpływu czynników A i B na wskaźnik szorstkości betonu asfaltowego po fazie II polerowania

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Wariancja	F_{obl}	F_{kr}
Czynnik A	42,27	2	21,14	5,26	3,55
Czynnik B	83,03	2	41,52	10,34	3,55
Współdziałanie A B	17,48	4	4,37	1,09	2,93
Błąd losowy	72,29	18	4,02		

Tab. 2. Wyniki analizy wariancji wpływu czynników A i B na wskaźnik szorstkości mastyksu grysowego SMA po II fazie polerowania

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Wariancja	F_{obl}	F_{kr}
Czynnik A	32,19	2	16,10	7,49	3,55
Czynnik B	99,42	2	49,71	23,13	3,55
Współdziałanie A B	15,49	4	3,87	1,80	2,93
Błąd losowy	38,69	18	2,15		



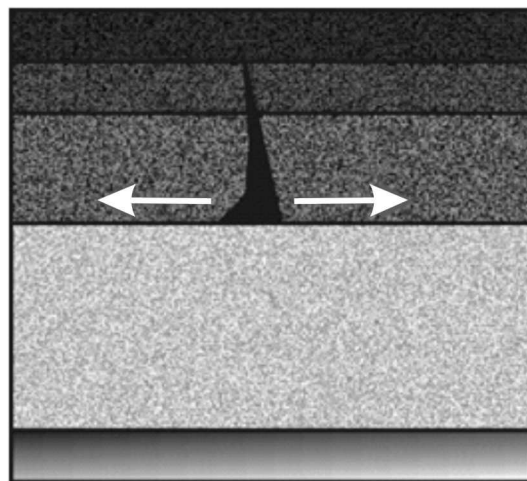
Rys. 3. Średnie wartości wskaźników szorstkości, w zależności od wskaźnika PSV i uziarnienia, po II fazie polerowania: a) beton asfaltowy, b) SMA (na krzywych pokazano zakres dokładności)

Najniższe wartości wskaźnika szorstkości otrzymano dla warstwy ścieralnej mieszanki z kruszywem granodiorytowym, który charakteryzuje się najniższym wskaźnikiem PSV. Natomiast najwyższe wartości wskaźnika szorstkości uzyskano dla warstwy wykonanej z mieszanki z kruszywem gabrowym odznaczającym się najwyższą odpornością na polerowanie. Wyższymi wskaźnikami szorstkości odznacza się beton asfaltowy w stosunku do warstwy wykonanej z SMA, na tym samym poziomie uziarnienia. Przy uziarnieniu 0/6,3 beton asfaltowy i SMA charakteryzują się zbliżonymi wskaźnikami szorstkości, a przy uziarnieniu kruszywa 0/12,8 – różnice we wskaźnikach szorstkości wynoszą nawet 4 jednostki przy tym samym rodzaju kruszywa.

Z powyższej analizy wynika, że stosując ten sam rodzaj kruszywa, o tym samym uziarnieniu maksymalnym, zarówno do betonu asfaltowego jak i SMA, można otrzymać różne wartości wskaźników szorstkości. W związku z tym wprowadzenie jedynie kryterium wskaźnika PSV kruszywa, bez uwzględnienia rodzaju warstwy ścieralnej, nie gwarantuje uzyskania wymaganego poziomu właściwości przeciwpoślizgowych nawierzchni drogowej w okresie jej eksploatacji.

3. Trwałość zmęczeniowa nawierzchni drogowych

Dolne warstwy nawierzchni drogowej wykonane z mieszanek mineralno-asfaltowych najczęściej ulegają zniszczeniu w wyniku inicjacji i propagacji spękań zmęczeniowych. Spękania zmęczeniowe są „skutkiem” działania powtarzających się naprężeń od kół pojazdów. Wielokrotnie powtarzające się ugięcia nawierzchni powodują cykliczne powstawanie naprężeń rozciągających w dolnej strefie warstw asfaltowych (odkształceń rozciągających) i w efekcie zniszczenia nawierzchni w postaci pęknięć (spękań) (rys. 4).



Rys. 4. Spękanie zmęczeniowe

Podatność warstw asfaltowych na spękania zmęczeniowe jest zróżnicowana i zależy w dużej mierze od rodzaju mieszanki mineralno-asfaltowej i rodzaju zastosowanego lepiszcza. Na podstawie wyników badań zawartych w (SHRP-A 398, 1994) ustalono, że stosowanie w mieszankach mineralno-asfaltowych lepiszczy o szerokim zakresie lepkościowości i wzrost procentowej zawartości asfaltu poprawia ich trwałość. Na zwiększenie trwałości zmęczeniowej wpływa także zastosowanie do mieszanek mineralno-asfaltowych lepiszczy modyfikowanych z dodatkiem elastomeru oraz miazgi gumowej (SHRP-A 398, 1994; Radziszewski, 1997; Radziszewski i in., 2010).

Projektowanie konstrukcji nawierzchni drogowych coraz częściej uwzględnia stosowanie mieszanek mineralno-asfaltowych o wysokim module sztywności, odpornych na koleinowanie oraz odznaczających się wysoką trwałością zmęczeniową (beton asfaltowy o wysokim module sztywności AC WMS). Zastosowanie AC WMS do warstwy podbudowy lub do warstwy wiążącej wpływa na zwiększenie trwałości nawierzchni drogowej i zmniejszenie grubości warstw asfaltowych (WT-2, 2010).

Beton typu AC WMS różni się od zwykłego betonu asfaltowego tym, że do AC WMS stosuje się asfalty twardsze, mniejsza jest zawartość wypełniacza, większa ilość grysów oraz grubsze kruszywa, co powoduje większą sztywność mieszanki mineralno-asfaltowej.

Trwałość zmęczeniowa mieszanek mineralno-asfaltowych jest określana liczbą cykli N odpowiadającą

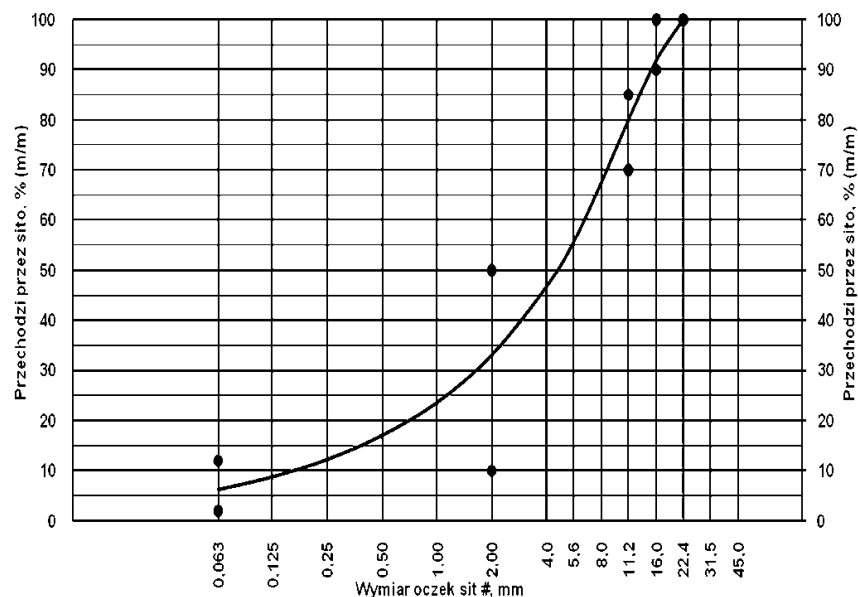
„zniszczeniu” – utracie 50% początkowego modułu sztywności, w określonych warunkach badania (temperatura, częstotliwość, tryb obciążenia). Badanie trwałości zmęczeniowej mieszanek mineralno-asfaltowych, zgodnie z normą PN-EN 12697-24 (2008). *Mieszanki mineralno-asfaltowe. Metody badania mieszanek mineralno-asfaltowych na gorąco. Część 24: Odporność na zmęczenie*, wykonuje się na próbkach pobranych z nawierzchni lub na próbkach wykonanych w laboratorium. Metoda przedstawia zachowanie się mieszanki mineralno-asfaltowej pod obciążeniem zmiennym w aparaturze badawczej czteropunktowego zginania belek prostokątnych (pryzmatycznych) (rys. 5).

Badania trwałości zmęczeniowej mieszanek mineralno-asfaltowych przeprowadzono w temperaturze 10°C przy częstotliwości odkształceń 10 Hz. Poziomy amplitud odkształceń postaciowych przyjęto: 130 $\mu\text{m/m}$,

170 $\mu\text{m/m}$ i 200 $\mu\text{m/m}$. Za kryterium zmęczenia przyjęto stan wyęczenia próbki, gdy jej moduł sztywności obniży się o 50% w stosunku do wartości początkowej określonej w setnym cyklu badania. Badania trwałości zmęczeniowej wykonano na mieszankach mineralno-asfaltowych typu AC WMS 16, zaprojektowanych zgodnie z (WT-2, 2010). Krzywe uziarnienia agregatu mineralnego przedstawiono na rysunku 6. Mieszanki AC WMS 16 zróżnicowano ze względu na zastosowane lepiszcze asfaltowe: asfalt drogowy 20/30, elastomeroasfalt PMB 10/40-65 oraz lepiszcze gumowo-asfaltowe – asfalt 35/50 modyfikowany dodatkiem 18% miazgi gumowego ze zużytych opon samochodowych. Badaniom poddano od 3 do 6 próbek wykonanych z mieszanek mineralno-asfaltowych z różnym rodzajem lepiszcza asfaltowego na każdym poziomie odkształcenia.



Rys. 5. Aparatura UTM-25 do oznaczenia trwałości zmęczeniowej mieszanek mineralno-asfaltowych



Rys. 6. Krzywa uziarnienia mieszanki mineralnej betonu asfaltowego typu AC WMS 16

Na rysunku 7 przedstawiono średnie wartości wyników badań trwałości zmęczeniowej mieszanek mineralno-asfaltowych typu AC WMS 16 z zastosowaniem różnych lepiszczy asfaltowych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań trwałości zmęczeniowej stwierdzono, że badane mieszanki charakteryzują się wymaganym poziomem trwałości zmęczeniowej zgodnie z WT-2 (1mln cykli przy poziomie odkształcenia 130 $\mu\text{m/m}$). Najbardziej odporną na zmęczenie okazała się mieszanka z asfaltem modyfikowanym PMB 10/40-65, natomiast najgorszymi właściwościami zmęczeniowymi charakteryzuje się mieszanka z asfaltem niemodyfikowanym 20/30. Trwałość zmęczeniowa mieszanek AC WMS z lepiszczem gumowo-asfaltowym mieści się między wynikami dwóch pozostałych mieszanek. Jednak charakteryzuje się ona najbardziej „poziomą” krzywą (linią) nachylenia, co świadczy o jej relatywnie dużej, w odniesieniu do pozostałych mieszanek, odporności na zmiany poziomu odkształcenia.

Mieszanki mineralno-asfaltowe AC WMS z asfaltem PMB 10/40-65, na poziomie odkształcenia 130 $\mu\text{m/m}$, wykazują ponad dwukrotnie wyższą trwałość zmęczeniową, a mieszanki z lepiszczem gumowo-asfaltowym prawie dwukrotnie wyższą trwałość zmęczeniową w odniesieniu do mieszanek AC WMS z asfaltem 20/30.

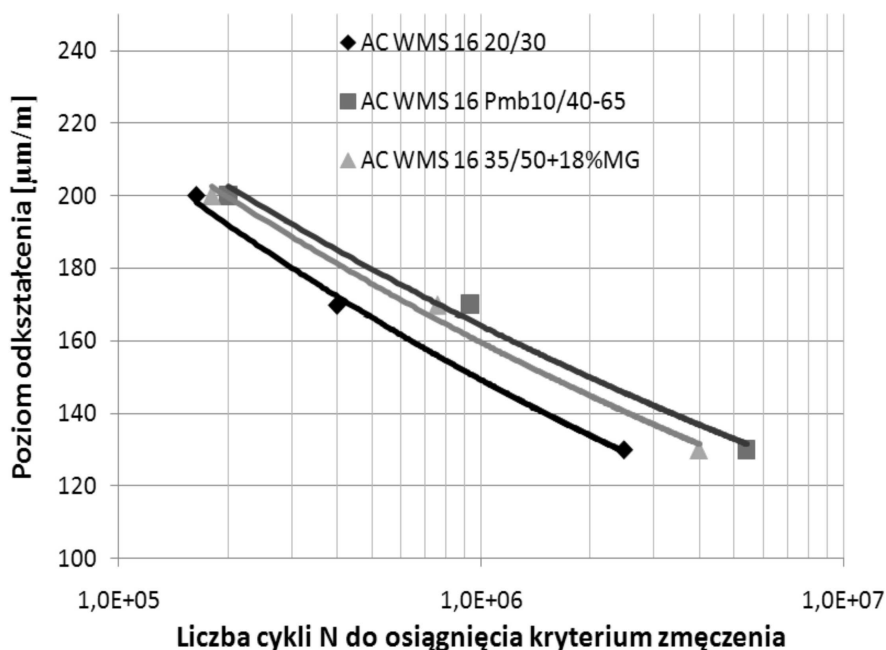
Uzyskane wyniki badań zdecydowanie wskazują, że na trwałość zmęczeniową mieszanek mineralno-asfaltowych bardzo duży wpływ ma rodzaj zastosowanego asfaltu. Stwierdzenie to jest poparciem teorii, że lepiszcza modyfikowane, mimo relatywnie wyższej ceny, dają zdecydowanie lepsze wyniki badań funkcjonalnych mieszanek mineralno-asfaltowych. Koszty związane z eksploatacją nawierzchni z zastosowaniem mieszanek z asfaltami modyfikowanymi będą niższe, gdyż mieszanki te charakteryzują się znacznie wyższą trwałością

eksploatacyjną w odniesieniu do mieszanek z asfaltami niemodyfikowanymi.

4. Podsumowanie

Rodzaj i uziarnienie kruszywa zastosowanego do warstwy ścieralnej mają istotny wpływ na właściwości przeciwpoślizgowe nawierzchni drogowej. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że nie ma możliwości prawidłowej oceny właściwości przeciwpoślizgowych nawierzchni drogowych bez uwzględnienia charakterystyki kruszywa oraz rodzaju warstwy ścieralnej. Zastosowanie tego samego rodzaju kruszywa, przy różnym uziarnieniu, prowadzi do uzyskania różnych wartości wskaźnika szorstkości. Przy takim samym rodzaju i uziarnieniu kruszywa wskaźnik szorstkości jest zróżnicowany w zależności od technologii wykonania warstwy ścieralnej. Wyższe wartości wskaźnika szorstkości uzyskano na nawierzchni z betonu asfaltowego w porównaniu z nawierzchnią z mastyksu grysowego SMA.

Na podstawie przeprowadzonych badań trwałości zmęczeniowej stwierdzono, że spośród badanych mieszanek AC WMS najwyższą odpornością na zmęczenie wykazały się AC WMS 16 z asfaltem modyfikowanym PMB 10/40-65, zaś najniższą z asfaltem drogowym 20/30. Trwałość zmęczeniowa mieszanek AC WMS z lepiszczem gumowo-asfaltowym mieści się między wynikami dwóch pozostałych. Jednak charakteryzuje się ona najbardziej „poziomą” krzywą (linią) nachylenia, co świadczy o jej relatywnie dużej odporności na zmiany poziomu odkształcenia. Ustalono także, że rodzaj zastosowanego asfaltu ma bardzo duży wpływ na trwałość zmęczeniową mieszanek mineralno-asfaltowych typu AC WMS.



Rys. 7. Zestawienie odporności na zmęczenie mieszanek mineralno-asfaltowych AC WMS 16 z różnymi lepiszczami asfaltowymi (temperatura 10 °C)

Mieszanki typu AC WMS są chętnie stosowane w konstrukcjach nawierzchni ze względu na znacznie wyższą odporność na deformacje trwałe oraz wysoki moduł sztywności przy niedużej ilości twardego bądź specjalnego asfaltu w porównaniu z tradycyjnymi betonami asfaltowymi, przeznaczonymi na podbudowę lub warstwę wiążącą.

Literatura

- Gardziejczyk W., Wasilewska M. (2005). Kruszywo drogowe do warstw ścieralnych w świetle ich odporności na polerowanie. *Drogownictwo*, 11/2005.
- Gardziejczyk W., Wasilewska M. (2010). Odporność na polerowanie mieszanek mineralnych na bazie kruszyw o różnym wskaźniku PSV. *Drogownictwo*, 9/2010.
- Greń J. (1975). Stastyka matematyczna. Modele i zadania. PWN. Warszawa.
- McDaniel R. S., Coree B. J. (2003). Identification of laboratory techniques to optimize Superpave HMA Surface Friction Characterization. Phase I: Final Report SQDH 2003. *Lafayette*. Indiana.
- Radziszewski P. (1997). Modelowanie trwałości zmęczeniowej zmodyfikowanych kompozytów mineralno-asfaltowych. *Wydawnictwa Politechniki Białostockiej*, Rozprawy Naukowe nr 45, Białystok.
- Radziszewski P., Piłat J., Plewa A. (2010). Wykorzystanie miejscowych kruszyw naturalnych z regionu polski północno-wschodniej do budowy nawierzchni asfaltowych. SGGW: materiały 55 *Konferencja Naukowa KILiW PAN*, Krynica.
- SHRP-A 398 (1994). Stage 1 Validation of the relationship between asphalt properties and asphalt-aggregate mix performance. Strategic Highway Research Program, *National Research Council*, Washington.
- Wasilewska M. (2011). Wpływ charakterystyki kruszyw na właściwości przeciwpślizgowe nawierzchni drogowych. Rozprawa doktorska, *Politechnika Białostocka*, Białystok.
- Wilson D. J., Dunn R. (2005). Polishing aggregates to equilibrium skid resistance. W: proc. of the *International*

Conference Surface Friction, 1-4 may 2005, Nowa Zelandia.

WT-1 (2010). Kruszywa do mieszanek mineralno-asfaltowych i powierzchniowych utrwaleń na drogach krajowych. Załącznik nr 2 do Zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.

WT-2 (2010). Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych. Mieszanki mineralno asfaltowe. Załącznik nr 2 do Zarządzenia nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010r.

Zieliński W. (1996). Tablice statystyczne. Wykłady ze statystyki i doświadczałnictwa. *Fundacja Rozwoju SGGW*, Warszawa.

SOME PROBLEMS IN THE ROAD PAVEMENT CONSTRUCTION

Abstract: The research carried out in the Division of Road Engineering at the Białystok Technical University mostly concerns the skid resistance of wearing course and road pavement fatigue life. The results of the analysis of roughness index of the asphalt concrete pavement and SMA pavement taking into account the grain size and fatigue life are presented in the paper. The special note is taken to asphalt concrete with high stiffness modules (AC WMS). It was determined that there is no possibility of right estimation of skid resistance characteristic, taking into consideration only resistance of grain polishing. It is shown, that the highest resistance had AC WMS 16 mixture with PMB10/40-65 asphalt and the lowest with road asphalt 20/30. The mixture type AC WMS have higher resistance on durable deformation and high modulus of stiffness with small amount of hard or special asphalt.

Przedstawione w artykule wyniki badań i analiz zostały uzyskane w ramach pracy statutowej S/WBiŚ/2/10 oraz przy dofinansowaniu z projektu „Podniesienie potencjału uczelni wyższych jako czynnik rozwoju gospodarki opartej na wiedzy” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

PROBLEM KOROZJI BIOLOGICZNEJ W BUDOWNICTWIE

Elżbieta WOŁEJKO, Marzena MATEJCZYK*

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: Prezentowany artykuł dotyczy przeglądu literatury na temat skażenia mikrobiologicznego obiektów budowlanych: mieszkalnych oraz użyteczności publicznej, takich jak: miejsca pracy, biblioteki, archiwa, muzea oraz pomieszczenia inwentarskie. Powyższe obiekty w sprzyjających warunkach mogą stać się siedliskiem wielu różnych gatunków bakterii, grzybów i owadów – biologicznych szkodników drewna. W każdym z tych pomieszczeń wytwarza się specyficzny mikroklimat, w którym powstają odpowiednie warunki do zasiedlenia, wzrostu, rozwoju i rozmnażania się licznych mikroorganizmów, zarówno w obrębie wykończeń zewnętrznych jak i wewnętrznych, co prowadzi do szkodliwych dla zdrowia ludzi i zwierząt zmian jakości powietrza wewnątrz budynków. Szczególnie niebezpieczny jest rozwój gatunków grzybów pleśniowych wytwarzających toksyczne metabolity wtórne zwane mikotoksynami, charakteryzującymi się różnokierunkową aktywnością biologiczną: mutagenną, neurotoksyzną, immunosupresyjną, alergizującą czy rakotwórczą.

Słowa kluczowe: korozja biologiczna, grzyby pleśniowe, mikotoksyny, obiekty budowlane.

1. Wstęp

Korozja biologiczna (biokorozja) to wieloetapowy i złożony proces niszczenia materiałów stosowanych w budownictwie przez żywe organizmy, głównie grzyby, bakterie i owady. Korozji biologicznej ulegają takie materiały jak: drewno, stanowiące szkielet budowli, wyroby papierowe, tworzywa sztuczne, materiały nieorganiczne (cegła, zaprawa, kamień, szkło), farby i lakiery (Pastuszka i in., 2004). Często również stosuje się pojęcie „mikologii budowlanej”, co odnosi się do całokształtu zjawisk związanych z niszczeniem elementów budowlanych przez grzyby i owady – biologiczne szkodniki drewna. W literaturze możemy spotkać się także z pojęciem „biodeterioracja”, co oznacza ogólne obniżenie jakości materiałów budowlanych w konsekwencji oddziaływania czynników biologicznych.

Materiały nieorganiczne nie są wykorzystywane przez mikroorganizmy, ale w kontakcie z ich działalnością ulegają powolnej korozji. Problem ten dotyczy szczególnie zawilgoconych obiektów budowlanych, w których kształtuje się specyficzny mikroklimat sprzyjający rozwojowi destrukcyjnej mikroflory oraz szkodników biologicznych. Konsekwencją korozji biologicznej budynków jest ich niszczenie, zarówno ich konstrukcji wykończeń zewnętrznych jak i wewnętrznych, co prowadzi do niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzi

zmian jakości powietrza wewnątrz budynków. Problem ten w ostatnich latach budzi coraz większe zainteresowanie, związane szczególnie z występowaniem grzybów pleśniowych, które wytwarzają mikotoksyny charakteryzujące się różnokierunkową aktywnością biologiczną: mutagenną, neurotoksyzną, immunosupresyjną, alergizującą czy rakotwórczą. Z tego powodu w literaturze światowej pojawiło się określenie „domów rakowych” i „domów białaczkowych”, bądź ogólniej syndromu „złego” budownictwa lub Syndromu Chorego Budynku, w skrócie SBS (ang. *Sick Building Syndrome*).

Celem przedstawionej pracy jest omówienie niebezpiecznych grup drobnoustrojów biorących aktywny udział w procesie korozji biologicznej budynków i materiałów budowlanych oraz ich bezpośredniego wpływu na zdrowie i życie człowieka.

2. Najczęstsze skutki zdrowotne obecności grzybów pleśniowych w budynkach mieszkalnych i w miejscu pracy

Znaczną część życia przebywamy w naszych domach i mieszkaniach oraz miejscach pracy i użyteczności publicznej, gdzie jesteśmy narażeni na oddziaływanie niekorzystnego klimatu wewnętrznego tych pomieszczeń. Szczególnie dotyczy to źle wentylowanych budynków oraz innych niesprzyjających czynników, takich

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: m.matejczyk@pb.edu.pl

jak: niehigieniczne nawyki, trzymanie w mieszkaniu różnych zwierząt lub zbyt rzadkie wietrzenie mieszkań, co często łączy się z nadmierną oszczędnością ciepła w sezonie grzewczym i sprzyja rozwojowi grzybów, przede wszystkim w pomieszczeniach, takich jak kuchnie i łazienki, naturalnie charakteryzujące się podwyższoną wilgotnością (Zyska, 1999).

Większość materiałów stosowanych w budownictwie stanowi wspianą organiczną pożywkę dla rozwoju grzybów pleśniowych, najchętniej atakujących tego rodzaju tworzywa.

Grzyby są organizmami heterotroficznymi, zasiedlającymi różnorodne środowiska, odgrywającymi wiodące znaczenie w procesie rozkładu materii organicznej i globalnym obiegu pierwiastków. Dobrze rozwijają się tam, gdzie mają dostateczną ilość substancji odżywczych, optymalną wilgotność (70%), odpowiednią temperaturę (16 - 28°C do 40°C) i środowisko o pH = 5,6 - 6,5. Charakteryzują się zróżnicowaną organizacją ciała, począwszy od jednokomórkowców aż po organizmy o złożonej, skomplikowanej budowie plech. Ich unikatowy sposób odżywiania się jest przyczyną ogromnego potencjału biodegradacyjnego materiałów budowlanych. Odżywiają się one przez wchłanianie substancji uwalnianych z podłoża, w którym żyją. Strzępki grzyba wydzielają kwasy i enzymy, które trawią materię pokarmową na proste, łatwiej przyswajalne związki.

W badaniach przeprowadzonych przez Smith i Nadim (1983) stwierdzono, że grzyby pleśniowe mogą w przeciągu dwóch - trzech tygodni rozwinąć się na czystym szkłe, na którym pozostawione były odciski palca. Grzyby w pomieszczeniach mogą występować w nieoczekiwanych i często niedostępnych miejscach - wystarczy zaschnięta kropla soku owocowego, czy też strzępek kartki papieru, który może stać się bardzo dobrym podłożem do ich wzrostu i rozwoju.

We wnętrzu budynków mieszkalnych żyje ponad 400 gatunków grzybów pleśniowych. Wydzielają one kwasy organiczne, lotne substancje toksyczne oraz milionowe ilości zarodników (Wisniewska i in., 2004). W okresie owocowania przyczyniają się do znacznego skażenia powietrza w mikrośrodku mieszkalnym. Takie pomieszczenia często charakteryzują się zwiększoną wilgotnością, podwyższoną zawartością CO₂ oraz odorem rozwijającej się grzybni, co jest dosyć często spotykane w starych budynkach (Krajewski, 2001). Według danych szacunkowych objawy zawilgocenia spotyka się w około 15% mieszkań w Polsce. Mieszkańcy takich mieszkań często nieświadomie narażeni są na szereg poważnych schorzeń, będących konsekwencją ekspozycji na szkodliwe gatunki grzybów. Z medycznego punktu widzenia do najbardziej niebezpiecznych należą grzyby z rodzajów: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Candida*, *Cladosporium*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Rhizopus* i *Aureobasidium*.

Wiele gatunków pleśni wytwarza bardzo niebezpieczne dla zdrowia ludzi, zwierząt oraz zebranych plonów – mikotoksyny (Chełkowski, 1985). Mikotoksyny są produktami przemiany materii grzybów, a wśród nich

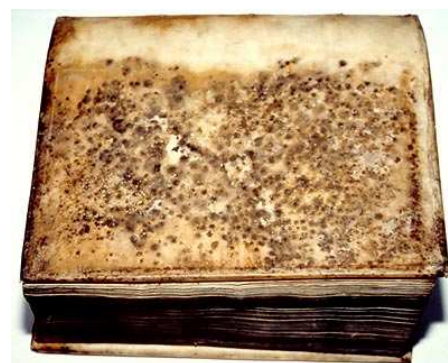
najważniejsze – aflatoksyny (AF), których już nawet jednorazowa dawka prowadzi do nieodwracalnych, przedrakowych i nowotworowych zmian w wątrobie oraz efektu teratogenicznego u rozwijających się płodów. Oddziaływanie na organizmy żywe aflatoksyn może przyczynić się również do powstania zespołu Reye'a. Do innych schorzeń będących konsekwencją przebywania w zagrzybionych mieszkaniach należą: alergiczny nieżyt błony śluzowej nosa, astma oskrzelowa, zmiany skórne o charakterze grzybic, alergiczne zapalenie pęcherzyków płucnych oraz alergię pokarmową.

3. Mikrobiologiczne skażenia grzybami w bibliotekach, archiwach i muzeach

Do grzybów najczęściej kontaminujących biblioteki, archiwa i muzea należą rodzaje: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Geotrichum* i *Trichoderma*. Są one głównie czynnikami etiologicznymi wielu chorób alergicznych (Rymsza, 2005; Piontek, 1999).

Archiwa, biblioteki oraz muzea stanowią bardzo specyficzne środowisko, gdzie mikrobiologiczne niebezpieczeństwo jest głównie związane z drobnoustrojami przenoszonymi przez ludzi, którzy stanowią media wielokierunkowego transferu mikroorganizmów z miejsc pracy i z mieszkań (Wasilewska i Skoczynska, 2004). Ponadto charakter użytych w tego rodzaju pomieszczeniach materiałów budowlanych i wyposażeniowych, takich jak: drewno, metal oraz elementy książek, papierów i innych opracowań, często bogatych w związki organiczne o charakterze węglowodanów i białek sprzyja zasiedleniu i rozwojowi mikroorganizmów, szczególnie grzybów pleśniowych.

W badaniach przeprowadzonych przez Kolomodin-Hedman i in. (1986) stwierdzono u osób mających zawodowy kontakt z zakurzonymi i zanieczyszczonymi pleśnią książkami (rys. 1) wzrost liczby symptomów chorobowych, takich jak: drgawki, podwyższenie temperatury, kaszel i kichanie. Przeprowadzone w tych pomieszczeniach badania powietrza potwierdziły obecność komórek grzybów pleśniowych, głównie gatunków *Aspergillus versicolor* oraz *Penicillium verrucosum* w liczbie 10⁶ cfu/m³ i 10⁸ spor/m³. Podobne rezultaty badawcze osiągnięto w pracy Krysińskiej-Traczyk (1994), gdzie przebadano pod względem



Rys. 1. Zapleśniała oprawa skórzana (Adcock, 1999)

mikologicznym jakoś powietrza archiwum, w którym wykazano obecność dominujących gatunków grzybów: *Penicillium* genus, *Caldosporium herbarium*, *Geotrichum candidum*, *Cephalosporium glutineum*, *Mucor racemosus*, *Trichoderma viride*, *Aspergillus niger*.

Badania dowiodły pozytywnej korelacji pomiędzy zgłaszanymi przez pracowników symptomami chorobowymi świadczącymi o oddechowej i skórnej alergii a ich przebywaniem w pomieszczeniach archiwum z księgozbiorem zanieczyszczonymi pleśniami.

4. Mikrobiologiczne zagrożenia w budynkach inwentarskich

Jedną z grup zawodowych charakteryzujących się dużym narażeniem na wdychanie znacznych ilości drobnoustrojów są rolnicy. Wynika to z ich specyfiki pracy, gdzie stężenie drobnoustrojów na jakie są ekspozycyjni może sięgać nawet wartości 10 mln w 1 m³ (Wiszniewska i in., 2004). Na szczególną uwagę zasługują budynki inwentarskie, gdzie przebywające zwierzęta, ich wydzieliny i wydaliny oraz stworzony przez nich specyficzny mikroklimat może stanowić doskonałe miejsce do zasiedlania, rozwoju i proliferacji różnorodnych mikroorganizmów. Barabasz i in. (2001) stwierdzili, że długotrwały kontakt zwierząt z gatunkami grzybów, często zanieczyszczającymi ich pożywienie, takimi jak: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus orchaceus*, *Penicillium rubrum* oraz *Stachybotrys chartarum* wytwarzającymi szczególnie groźne mikro toksyny, przyczyniały się do powstawania chorób a w konsekwencji doprowadzały do śmierci zwierząt.

Z badań przeprowadzonych przez Aleksandrowicza i Smyka (1971) wynika, że mleko krów żywionych paszą skażoną grzybami toksynotwórczymi zawierało aflatoksynę M, co było związane z rozwojem białaczek u dzieci karmionych mlekiem tych zwierząt.

Występowanie bakterii potencjalnie patogennych a w szczególności bakterii i grzybów oraz ich produktów metabolicznych, takich jak endotoksyny, enterotoksyny, egzotoksyny, enzymy i mikotoksyny mogą zagrażać zdrowiu i życiu człowieka oraz egzystencji zwierząt hodowlanych. Substancje te ulegają zmieszaniu z różnymi fragmentami roślin, martwą materią organiczną, glebą, wydalninami zwierząt oraz mikrofragmentami materiałów budowlanych i wraz z ruchem powietrza mogą być roznoszone na znaczne odległości.

5. Mikrobiologiczna korozja zabytków

Jednym z najbardziej popularnych materiałów wykorzystywanych w budownictwie zabytkowym jest kamień naturalny, który także ulega uszkodzeniom będącym skutkiem aktywności metabolicznej różnorodnych mikroorganizmów zdolnych do indukowania bezpośredniej lub pośredniej biodeterioracji materiałów mineralnych (Warscheid i Braams, 2000). Jednakże warto wspomnieć, że mechaniczne i strukturalne

uszkodzenia kamieni są nie tylko wywołane działalnością natury biologicznej, lecz również ogółu zjawisk fizycznych i chemicznych (Griffin i in., 1991; Gorbushina i in., 1993).

Mikroorganizmami, które mogą przyczyniać się do estetycznych uszkodzeń kamiennych budowli i pomników są sinice tworzące różnorodnie zabarwione błony biologiczne - biofilmy (Favali i in., 2000). Tego rodzaju biofilmy są mieszaniną zaadsorbowanych związków nieorganicznych pochodzących z kamienia i z powietrza oraz z martwych komórek, ubocznych produktów przemiany materii, łącznie ze śluzami mikrobiologicznymi. Często do tak wilgotnej struktury biofilmu przylegają cząsteczki stałe z zanieczyszczonego powietrza przyczyniając się do powstawania trudnych do usunięcia twardych skorup i patyn (Ortega-Calvo i in., 1991; Kumar i Kumar, 1999).

W tak zorganizowanej mikrospołeczności biofilmu dochodzi do wydzielania kwasów będących produktami ubocznymi procesów oddychania i fotosyntezy, co łącznie z innymi czynnikami fizyko-chemicznymi prowadzi do pęknięć kamienia i zasiedlania tych miejsc przez sinice i glony. Uszkodzenia kamieni są również powodowane przez białka i cukry wydzielane przez glony. Zarówno białka jak i cukry przyczyniają się do dalszych zmian biochemii podłoża działając jako czynniki chelatujące uczestniczące w mobilizacji jonów metali oraz przyczyniają się do wzrostu bakterii heterotroficznych (Kumar i Kumar, 1999).

Działalność mikroorganizmów prowadzi do dostrzegalnych, nieestetycznych zmian powierzchni kamienia – odbarwienia jego wierzchniej warstwy (Kumar i Kumar, 1999; Krumbein, 2002). Osoby wykonujące prace remontowe oraz konserwatorskie są narażone na wdychanie dużych ilości zarodników grzybów a tym samym na szkodliwe działanie mikotoksyn (Rymsza, 2005).

6. Wady konstrukcyjne budynków przyczyną zagrzybienia pomieszczeń

Ważnym problemem, z którym boryka się budownictwo jest trwałość materiałów technicznych ulegających zniszczeniu w krótszym lub dłuższym okresie użytkowania. Bardzo często budynki na etapie projektowania lub w trakcie budowy są wyposażane w złe eksploatowane systemy wentylacyjno-kanalizacyjne, w których bez przeszkód i praktycznie niezauważalnie następuje rozwój grzybów. Grzyby pleśniowe nie tylko atakują stare, nieogrzewane budownictwo, ale coraz częściej zdarza się to w nowych domach, które stwarzają mikroorganizmom sprzyjające do rozwoju środowisko.

Problem związany z zawilgoceniem i korozją biologiczną został poruszony w rozporządzeniu Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (2002). Prawdopodobnie wykonany przez architekta projekt powinien uwzględnić wpływ czynników zewnętrznych na destrukcję materiałów budowlanych.

Do najczęstszych błędów powstających na etapie projektowania budynków jest niewłaściwe zaprojektowanie doprowadzenia odpowiedniej ilości świeżego powietrza do pomieszczeń oraz zabezpieczeń chroniących budynek przed wilgocią i zmianami temperatur. Na stan budynku wpływa także etap realizowania budowy gdzie do podstawowych błędów należą: zastosowanie niewłaściwej technologii wykonywania robót, brak izolacji ościeżnic okiennych lub drzwiowych, zbyt krótki cykl budowy, niewłaściwe zastosowanie materiałów wykończeniowych, charakteryzujące się brakiem możliwości akumulowania wilgoci oraz jej oddawania (Rogiński, 2005), źle wykonane obróbki blacharskie, jak również brak odprowadzenia wód opadowych (Rymsza, 2005).

Podczas korozji mikrobiologicznej i rozkładu materiału budowlanego o podłożu organicznym dochodzi do osłabienia jego cech użytkowych np. wytrzymałości na rozciąganie i kruszenie, rozwarstwienie emulsji, utrata barw lub dodatkowe zabarwienie barwnikami wytwarzanymi przez zasiedlające drobnoustroje, którym towarzyszy wydzielanie związków lotnych, takich jak siarkowodor czy seskwiterpeny. Inną aktywnością cechującą się drobnoustroje zasiedlające materiały budowlane o podłożu nieorganicznym, wytwarzając kwaśne metabolity, takie jak: kwas szczawiowy, glukonowy, cytrynowy, które łatwo wchodzą w kompleksy z jonami Ca^{+2} i Mg^{+2} powodując wymywanie tych pierwiastków i poważne osłabienie struktury materiału (Żakowska, 2006).

W tabeli 1 zostały przedstawione skutki oddziaływania różnych czynników środowiskowych powodujących niszczenie budowli i konstrukcji żelbetowych oraz objawy tych uszkodzeń sprzyjające dalszemu rozwojowi wielu mikroorganizmów (Cwalina i Dzierżewicz, 2007).

7. Podsumowanie

Zagadnienia związane z mikrobiologicznym niszczeniem różnych materiałów budowlanych poruszane są w specjalistycznych opracowaniach naukowych, przez co zwiększa się świadomość społeczeństwa i co skutkuje również większą dostępnością w handlu środków chemicznych działających antybiodeteriacyjnie. Jednak w dalszym ciągu świadomość rozmiarów i zagrożeń wynikających z koegzystencji ludzi z grzybami pleśniowymi pozostaje zbyt mała. Problem ten szczególnie dotyczy gospodarstw o niskim statusie ekonomicznym, osób starszych, samotnych, często też terenów wiejskich i małych miejscowości.

Istotne w świetle przedstawionych problemów mikrobiologicznych jest poprawne wykonanie projektu budynku, jego właściwa eksploatacja niedopuszczająca do rozwoju czynników korozyjnych przede wszystkim poprzez właściwe działanie systemu wentylacyjno-kanalizacyjnego.

Obok zagrożeń mikrobiologicznych bardzo poważnym problemem jest również obecność w materiałach budowlanych i wykończeniowych niebezpiecznych związków chemicznych, których wpływ na zdrowie człowieka obserwowano od wielu lat, głównie: toluenu, ksyleny, formaldehydu, benzenu i styrenu. W największych stężeniach występują one w takich grupach produktów, jak: kleje, tworzywa sztuczne, materiały izolacyjne, lakiery, lepiki i impregnaty, które stanowią doskonałe podłoże do rozwoju korozji mikrobiologicznej przez co mogą one potęgować negatywne działanie na zdrowie osób i zwierząt przebywających w takich obiektach.

Tabela 1. Czynniki biologiczne i fizykochemiczne powodujące niszczenie budowli i konstrukcji żelbetowych (Cwalina, Dzierżewicz, 2007)

Czynniki	Typy korozji	Objawy i uszkodzenia
Tlen i wilgoć	Korozja stali zbrojeniowej	Rdza na zbrojeniu, ubytki powierzchniowe odkrytych elementów stalowych
Dwutlenek węgla	Korozja powodowana karbonatyzacją	Rysy wzdłuż zbrojenia, odpryski otuliny betonowej, rdza na zbrojeniu
Woda w porach betonu i wahania temperatury ($\sim 0^\circ\text{C}$)	Korozja powodowana zamrażaniem i rozmrażaniem	Kruszenie betonu, ubytki, głównie w warstwach powierzchniowych
Miękka woda	Korozja ługująca	Białe wycieki związków wapnia na powierzchni betonu, zmniejszenie szczelności betonu, osłabienie spójności betonu
Agresywne związki chemiczne	Korozja pęczniąca	Wykwity powierzchniowe, pęcznienie i kruszenie betonu, korozja zbrojenia
Mikroorganizmy	Biodeterioracja	Spękania powierzchni betonu, naloty, skorupy, plackowate ubytki na powierzchni betonu, korozja zbrojenia

Literatura

- Adcock E.P. (1999). Ochrona i przechowywanie zbiorów: zalecenia IFLA w kwestii opieki i obchodzenia się z materiałami bibliotecznymi. *Biblioteka Uniwersytecka*, Wrocław, 30-33.
- Aleksandrowicz J., Smyk B. (1971). Mykotoksyny i ich rola w etiologii chorób nowotworowych ludzi i zwierząt. *Polskie Archiwum Medycyny Wewnętrznej*, Vol. 47, 331-338.
- Barabasz W., Jaśłowska M., Kultys H., Flak K. (2001). Składowiska odpadów a bioróżnorodność mikroorganizmów w powietrzu atmosferycznym aglomeracji krakowskiej. W: *Przemiany Środowiska naturalnego a ekorozwój*. Kotarba M. J. (red.), *Geosfera TBPŚ*, Kraków, 2001, 155-170.
- Chełkowski J. (1985). Mikotoksyny, Wytwarzające Je Grzyby I Mikotoksykozy, Warszawa, Wydawnictwo SGGW-AR.
- Cwalina B., Dzierżewicz Z. (2007). Czynniki sprzyjające biologicznej korozji konstrukcji żelbetowych (cz. I). *Przegląd Budowlany*, No 7-8/2007, 52-59.
- Favali M.A., Fossati F., Realini M. (2000). Biodeterioration of natural and artificial stones caused by lichens and algae. In: Sequeira C.A.C. (Ed.) *Microbial Corrosion. European Federation of Corrosion*, Series EFC Nr 29, IOM Communications, London, 299-308.
- Gorbushina A.A., Krumbein W.E., Hamman C.H., Panina L., Soukharjevski S., Wollenzien U. (1993). Role of black fungi in colour change and biodeterioration of antique marbles. *Geomicrobiology Journal*, Vol. 11, 205-221.
- Griffin P. S., Indictor N., Koestler R. J. (1991). The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories and treatment. *International Biodeterioration*, Vol. 28, 187-207.
- Kolomodin-Hedman B., Blomquist G., Sikstrom E. (1986). Mould exposure in museum personnel. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Vol. 57, No. 4, 321-323.
- Krajewski K.J. (2001). Zwalczanie korozji biologicznej w budynkach. W: *Ochrona budynków przed korozją biologiczną*. Ważny J, Karyś J. (red.), *Arkady*, Warszawa.
- Krumbein W.E. (2002). Patina and cultural heritage - a geomicrobiologist's perspective. W: *5th EC Conference „Cultural Heritage Research: a Pan-European Challenge”*, May 16-18, 2002, Cracow, Poland.
- Krysińska-Traczyk E. (1994). Skażenie księgozbiorów archiwum grzybami pleśniowymi oraz ocena ich potencjalnej patogenności. *Med. Pracy*, Vol. 45, No. 6, 495-500.
- Kumar R., Kumar A.V. (1999). Biodeterioration of stone in tropical environments. An overview. Research in Conservation, *Getty Conservation Institute*, Los Angeles.
- Ortega-Calvo J.J., Hernandez-Marine M., Saiz-Jimenez C. (1991). Biodeterioration of building materials by Cyanobacteria and algae. *International Biodeterioration*, Vol. 28, 165-186.
- Piontek M. (1999). Grzyby pleśniowe i ocena zagrożenia mikotoksycznego w budownictwie mieszkaniowym, *Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego*, Zielona Góra.
- Rogiński J. (2005). Korozja W Budownictwie. *WSZOP*, Katowice 2005.
- Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. W sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie. (Dz. U. Nr 75, poz. 690).
- Rymśa B. (2005). Biodeterioracja pleśniowa – nieszczęście, którego można uniknąć. *Alergia*, Vol. 1, No. 23, 39-43.
- Smith R.N., Nadim L.M. (1983). Fungal growth on inert surfaces. *Biodeterioration*, Vol. 5, 538-47.
- Warscheid Th., Braams J. (2000). Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 46, 343-368.
- Wasilewska J., Skoczyńska B. (2004). Co zagraża książkom, a co zagraża ludziom w kontakcie z książkami, *KUL*. Lublin.
- Wiszniewska M., Walusiak J., Gutarowska B., Żakowska Z., Pałczyński C. (2004). Grzyby pleśniowe w środowisku komunalnym i w miejscu pracy – istotne zagrożenie zdrowotne. *Medycyna Pracy*, Vol. 55, No. 3, 257-266.
- Zyska B. (1999). Zagrożenia Biologiczne W Budynku. *Arkady*, Warszawa.
- Żakowska Z. (2006). Mikroorganizmy w procesie biodeterioracji i biodegradacji materiałów technicznych. W: *Materiały IV Międzynarodowej Konferencji Naukowej. nt. „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”*, Łódź, 12-15.

PROBLEM OF BIOLOGICAL COROSION IN BUILDING

Abstract: Authors review research on microbial contamination of residential and public buildings, such as: jobs, libraries, archives, museums and livestock housing. These places come become favorable habitat for many different species of bacteria, fungi and insects - pests of biological wood. In each of these areas a special microclimate is produced, which creates the right conditions for settlement, growth, development and reproduction of many microorganisms, both in finishes of the external and internal, which leads to detrimental to health, human and animal life of indoor air quality changes buildings. Especially dangerous is the development of species of fungi that produces toxic secondary metabolites called mycotoxins, which are characterised by anisotropic biological activity, that is: mutagenic, neurotoxic, immunosuppressive, carcinogenic or allergenic.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach Pracy Statutowej nr S/WBiŚ/3/08

MODELE KONSTRUKCJI BUDOWLANYCH UWZGLĘDNIAJĄCE ZMIANY W CZASIE PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH, MATERIAŁOWYCH I SCHEMATU STATYCZNEGO

Anna ŻAKOWICZ*, Czesław MIEDZIAŁOWSKI

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45 A, 15-351 Białystok

Streszczenie: W artykule zaprezentowano modele obliczeniowe stosowane w analizie różnych konstrukcji budowlanych oraz w analizie układu budowla-podłoże gruntowe. Przedstawiono ich podstawowe schematy i założenia oraz możliwości uwzględnienia zmian w czasie parametrów geometrycznych, materiałowych i warunków brzegowych.

Słowa kluczowe: model obliczeniowy, elementy kontaktowe, zmiana parametrów, modele śledzące, współpraca budowli z podłożem gruntowym.

1. Wstęp

Podczas projektowania konstrukcji, uwzględnienie zmian zachodzących w czasie jej eksploatacji może znacząco wpływać na bezpieczeństwo jej użytkowania. Do najczęstszych zmian zachodzących w konstrukcji jakie można zaobserwować należą:

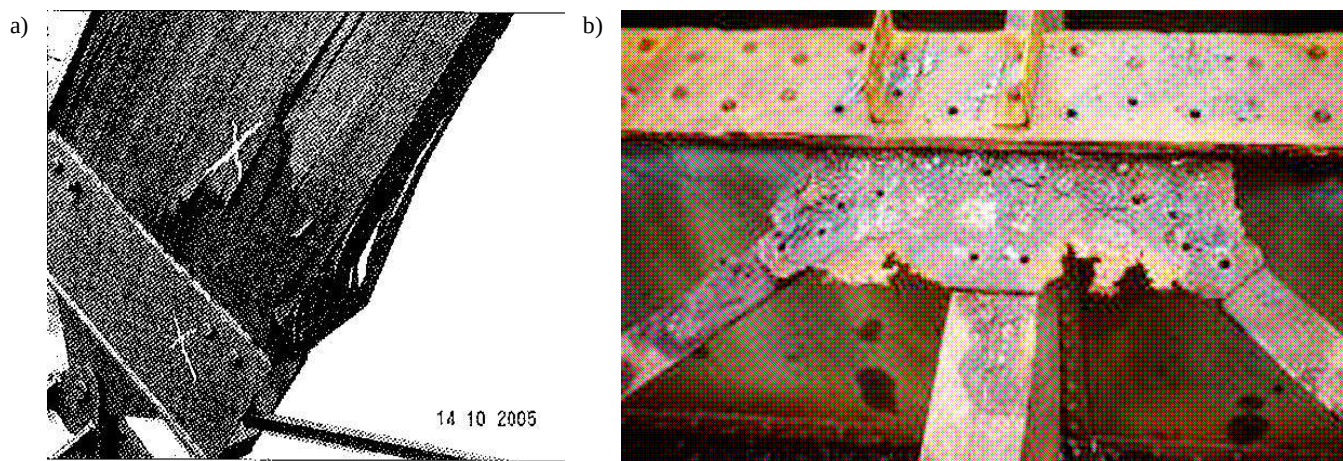
- zmiany geometrii konstrukcji spowodowane korozją oraz degradacją w czasie;

- zmiany właściwości materiałowych (betonu, stali, muru, drewna);
- zmiany schematu statycznego (rys. 1 i 2) spowodowane między innymi korozją połączeń, zmianami poziomu wód gruntowych, rozluźnieniem gruntu, przebudową czy rozbudową, nadmiernym obciążeniem, błędami konstrukcyjnymi, niestabilnością podpór oraz w przypadku konstrukcji drewnianych pojawianiem się luzów w wyniku zsiychania się połączeń.



Rys. 1. Uszkodzenia konstrukcji: a) powstałe w wyniku nierównomiernego osiadania (Kwiecień, 2007), b) powstałe w wyniku wykołowania pociągu (Bień, 2009)

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: a.zakowicz@kmb.pb.edu.pl



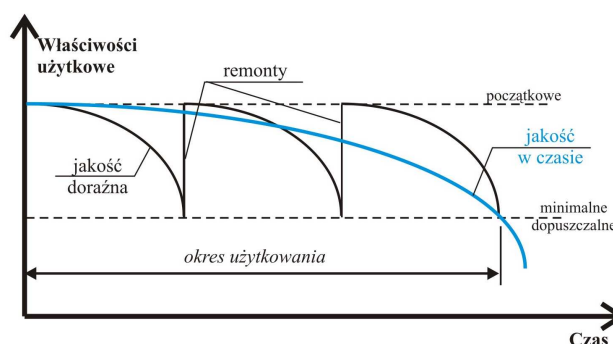
Rys. 2. Uszkodzenia konstrukcji: a) powstałe w wyniku zawilgocenia i działania grzybów (Jeruzal i in., 2006), b) powstałe w wyniku korozji połączeń (Bień, 2009)

Przemieszczanie się podpór jest najczęściej spowodowane dodatkowym osiadaniem podłoża lub obciążeniami wyjątkowymi takimi jak uderzenia pojazdów i wybuchy; natomiast degradacja materiału konstrukcyjnego (rys. 3) może być spowodowana oddziaływaniem czynników atmosferycznych.



Rys. 3. Ubytki materiału konstrukcyjnego (Bień, 2009)

W wyniku opisanych wyżej zmian w czasie jakość konstrukcji zmniejsza się w trakcie jej użytkowania, co przedstawia rysunek 4 (Miedziałowski i Malesza, 2009). Okresowe naprawy i remonty pozwalają przeważnie na częściowe podniesienie jakości konstrukcji i przedłużenie okresu jej użytkowania.



Rys. 4. Wpływ czasu na właściwości użytkowe konstrukcji (Miedziałowski i Malesza, 2009)

Poprawna analiza statyczna budynku wymaga uwzględnienia odpowiedniego schematu statycznego oraz doboru właściwego modelu obliczeniowego, który powinien z odpowiednią dokładnością opisywać pracę danego układu i możliwość rozwiązania zadania. Najbardziej wiarygodne, dające najwięcej możliwości oraz najbardziej uniwersalne są modele trójwymiarowe tworzone metodą elementów skończonych (MES) (Krętowska i Miedziałowski, 2001; Lourenco, 2006; Roca i in., 2008). W przypadku przestrzennych konstrukcji MES wymaga użycia bardzo dużej liczby elementów do dyskretyzacji i prowadzi do otrzymania dużych układów równań, a co za tym idzie do dużej liczby niewiadomych. Różne hybrydowe warianty MES ułatwiają zmniejszenie powyższego problemu (Miedziałowski, 1994; Krętowska i Miedziałowski 2001).

Aby każdorazowo nie budować od nowa modelu obliczeniowego i nie prowadzić niezależnych obliczeń, można użyć modeli, w których łatwo zmienia się lub uzupełnia odpowiednie bloki i jednocześnie wykorzystuje wyniki z poprzednich etapów. Taki rodzaj modeli nazwano „śledzącymi”.

W artykule zostaną przedstawione modele obliczeniowe stosowane przy analizie różnych konstrukcji budowlanych oraz w analizie układu konstrukcja- podłoże gruntowe z uwzględnieniem zmian parametrów w czasie.

2. Przegląd wybranych modeli obliczeniowych

Metoda elementów skończonych jest dość powszechnie stosowana przy modelowaniu konstrukcji przestrzennych do których należą między innymi historyczne i zabytkowe konstrukcje budowlane (katedry, kościoły) (Szołomicki, 2006; Lourenco, 2006; Dudkiewicz i in., 2006; Jasieńko i Engel, 2006; Massarelli, 2008; Roca i in., 2008), wielokondygnacyjne budynki wielkopłytowe (Barański i in., 2006) oraz konstrukcje budynków z uwzględnieniem interakcji z podłożem gruntowym (Krętowska i Miedziałowski, 2001).

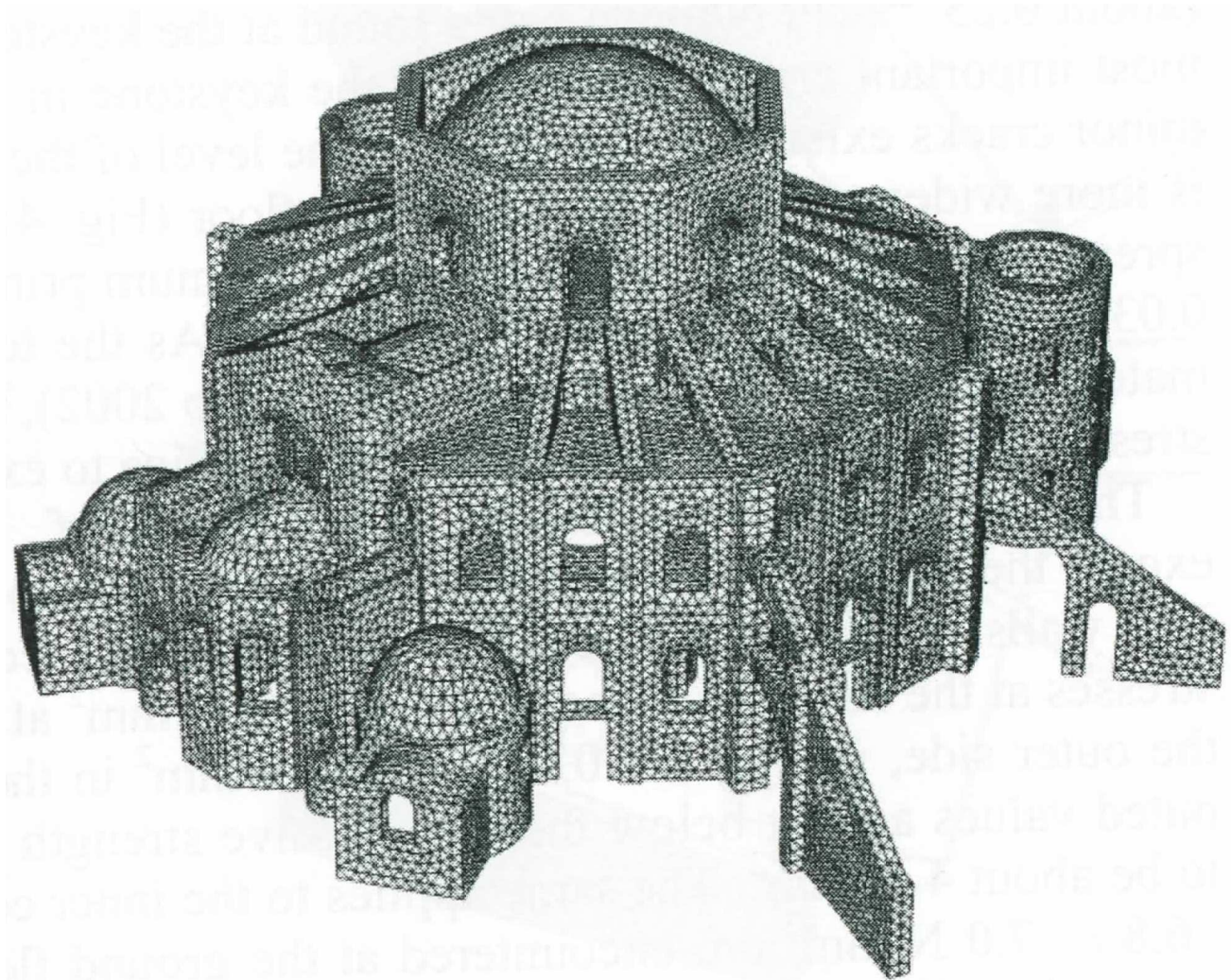
Analiza konstrukcji metodą elementów skończonych polega na sformułowaniu odpowiedniego opisu matematycznego, a następnie przeprowadzeniu rozwiązania zadania. Bardzo ważnym etapem analizy konstrukcji jest dobór odpowiedniego modelu obliczeniowego, od którego w dużym stopniu zależy dokładność wyników (Zagrajek i in., 2005). Poniżej podaje się przykładowe reprezentatywne modele obliczeniowe.

2.1. Model obliczeniowy zabytkowej konstrukcji murowej na przykładzie Bazyliki św. Witalisa w Rawennie (Taliercio i Binda, 2006)

Proces tworzenia modelu numerycznego i wykonywania na nim analizy za pomocą tej metody, można zasadniczo podzielić na następujące etapy (Jasieńko i Engel, 2006):

- przygotowanie geometrii modelowanego obiektu,
- ustalenie podstawowych parametrów fizycznych materiału, z którego wykonany jest obiekt oraz przyjęcie związku konstytutywnego opisującego zachowanie się tego materiału,
- przyjęcie warunków brzegowych modelu, które możliwie jak najwierniej oddają rzeczywisty charakter pracy modelowanego obiektu,
- analiza numeryczna w środowisku MES.

W modelu bazyliki wygenerowano siatkę 277411 elementów tetragonalnych drugiego rzędu, dziesięciowęzłowych uzyskując łącznie 4923037 węzłów (rys. 5). Analizę numeryczną modelu bazyliki przeprowadzono w środowisku systemu analizy nieliniowej (Taliercio i Binda, 2006).



Rys. 5. Model MES Bazyliki św. Witalisa w Rawennie (Taliercio i Binda, 2006)

2.2. Model obliczeniowy wielokondygnacyjnych budynków na przykładzie konstrukcji wielkopłytowych (Barański i in., 2006)

Budynki wykonane w technologii wielkopłykowej stanowią bardzo duży procent udziału w ogólnej liczbie budynków mieszkalnych. Prowadzenie długotrwałych badań (wstrząsy parasejsmiczne) w istniejących budynkach mieszkalnych byłoby kosztowne oraz uciążliwe dla mieszkańców. Jedynym rozwiązaniem, dającym duże prawdopodobieństwo otrzymania wiarygodnych wyników odpowiadających rzeczywistości, jest zastosowanie technik modelowania komputerowego. W przeprowadzonej analizie numerycznej zademonstrowano opracowany model metody elementów skończonych budynku z uwzględnieniem podatnych połączeń pomiędzy elementami prefabrykowanymi. Do odwzorowania złączy użyto elementów skończonych typu joint, które pozwalają łączyć ze sobą elementy powierzchniowe za pomocą więzi o zadanych sztywnościach na kierunkach stopni swobody łączonych elementów (Barański i in., 2006).

Punkt F przedstawiony na rysunku 6 wybrano do porównania przemieszczeń konstrukcji. Wyniki obliczeń można znaleźć w pracy Barańskiego i in., 2006.

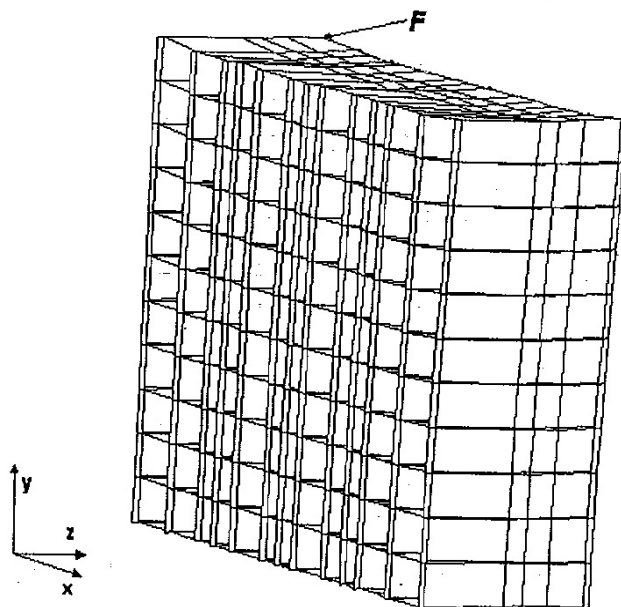
2.3. Model obliczeniowy współpracy budowli z podłożem gruntowym (Krętowska i Miedziałowski, 2001)

Cechą tego modelu jest to, że składa się on z elementów pokrywających się z naturalnymi składowymi układu jakiego z niego można wyodrębnić, takich jak: ściany, stropy, złącza płaskie i przestrzenne, nadproża oraz podłoże gruntowe pod każdym fundamentem (rys. 7).

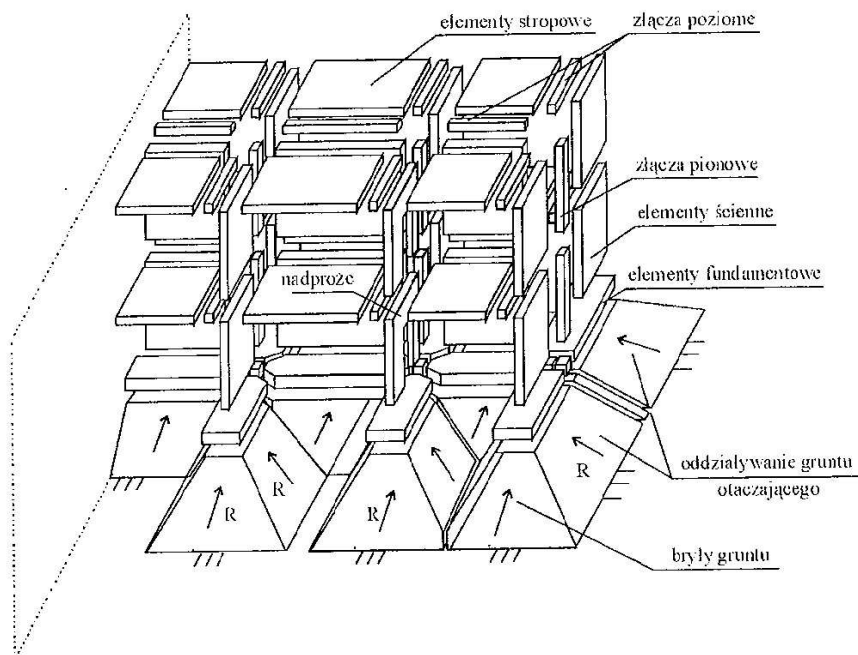
Model obliczeniowy w postaci macierzowego układu równań dla układu budynek-podłoże gruntowe ma postać (Krętowska i Miedziałowski, 2001):

$$\begin{bmatrix} K_{kk} & K_{kg} & 0 \\ K_{gk} & K_{gg} & K_{gb} \\ 0 & K_{bg} & K_{bb} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} d_k \\ d_g \\ d_b \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} P_k \\ P_g \\ 0 \end{Bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{R}^g \end{bmatrix} \quad (1)$$

gdzie: K_{kk} , K_{gg} , K_{bb} , K_{gk} , K_{bg} są blokami macierzy sztywności, d_k , d_g , d_b są wektorami przemieszczeń, P_k , P_g są to wektory obciążeń, k oznacza stopnie swobody w konstrukcji, g zaś stopnie swobody w podłożu gruntowym, natomiast b stopnie swobody na styku elementów opisujących podłoże gruntowe z gruntem otaczającym,



Rys. 6. Model budynku systemu WWP (Barański i in., 2006)



Rys. 7. Podział układu na elementy składowe (Krętowska i Miedziałowski, 2001)

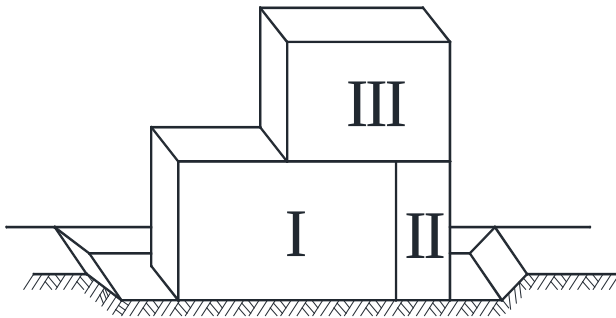
$\bar{R}^g$ jest macierzą oddziaływania gruntu otaczającego, którą wyznacza się z zależności

$$\bar{R}^g = \iiint N^T \cdot r \cdot N \cdot d_b \, dx dy dz \quad (2)$$

gdzie: N jest macierzą funkcji kształtu, zaś r wektorem jednostkowych sił oddziaływania gruntu otaczającego.

3. Propozycja „modeli śledzących”

Śledzenie zmian i rozmiarów układu obliczeniowego wymaga podziału na etapy (bloki), co może odpowiadać fazom wznoszenia lub rozbudowy budynku (rys. 8).



Rys. 8. Etapy wznoszenia budynku (Krętowska i Miedziałowski, 2001)

Gdy powiększają się rozmiary modelu obliczeniowego struktura zwiększającego się macierzowego układu równań jest następująca:

$$\begin{bmatrix} [K_{11}] & [K_{12}] \\ [K_{21}] & [K_{22}] \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{d_1\} \\ \{d_2\} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \{p_1\} \\ \{p_2\} \end{Bmatrix} \quad (3)$$

gdzie: K_{11} to początkowe bloki macierzy sztywności, K_{22} dodatkowe bloki macierzy, wynikające z powiększania się układu, P_1 , P_2 są to odpowiednio dodatkowe wektory obciążeń i niewiadomych przemieszczeń.

Do rozwiązywania układów równań, z wykorzystaniem wyników wcześniejszych etapów mogą być zastosowane dwie metody: metoda skończona oraz metoda iteracyjna.

W tak skonstruowanym modelu łatwo jest obliczyć zmienne parametry (dane) geometryczne i materiałowe.

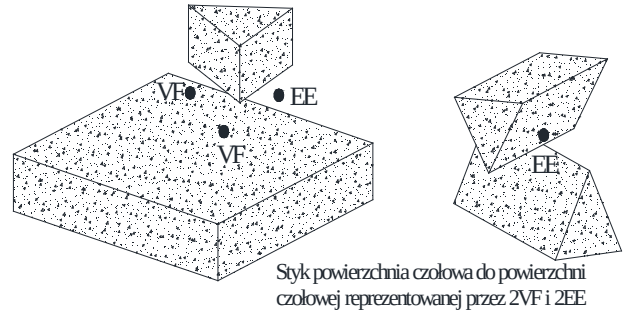
4. Modelowanie za pomocą elementów dyskretnych

4.1. Modelowanie styków

Przy modelowaniu z wykorzystaniem elementów dyskretnych, konstrukcja jest rozpatrywana jako zespół niezależnych bloków, odkształcalnych lub sztywnych, oddziaływujących poprzez jednostronne sprężyste lub sprężysto-plastyczne elementy stykowe. Metoda ta jest przeważnie oparta na sformułowaniu małych odkształceń i dużych przemieszczeń. Może ona modelować

mechanizmy zniszczenia powstałe w następstwie obciążeń lub wstrząsów, co objawia się poślizgami i obrotami. Bloczki oddziałują na siebie poprzez powierzchnię styku, co może prowadzić do utracenia istniejących styków i utworzenia nowych. Na rysunku 9 przedstawiono typy styków, wśród których wyróżnia się:

- krawędź do krawędzi (EE),
- wierzchołek do powierzchni czołowej (VF),
- wierzchołek do wierzchołka (VV),
- krawędź do powierzchni czołowej (EF),
- powierzchnia czołowa do powierzchni czołowej (FF),
- wierzchołek do krawędzi (VE).



Rys. 9. Typy styków (Szołomicki, 2006)

Macierz sztywności elementu stykowego można wyrazić w następujący sposób:

$$K' = \begin{bmatrix} k'_n & 0 & -k'_n & 0 \\ 0 & k'_s & 0 & -k'_s \\ -k'_n & 0 & k'_n & 0 \\ 0 & -k'_s & 0 & k'_s \end{bmatrix} \quad (4)$$

gdzie:

$$k'_n = E_n \cdot \frac{A_c}{x'_m - x'_1} \quad (5)$$

$$k'_s = G_s \cdot \frac{A_c}{x'_m - x'_1} \quad (6)$$

gdzie: A_c jest powierzchnią styku, E_n i G_s jest sprężystym modułem normalnym i stycznym.

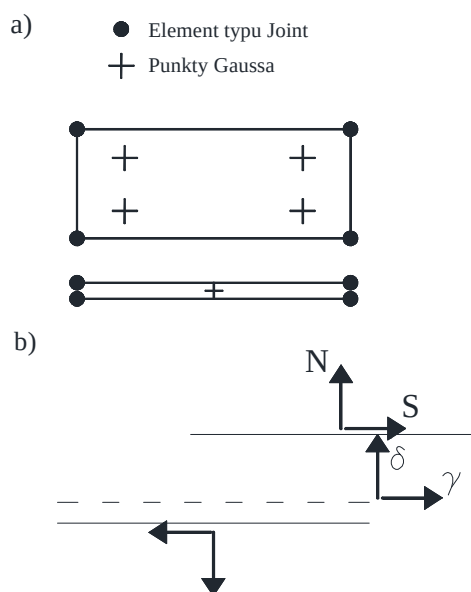
Macierz sztywności w lokalnym układzie współrzędnych jest następnie transformowana do globalnego układu współrzędnych (Szołomicki, 2006):

$$K = T^T K' T \quad (7)$$

4.2. Modelowanie z wykorzystaniem elementów interfejsowych (FEMDE)

Elementów interfejsowych używa się do opisu kontaktu pomiędzy elementami układu, przykładowo między elementami murowymi. W tej metodzie bloczki modeluje się za pomocą konwencjonalnych elementów ciągłych, liniowych lub nieliniowych. Zaprawa natomiast jest modelowana poprzez elementy interfejsowe (typu *joint*) za pomocą dwóch rzędów węzłów opisanych równaniem

konstrytuwnym tarcia, co przedstawia rysunek 10 (Szołomicki, 2006).



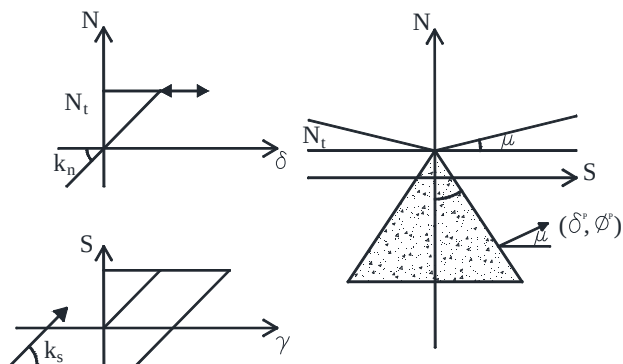
Rys. 10. Dwa rzędy węzłów. a) degeneracja elementu continuum, b) charakterystyczne wielkości w punktach całkowania Gaussa w elemencie typu joint (Szołomicki, 2006)

Wprowadzenie elementów interfejsowych do analizy MES jest łatwe, ponieważ niewiadome w węzłach są takie same, jak dla elementów ciągłych. Różnicę stanowi tensor naprężenia, który musi być wyrażony w postaci przemieszczeń węzłowych. Dla elementów continuum w punktach całkowania Gaussa występują składowe tensora lokalnych naprężeń, natomiast dla elementów typu joint występują składowe wektora lokalnych naprężeń w interfejsie. Konstytutywne równanie dla składowej ścinania S i składowej prostopadłej N tego wektora musi być zdefiniowane (rys. 10) (Szołomicki, 2006).

Elementy interfejsowe w tym modelu zachowują się sprężysto wewnątrz dziedzin zdefiniowanej przez następujące kryterium:

$$|S| < (N_t - N) \tan \phi \quad (8)$$

gdzie N_t jest maksymalnym normalnym naprężeniem przy rozciąganiu, a ϕ jest kątem tarcia (rys. 11).



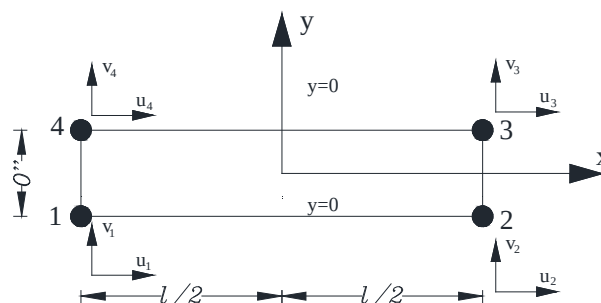
Rys. 11. Model interfejsowy (Szołomicki, 2006)

4.3. Modelowanie z zastosowaniem elementów kontaktowych

Element kontaktowy reprezentuje cienką strefę pojawiającą się między dwoma ciałami lub układami o różnych właściwościach materiałowych. Odpowiednio sformułowane związki konstytutywne tego elementu umożliwiają poprawny opis rzeczywistej pracy układu, jak interakcji konstrukcji z podłożem gruntowym. Początkowo wykorzystywano do analizy strefy kontaktu konstrukcji i podłoża gruntowego związki konstytutywne o charakterze liniowo-sprężystym. W późniejszych przypadkach stosowane były zależności sprężysto-plastyczne lub plastyczne.

Symulacja strefy kontaktu metodą elementów skończonych może być dokonywana z wykorzystaniem następujących elementów:

- elementy kontaktowe o zerowej grubości – dwuwymiarowy 4-węzłowy element kontaktowy o skończonej długości i zerowej grubości; w elemencie tym, przy obliczaniu macierzy sztywności, zakłada się pewną jego grubość, ale wyraży tej macierzy sprowadza się do wspólnych dla podłoża i fundamentu węzłów w płaszczyźnie styku (rys. 12); w elementach tego typu przyjmuje się najczęściej nieliniowo-sprężyste lub sprężysto-plastyczne zachowanie przy ścinaniu oraz bardzo dużą sztywność elementów na działanie naprężeń normalnych; nie są rozważane naprężenia normalne na kierunku x , stąd element ten nie ujmuje działania sił normalnych w kierunku poziomym;



Rys. 12. Element zerowej grubości (Krętowska i Miedziałowski, 2008)

- cienkowarstwowe elementy kontaktowe – podstawy teoretyczne elementów cienkowarstwowych bazują na założeniu, że strefa kontaktu może być zastąpiona skończonym elementem o bardzo małej grubości i specjalnie określonych związkach konstytutywnych, które umożliwiają analizę różnych sposobów deformacji elementu kontaktowego (poślizg, brak poślizgu, oddzielenie i ponowny kontakt) (Krętowska i Miedziałowski, 2008); macierz związków konstytutywnych kontaktowego elementu dwuwymiarowego ma postać:

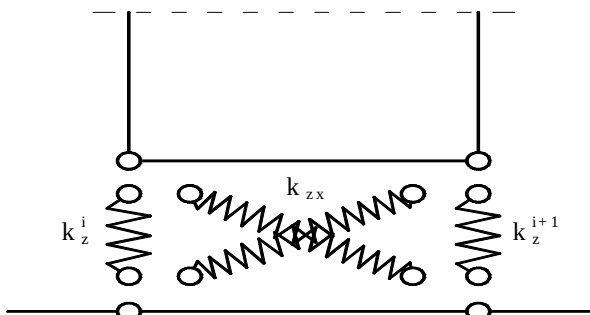
$$[D] = \begin{bmatrix} [D_{ss}] & [D_{sn}] \\ [D_{ns}] & [D_{nn}] \end{bmatrix} \quad (9)$$

gdzie: D_{nn} jest składnikiem reprezentującym wpływ zachowania na kierunku normalnym, D_{ss} jest składnikiem reprezentującym wpływ zachowania na kierunku stycznym, D_{ns} jest składnikiem określającym połączone efekty zachowań na kierunku normalnym i stycznym;

- elementy kontaktowe z systemem sprężyn – sprężyste zachowanie się elementu zapewnia system dyskretnych sprężyn łączących górną i dolną powierzchnię elementu. C1 oraz C2 są współczynnikami sztywności sprężyn (rys. 13); element ten nie odpowiada na działanie sił normalnych w kierunku poziomym (Krętowska i Miedziałowski, 2008).

Właściwe określenie właściwości materiałowych elementu kontaktowego wpływa nie tylko na poprawny opis rzeczywistej pracy układu, ale również na numeryczną stabilność analizy.

Zaleca się określenie właściwości materiałowych elementu kontaktowego na podstawie badań polowych lub z bezpośredniej próby ścinania.



Rys. 13. Element kontaktowy z systemem sprężyn (Krętowska i Miedziałowski, 2008)

4. Podsumowanie

Zmiany zachodzące w okresie wznoszenia obiektu oraz przy degradacji w czasie, naprawie i rozbudowie konstrukcji budynków wpływają na zmianę schematów statycznych konstrukcji i zmiany konfiguracji układu. Ma to istotne znaczenie przy prawidłowym wyznaczaniu sił wewnętrznych i ocenie jakości konstrukcji w czasie jej użytkowania. Przedstawiony model układu budowlano-podłoże gruntowe charakteryzuje się jawnym, blokowym opisem, w nawiązaniu do podstawowych elementów konstrukcyjnych układu. Dzięki stosunkowo małym rozmiarom możliwa jest łatwa jego modyfikacja i rozbudowa. Opisany model daje możliwość uwzględnienia zmian zachodzących podczas eksploatacji budowli, poprzez wprowadzenie zmieniających się w czasie parametrów.

Literatura

- Barański J., Berkowski P., Sieczkowski J. M. (2006). Modelowanie komputerowe wielokondygnacyjnych budynków wielkopłytowych na terenie LGOM. W: materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych”. Wrocław, 570-575.
- Bień J. (2009). Mosty kolejowe – uszkodzenia, awarie, katastrofy. W: materiały XXIV Konferencji Naukowo-Technicznej „Awary budowlane”. Szczecin-Międzyzdroje.
- Dudkiewicz J., Gierczak J., Ignatowicz R. L. (2006). Uproszczona analiza MES łuku ceglanego. W: materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych”, Wrocław, 292-299.
- Jasieńko J., Engel L. J. (2006). Badania, konserwacja i wzmocnienie konstrukcji ceglanej kopuły kościoła św. Jana w Owińskach. W: materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych”, Wrocław, 321-333.
- Jeruzal J., Bogusławska-Kozłowska J., Sitnicki M. (2006). Problemy eksploatacyjne w obiektach sportowych wykonanych z dźwigarów z drewna klejonego warstwowo. W: materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych”, Wrocław, 589-596.
- Krętowska J., Miedziałowski Cz. (2001). Modele interakcyjne i modele śledzące konstrukcji budynków. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Budownictwo, Z. 21, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok.
- Krętowska J., Miedziałowski Cz. (2008). Elementy kontaktowe stosowane przy modelowaniu układu konstrukcja-podłoże gruntowe metodą elementów skończonych. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Budownictwo, Z. 32, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok.
- Kwiecień A. (2007). Naprawa pękniętych budynków murowanych metodą złącza podatnego. W: materiały XXIII Konferencji Naukowo-Technicznej „Awary budowlane”, Szczecin-Międzyzdroje.
- Lourenco P. B. (2006). Conservation of cultural heritage structures in seismic regions. W: materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych”, Wrocław, 241-258.
- Massarelli T. M. (2008). Inspections and structural knowledge to the restoration of the Basilica Concattedrale di Trinitapoli. W: proc. of the International RILEM Conference SACoMaTiS 2008, Italy, 633-639.
- Miedziałowski Cz. (1994). Dyskretny model złożonych konstrukcji ścianowych budynków uwzględniający współpracę podłoża gruntowego. Rozprawy Naukowe, Nr 24, Politechnika Białostocka, Białystok.
- Miedziałowski Cz., Malesza M. (2009). Wpływ czasu i warunków atmosferycznych na odkształcenia połączeń budynków drewnianych. W: materiały konferencji „Drewno i materiały drewnopochodne w konstrukcjach budowlanych”, Szczecin, 2009, 157-166.
- Roca P., Clapes J., Caselles O., Vendrell M., Giraldez P., Sanchez-Beitia S. (2008). Contribution of inspection techniques to the assessment of historical structures. W: proc. of the International RILEM Conference SACoMaTiS 2008, Italy, 621-632.
- Szołomicki J. (2006). Różne metody komputerowego modelowania historycznych konstrukcji murowych. W: materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej

„Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych”, Wrocław, 259-266.

Taliercio A., Binda L. (2006). Stress analysis of San Vitale's Basilica in Ravenna: current state and mid-term predictions. W: proc. of the *Structural analysis of historical constructions*, Vol. 3, New Delhi 2006, 2005-2012.

Zagrajek T., Krzesiński G., Marek P. (2005). Metoda Elementów Skończonych W Mechanice Konstrukcji. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

BUILDING STRUCTURES MODELS TAKING INTO ACCOUNT TIME-DEPENDABLE GEOMETRIC AND MATERIAL PARAMETERS AND STATICAL SCHEMES

Abstract: The paper presents the calculation models used in the analysis of various building structures and soil-structure interaction. The basic schemes, principles and possibilities, which take into consideration the changing in time geometric parameters, material and boundary conditions are described.