

Spis treści

Katarzyna GŁADYSZEWSKA-FIEDORUK

Charakterystyka wewnętrznych instalacji wentylacyjnych w Budynku Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej po termomodernizacji

Characteristics of the inner ventilation system in the modernised building of the Faculty of Civil and Environmental Engineering of the Bialystok University of Technology 155

Aleksandra GOŁONKO, Monika KALINOWSKA, Renata ŚWISŁOCKA, Grzegorz ŚWIDERSKI, Włodzimierz LEWANDOWSKI

Zastosowanie związków fenolowych i ich pochodnych w przemyśle i medycynie

Applications of phenolic compounds and their derivatives in industry and medicine 161

Agnieszka JABŁOŃSKA-KRYSIEWICZ, Elżbieta SAPIESZKO

Analiza porównawcza stopni wykorzystania nośności i bezpieczeństwa hali stalowej

The comparative analysis of carrying capacity for construction elements of steel hall according to PN-90/B-03200 and PN-EN 1993-1-1 181

Edwin KOŹNIEWSKI, Marcin ORŁOWSKI

Metoda Monge'a w modelowaniu hiperboloidy obrotowej jako struktury nośnej

The Monge method in modelling of one-sheet hyperboloid as a supporting structure 187

Edyta PAWLUCZUK, Katarzyna KALINOWSKA-WICHROWSKA

Ocena zastosowania spoiwa z recyklingu do betonów drobnoziarnistych

Use of recycled binder for production of small grain size concrete 193

Marcin SZKOBODZIŃSKI, Czesław MIEDZIAŁOWSKI

Problemy ustalania obciążenia wiatrem w nietypowych konstrukcjach budowlanych

Problems of establishing wind load in untypical building structures 201

Abstracts Vol. 6 No. 4

Katarzyna GŁADYSZEWSKA-FIEDORUK

Characteristics of the inner ventilation system in the modernised building of the Faculty of Civil and Environmental Engineering of the Białystok University of Technology

The paper presents the technical condition of the ventilation system in the building of the Faculty of Civil and Environmental Engineering of the Białystok University of Technology after its modernization. In connection with conducted comprehensive thermo-modernisation the changes that had been carried out during the ventilation system modernization were discussed. The described project increased the efficiency of ventilation systems and thereby reduction of energy consumption and operating costs.

Aleksandra GOŁONKO, Monika KALINOWSKA, Renata ŚWISŁOCKA, Grzegorz ŚWIDERSKI, Włodzimierz LEWANDOWSKI

Applications of phenolic compounds and their derivatives in industry and medicine

This article presents a review of literature data about practical application of phenolic compounds, which are widely occurring in plants, in: agriculture, building construction and environmental engineering. Toxic compounds in natural environment can trigger negative health effects. Due to the broad spectrum, phenolic compounds such as phenolic acids and flavonoids can be a substitute of harmful compounds, such as metal-corrosion protectors and microbiologically influenced corrosion protectors and in agriculture, as natural pesticides. Antioxidant, antiproliferate, proapoptotic and antiinflammatory properties of phenolic compounds are the basis for their application in therapy of cancer, neurodegeneration, allergy and inflammation or in diabetes.

Agnieszka JABŁOŃSKA-KRYSIEWICZ, Elżbieta SAPIESZKO

The comparative analysis of carrying capacity for construction elements of steel hall according to PN-90/B-03200 and PN-EN 1993-1-1

The aim of this paper was to compare rates of utilization of capacity of steel structure elements calculated according to the Polish Standard PN-90/B-03200 and Eurocodes PN-EN 1993-1-1. The elements of steel hall were calculated with the procedures ULS and SLS and the rates of utilization of capacity of them were placed in tabular. Based on this calculation the regression curves for all of analysed elements and only for truss were done. It was proved that the rates of utilization of capacity calculated according to Eurocode 3 increased in compare to the rates calculated according to Polish Standard. This increasing was caused by changes in values of partial safety factors of actions in EC0 and EC1. That can lead to more safety designing of steel structure but more expensive too.

Edwin KOŹNIEWSKI, Marcin ORŁOWSKI

The Monge method in modelling of one-sheet hyperboloid as a supporting structure

On the basis of the parameters of the existing building the description of one-sheet hyperboloid and a torus were presented. This description from 3D modelling view point was carried out. During the creation of 3D model the Monge method, axonometry and affinity transformations were used.

Edyta PAWLUCZUK, Katarzyna KALINOWSKA-WICHROWSKA

Use of recycled binder for production of small grain size concrete

The paper presents the results of research concerning the applicability of the recycled binder as a partial substitute of cement in the small grain size concrete. The binder is obtained in the process of multi-stage crushing of laboratory samples from the standard mortar. In the research experiment the influence of three factors on selected physical and mechanical properties of concrete was established. These factors were: age of recycled binder (1, 2, 3 months), a cement class used in recycled binder (32.5; 42.5; 52.5) and the recycled binder content (10, 20, 30% by cement mass). The tested



properties were as follows: compressive strength of concrete after 7, 28 and 90 days of curing, water absorption, and density of the concrete. The research results indicate that in adopted ranges of factor variability the presence of recycled binder significantly deteriorated of concrete parameters, and therefore it is necessary to continue research using thermal treatment recycled material.

Marcin SZKOBODZIŃSKI, Czesław MIEDZIAŁOWSKI

Problems of establishing wind load in untypical building structures

In times of advanced and modern architectural solutions, prediction of wind load can be a significant problem. This paper presents the issues of establishing wind load affecting untypical building structures. The elaboration includes an overview of methods used in determining the wind load, especially those related to wind tunnel research, computer analysis of the air flow and normative models.

CHARAKTERYSTYKA WEWNĘTRZNYCH INSTALACJI WENTYLACYJNYCH W BUDYNKU WYDZIAŁU BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLITECHNIKI BIAŁOSTOCKIEJ PO TERMOMODERNIZACJI

Katarzyna GŁADYSZEWSKA-FIEDORUK*

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

Streszczenie: W artykule przedstawiono stan techniczny instalacji wentylacyjnej w budynku Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej po termomodernizacji. W związku z przeprowadzoną kompleksową termomodernizacją omówiono zmiany, jakie zostały przeprowadzone w trakcie modernizacji systemu wentylacyjnego. Opisane przedsięwzięcia spowodowały podwyższenie sprawności systemów wentylacyjnych, a tym samym obniżenie zużycia energii i kosztów eksploatacyjnych.

Słowa kluczowe: termomodernizacja, wentylacja.

1. Wprowadzenie

Zmniejszenie zużycia energii i poprawę komfortu cieplnego budynku można osiągnąć poprzez optymalizację systemów HVAC (*Heating, Ventilation, Air Conditioning*). Dlatego też, bardzo potrzebna jest ocena efektywności energetycznej budynków w połączeniu z komfortem cieplnym (Fanger, 1974). Systemy HVAC są głównymi konsumentami energii w budynkach użyteczności publicznej w Stanach Zjednoczonych i większości krajów europejskich. W artykule (Ghahramani i in., 2015) przedstawiono możliwości oszczędności energetycznych wynikające ze zmian „komfortu cieplnego” w zależności od warunków atmosferycznych. W krajach tropikalnych systemy HVAC są znacznymi odbiorcami energii. Systemy klimatyzacji są postrzegane jako ważne narzędzie, aby utrzymać komfort cieplny ludzi, tyle tylko, że systemy te są największymi konsumentami energii w budynkach.

W artykule położono nacisk na równowagę między efektywnością energetyczną i komfortem termicznym. Przykładowo, szacuje się, że w Malezji można osiągnąć redukcję 2150 GWh rocznie, jeżeli zadana temperatura będzie większa o 2°C, co z punktu widzenia ekologii doprowadzi to redukcji gazów cieplarnianych (Kwong i in., 2014).

Zadania jakie są stawiane urządzeniom wentylacyjnym i klimatyzacyjnym są większe od zadań stawianych urządzeniom grzewczym. Rola systemów ogrzewających to ogrzewanie pomieszczeń. Urządzenia klimatyzacyjne i wentylacyjne mają za zadanie utrzymanie parametrów

powietrza na określonym poziomie, w zależności od rodzaju i przeznaczenia pomieszczenia (Krawczyk i Gładyszewska-Fiedoruk, 2014). Wentylacja i klimatyzacja ma za zadanie zapewnić odpowiednie warunki do pracy dla ludzi, sprzyja podnoszeniu ich wydajności oraz zapewnia wymagane warunki pracy urządzeniom, a także procesom technologicznym.

Komfort cieplny jest jednym z najważniejszych aspektów wewnętrznej jakości środowiska na skutek jego wpływu na samopoczucie, wydajność i wymagania energetyczne budynku. Jego osiągnięcie wymaga rozbudowanych systemów HVAC. Mimo, że podstawy komfortu termicznego opisano ponad czterdzieści lat temu, często projektanci wydają się je ignorować lub stosować w niewłaściwy sposób (d'Ambrosio Alfano, 2014; Fanger, 1974).

Obecne systemy zarządzania budynkiem (BMS) działają tak, aby zachować ustawienia zdefiniowane i standardowe. Na podstawie wyników badań zaprezentowanych przez Jazizadeh i in. (2013) wykazano, że temperatura otoczenia jest najbardziej odbieranym parametrem powietrza przez użytkowników pomieszczeń. W konsekwencji, systemy HVAC są sterowane przez ten parametr. W celu zapewnienia komfortu cieplnego w budynkach nie posiadających systemu BMS można dołączyć tylko system regulacji HVAC bez konieczności jego gruntownej modernizacji (Jazizadeh i in., 2013).

Wybór rodzaju systemu wentylacyjnego w danym obiekcie zależy od wielu czynników (SOLARSYSTEM, 2014). W trakcie kompleksowej termomodernizacji obiektów należy szczególnie zadbać o system

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

wentylacyjny, którego sprawność może ulec znacznej poprawie (SOLARSYSTEM, 2014) poprzez zastosowanie nowoczesnych systemów choćby do odzysku lub pozyskania ciepła oraz systemów regulacyjnych. Wybór odpowiedniego systemu wentylacji dużych obiektów użyteczności publicznej powinien uwzględniać szereg czynników, między innymi:

- rodzaj pomieszczeń i funkcji jakie spełniają,
- wymagane parametry powietrza doprowadzanego do pomieszczeń,
- typ urządzeń do odzyskiwania ciepła,
- warunków techniczne jakie muszą spełniać przewody i urządzenia instalacji wentylacyjnej.

W budynkach użyteczności publicznej systemy wentylacyjne są z reguły rozbudowane pod względem rozległości instalacji oraz funkcji, które muszą być spełnione przy uzdatnianiu powietrza. Aby w pomieszczeniach, w dużych budynkach, zapewnić odpowiednią jakość powietrza, czyli temperaturę, wilgotność, prędkość przepływu czy stopień zanieczyszczenia systemy wentylacyjne należy wyposażać w urządzenia do automatycznej regulacji parametrów powietrza.

Bardzo częstym problemem, na przykład w salach dydaktycznych, jest zbyt duże stężenie CO₂ (Danielak, 2012; Gładyszewska-Fiedoruk, 2009). Dopuszczalne stężenie dwutlenku węgla w pomieszczeniach zamkniętych, takich jak sale dydaktyczne, wynosi 1000 ppm (ASHRAE Standard 62-1989, *Ventilation for acceptable Indoor Air Quality*; WHO, 2000; PN-EN 13779:2008 *Ventilation of residential buildings. Requirements for the properties of ventilation and air conditioning*). Niewielkie stężenie CO₂ w powietrzu jest naturalnym stanem powietrza.

W artykule omówiono stan techniczny wentylacji w budynku Wydziału Budownictwa i Inżynierii

Środowiska Politechniki Białostockiej po termomodernizacji.

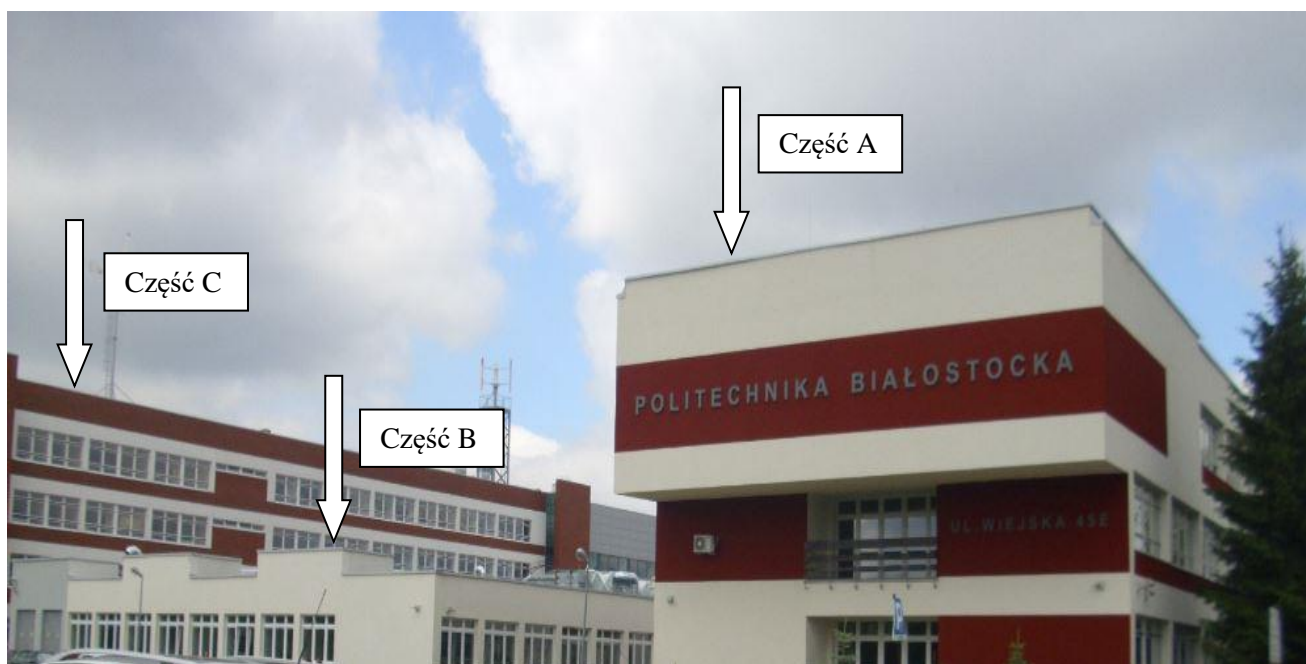
2. Charakterystyka obiektu

Budynek Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej składa się z dwóch części: dwupiętrowej części A – głównie dydaktycznej – wykładowo-ćwiczeniowej oraz parterowej B – głównie laboratoryjnej (SOLARSYSTEM, 2014). Kubatura całkowita wynosi około 63 tysięcy m³. Kubatura części A wynosi 24266 m³, natomiast kubatura części B wynosi 22091 m³ (rys. 1).

3. Charakterystyka wentylacji w stanie istniejącym

W ramach modernizacji części wentylacyjnej w całym obiekcie zostały wymienione na nowe wszystkie istniejące układy instalacji wentylacyjnej (rys. 2), łącznie z przewodami instalacji wentylacyjnej. Zastosowano kanały okrągłe, które są tańsze aż o 40%. Przewody o przekroju kołowym (rys. 3) łatwiej i szybciej się montuje ze względu na mniejszą wagę, mają one mniejszą powierzchnię (Jargiło i Gładyszewska-Fiedoruk, 2014).

Liczba central wentylujących w obu częściach budynku wynosi 23, w tym 18 central nawiewno-wywiewnych i 5 central nawiewnych do pomieszczeń laboratoryjnych z dygestoriami. Na dachu budynku w części A zlokalizowano 4 centrale nawiewno-wywiewne. Na dachu budynku w części B zlokalizowano 8 central nawiewno-wywiewnych oraz 5 central nawiewnych (rys. 2). W sumie na dachach budynków zamontowano 17 central wentylacyjnych.



Rys. 1. Budynek WBİŚ po termomodernizacji bryły budynku



Rys. 2. Centrale nawiewno-wywiewne umieszczone na dachu wentylowanego budynku (fotografia – zbiory własne)



Rys. 3. Przewody wentylacyjne (fotografia – zbiory własne)

Montowanie central na dachu ma swoje zalety: oszczędność miejsca w budynku, krótsze przewody instalacyjne doprowadzające i odprowadzające powietrze do/z pomieszczeń. Takie rozwiązanie niestety posiada również wady, przede wszystkim konieczność zabezpieczania przewodów przed działaniem czynników atmosferycznych i ptaków oraz konieczność sprawdzenia stropów pod względem wytrzymałościowym. Ta ostatnia wada przestaje mieć obecnie znaczenie, ponieważ najcięższa z zamontowanych central dachowych waży obecnie niecałe 400 kg. Dla porównania, kilkuwarstwowa posadzka na tarasie o powierzchni 20 m² waży około

2,5 tony.

W piwnicy budynku w pomieszczeniach wentylatori w części B zamontowanych jest 6 central nawiewno-wywiewnych. Cztery centrale współpracują z gruntowym powietrznym wymiennikiem ciepła i są dodatkowo wyposażone w drugą dachową czerpnię powietrza, która będzie dostarczała powietrze zewnętrzne w okresie, gdy temperatura powietrza zewnętrznego nie będzie wymagała schłodzenia, ani podgrzania w gruntowym wymienniku ciepła. Dwie centrale współpracują z płaskim gruntowym wymiennikiem ciepła (GWC), a dwie z rurowym. Ponadto, centrale te wyposażone są w wymienniki

obrotowe o sprawności odzysku ciepła wynoszącym 84,0%. Większość zainstalowanych central wyposażonych jest w wymienniki obrotowe o różnych sprawnościach: 79,0%, 82,0%, 83,0%, 84,0%, 85,0%. Centrale z wymiennikami będą służyły do dalszych badań naukowych, stąd ich różnorodność. Jedna centrala wentylacyjna nawiewno-wywiewna wyposażona jest w wymiennik krzyżowy o sprawności wymiany ciepła 56,3%.

W układach wentylacyjnych znajdują się 4 różne wymienniki ciepła łącznie z dwoma rodzajami gruntowych wymienników ciepła. Systemy wentylacyjne współpracujące z różnymi systemami zaopatrzenia w ciepło/chłód oraz odzysku lub/i pozyskiwania ciepła z OZE, aby były ekonomiczne (energooszczędne) muszą być wyposażone w pełny układ automatycznej regulacji (rys. 4-5).



Rys. 4. Centrala wentylacyjna nawiewno-wywiewna z obrotowym wymiennikiem ciepła współpracująca z płaszczyznowym i rurowym gruntowym wymiennikiem ciepła z pełni automatycznym sterowaniem (fotografia – zbiory własne)



Rys. 5. Fragment systemu zasilania w ciepło/chłód 11 central nawiewnych

Całkowite nakłady na instalacje wentylacyjne w budynku Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej w części A i B, uwzględniające wszystkie rodzaje robót: budowlane, elektryczne i sanitarne wyniosły: 2 128 657,02 zł netto (2 618 248,13 brutto). W tym, koszt samych robót sanitarnych wyniósł 1 633 924,98 zł netto (2 009 727,73 zł brutto). W zakres tych robót wchodził zarówno montaż instalacji wentylacyjnych, jak i demontaż starych urządzeń i instalacji wentylacyjnych.

4. Podsumowanie

Rosnące koszty energii, wymagania higieniczne i ekologiczne powodują poszukiwanie nowych rozwiązań do stwarzania odpowiednich warunków wewnątrz pomieszczeń.

Modernizacja systemu wentylacyjnego wykonana w programie termomodernizacji budynku Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej przyniosła obniżenie kosztów eksploatacyjnych i znacznie poprawiła jakość powietrza w salach dydaktycznych i innych pomieszczeniach uczelni.

Zamontowane urządzenia do odzysku ciepła oraz pozyskanie ciepła z OZE, automatyczne sterowanie w zależności od chwilowych potrzeb oraz od warunków pogodowych, zmniejszyły energochłonność systemów wentylacyjnych o około 30%.

W artykule nie zostały zaprezentowane za prof. Fangerem (1974), który przez wiele lat prowadził badania nad komfortem cieplnym, wskaźniki PMV przedstawiające indywidualne odczucia użytkownika. Powodem zaistniałej sytuacji jest to, że nowe instalacje pracują pierwszy sezon. Wskaźniki komfortu cieplnego zostaną zaprezentowane w późniejszych publikacjach, po przeprowadzeniu kompleksowych badań.

Literatura

- d'Ambrosio Alfano F.R., Olesen B.W., Palella B.I., Riccio G. (2014). Thermal comfort: Design and assessment for energy saving. *Energy and Buildings*, Vol. 81, 326-336.
- Danielak M. (2012). Jakość powietrza i wentylacja w budynkach szkolnych. *Rynek Instalacyjny*, 10/2012, 77.
- Fanger P.O. (1974). Komfort cieplny. *Arkady*, Warszawa.
- Ghahramani A., Tang Ch., Becerik-Gerber B. (2015). An online learning approach for quantifying personalized thermal comfort via adaptive stochastic modeling. *Building and Environment*, Vol. 92, 86-96.

- Gładyszewska-Fiedoruk K. (2009). Badania stężenia dwutlenku węgla w sali dydaktycznej. *Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja*, 5/2009, 39-41.
- Jargiło J., Gładyszewska-Fiedoruk K. (2014). Porównanie dwóch technologii kanałów wentylacji mechanicznej w domu jednorodzinnym. *Rynek Instalacyjny*, 6/2014, 51-56.
- Jazizadeh F., Marin F. M., Becerik-Gerber B. (2013). A thermal preference scale for personalized comfort profile identification via participatory sensing. *Building and Environment*, Vol. 68, 140-149.
- Krawczyk D. A., Gładyszewska-Fiedoruk K. (2014). Kompleksowa termomodernizacja budynku WBiŚ. Stan techniczny instalacji grzewczo-wentylacyjnych przed termomodernizacją i możliwości poprawy ich efektywności. *Rynek Instalacyjny*, 12/2014, 31-33.
- Kwong Q.J., Adam N.M., Sahari B.B. (2014). Thermal comfort assessment and potential for energy efficiency enhancement in modern tropical buildings: A review. *Energy and Buildings*, Vol. 68, 547-557.
- WHO (2000). The Right to Healthy Indoor Air – Report on a WHO Meeting, May 2000, Bilthoven, Netherlands. *WHO*, 15-17.
- SOLARSYSTEM s.c. M. Łapa, Projekt wykonawczy. Zakres: przebudowa instalacji wentylacji mechanicznej. Białystok 2014.

CHARACTERISTICS OF THE INNER VENTILATION SYSTEM IN THE MODERNISED BUILDING OF THE FACULTY OF CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING OF THE BIALYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Abstract: The paper presents the technical condition of the ventilation system in the building of the Faculty of Civil and Environmental Engineering of the Białystok University of Technology after its modernization. In connection with conducted comprehensive thermo-modernisation the changes that had been carried out during the ventilation system modernization were discussed. The described project increased the efficiency of ventilation systems and thereby reduction of energy consumption and operating costs.

Praca finansowana w ramach prac statutowych Politechniki Białostockiej S/WBiŚ/4/2014 oraz realizowana w ramach projektu „Badanie skuteczności aktywnych i pasywnych metod poprawy efektywności energetycznej infrastruktury z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii” w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2007-2013 Osi Priorytetowej I. Wzrost innowacyjności i wspierania przedsiębiorczości w regionie Działania 1.1 Tworzenie warunków dla rozwoju innowacyjności. B - DO-120.362/40/14.

ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH I ICH POCHODNYCH W PRZEMYSŁE I MEDYCYNIE

Aleksandra GOLONKO, Monika KALINOWSKA, Renata ŚWISŁOCKA, Grzegorz ŚWIDERSKI, Włodzimierz LEWANDOWSKI*

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

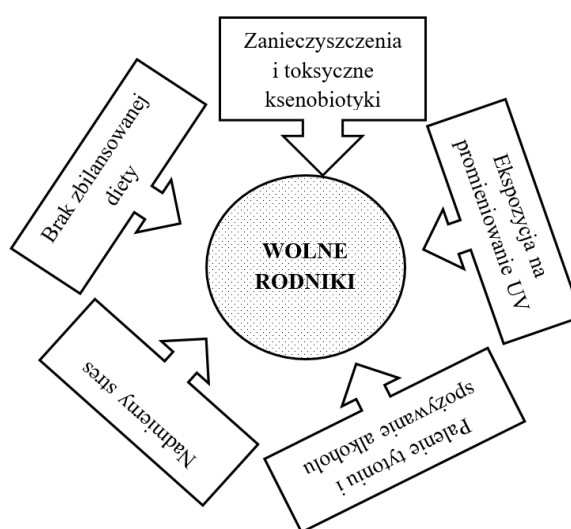
Streszczenie: Artykuł jest przeglądem literaturowym dotyczącym zastosowania związków fenolowych pochodzenia naturalnego w przemyśle, budownictwie, medycynie, rolnictwie i inżynierii środowiska. Toksyczne związki chemiczne wprowadzone do środowiska mogą wywoływać wiele szkodliwych skutków zdrowotnych. Ze względu na szerokie spektrum działania, naturalne związki fenolowe (kwasy fenolowe i flawonoidy) mogą stanowić substytuty, na przykład niebezpiecznych dla środowiska preparatów stosowanych w budownictwie – jako inhibitory korozji metali i biokorozji drewna oraz w rolnictwie jako naturalne pestycydy. Właściwości antyoksydacyjne, antyproliferacyjne, proapoptyczne i przeciwzapalne związków fenolowych są podstawą do stosowania ich w terapii chorób nowotworowych, neurodegeneracyjnych, alergiach i stanach zapalnych oraz cukrzycy.

Słowa kluczowe: flawonoidy, kwasy fenolowe, korozja metali, korozja biologiczna, wolne rodniki, choroby cywilizacyjne.

1. Wprowadzenie

Związki fenolowe są szeroko rozpowszechnione w świecie roślin. Zróżnicowana struktura i mechanizm działania wpłynął na gwałtowny wzrost zainteresowania polifenolami jako bioaktywnymi składnikami żywności, które jako nutraceutyki mogą przyczynić się do terapii różnych zaburzeń takich jak choroby neurologiczne i nowotwory. Większość związków fenolowych wykazuje silne właściwości przeciwutleniające i przeciwoxidacyjne stanowiąc nienzymatyczny system obrony antyoksydacyjnej. Wolne rodniki mogą powstawać między innymi pod wpływem działania ksenobiotyków, promieni UV i promieniowania jonizującego (rys. 1). Wzajemne oddziaływanie wolnych rodników z biomolekułami komórkowymi: kwasami nukleinowymi, białkami, lipidami i cukrami prowadzi do różnorodnych uszkodzeń na przykład w nici DNA, co z kolei skutkuje powstawaniem mutacji. Powstałe zmiany DNA mogą być sygnałem do rozpoczęcia patologicznej proliferacji komórek i procesu nowotworzenia. Wolne formy tlenu mogą przyczyniać się także do powstawania wielu chorób cywilizacyjnych, na przykład miażdżycy, chorób Parkinsona i Alzheimer, otyłości oraz przewlekłych stanów zapalnych. Za ksenobiotyki uznaje się wszystkie substancje niebędące naturalnym metabolitem organizmu, na przykład leki, używki, toksyny wprowadzane do organizmu nie tylko drogą pokarmową, wraz z pożywieniem, ale także poprzez skórę czy układ

oddechowy. Obecnie panującym trendem w przemyśle jest wykorzystywanie nietoksycznych i biodegradowalnych substancji ograniczając zanieczyszczenie środowiska, przyczyniając się do ograniczenia kontaktu człowieka ze szkodliwymi toksynami.



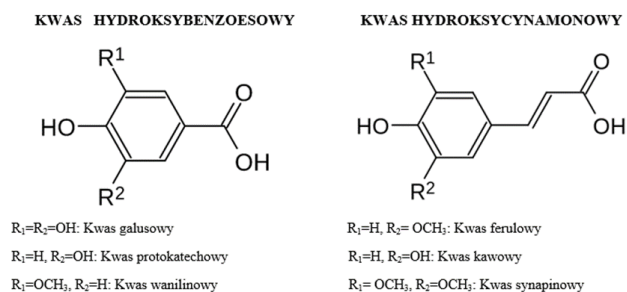
Rys. 1. Główne przyczyny powstawania wolnych rodników w organizmie

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

2. Charakterystyka związków fenolowych i ich rola w środowisku naturalnym

2.1. Charakterystyka chemiczna związków fenolowych

Związki fenolowe pod względem struktury podstawowego szkieletu węglowego można podzielić na: kwasy fenolowe i flawonoidy. Kwasy fenolowe to związki z grupą hydroksylową i karboksylową, do których należą proste kwasy benzoesowe, fenylloctowe i cynamonowe (rys. 2). Odrębną grupę stanowią depsyne, będące połączeniem dwóch lub więcej cząsteczek fenolokwasów.



Rys. 2. Struktura kwasów fenolowych

Najbardziej rozpowszechnionymi w tkankach roślinnych grupą fenolokwasów są kwasy hydroksycynamonowe (Herrmann, 1989), do których należą kwas kawowy, chlorogenowy, kumarowy, ferulowy i synapinowy. Do najważniejszych pochodnych kwasu benzoesowego zaliczamy (Mróz i in., 2012): kwas p-hydroksybenzoesowy, kwas salicylowy, kwas galusowy i kwas protokatechowy (tab. 1). W roślinach kwasy fenolowe występują przeważnie w formie związanej – w postaci estrów oraz glikozydów, wchodzących w skład ligninu i tanin hydrolizujących. Niektóre z kwasów hydroksycynamonowych występują w połączeniach estrowych z kwasami karboksylowymi lub z glukozą. W tkankach roślinnych wykryto również inne połączenia fenolokwasów, na przykład z flawonoidami, kwasami tłuszczowymi, sterolami oraz polimerami ścian komórkowych. Kwasy fenolowe mogą być również komponentami antocyjanów lub flawonów (Jeszka i in., 2010).

Tab. 1. Podział związków fenolowych i ich główne źródła naturalne

Grupa	Pochodne	Przykłady	Źródło naturalne	Literatura
Kwasy fenolowe	Kwas hydroksybenzoesowy	Kwas protokatechowy	Cebula, śliwki	(Kakkar i Bais, 2014)
		Kwas galusowy	Zielona herbata, orzechy laskowe	(Karmać i in., 2006)
		Kwas salicylowy	Kora wierzby, brzoza	(Grynkiewicz i Hennig, 2010)
		Kwas waniliowy	Ziarna jęczmienia	(Makarska i Michalak, 2005)
	Kwas hydroksycynamonowy	Kwas kawowy	Jabłka, gruszki, śliwki, kawa	(Mróz i in., 2012)
		Kwas ferulowy	Nasiona owsa, żyta, jęczmienia	(Mróz i in., 2012)
		Kwas kumarowy	Otręby, zboża	(Mróz i in., 2012)
Flawonoidy	Flawonole	Kwas synapinowy	Brokuły, kalafior, jarmuż	(Mróz i in., 2012)
		Kwercetyna	Cebula, gryka zwyczajna	(Pal i Verma, 2013)
		Kamferol	Liście herbaty, brokuły, pomidory	(Calderon-Montano i in., 2011)
	Flawony	Mirycetyna	Herbata, jagody, czerwone wino	(Li i Ding, 2012)
		Luteolina	Wiązowiec, karczoch, seler, papryka zielona	(Lopez-Lazaro, 2009) (Seelinger i in., 2008)
	Flawanony	Apigenina	Pietruszka, pomarańcze, cebula	(Petel i in., 2007)
Hesperydyna		Owoce cytrusów	(Gorinstein i in., 2006)	
Narigenina		Pomarańczowe, czerwone i niebieskie owoce	(Erlund i in., 2001)	
Izoflawony		Daidzeina	Produkty sojowe	(Bloedon i in., 2002)
		Genisteina	Rośliny bobowate, soja	(Bloedon i in., 2002)
Katechiny	Galusan epigalokatchiny	Zielona herbata	(Singh i in., 2011)	
	Epikatechina	Kakao	(Pal i Verma, 2013)	
	Antocyjany	Cyjanidyna	Pomarańczowe, niebieskie i czerwone owoce	(Galvano i in., 2007)
		Delfinidyna	Winogrona	(Mizuno i in., 2006)
Pelargonidyna		Truskawki, rzodkiewka, ziemniaki	(Giusti i Wrolstad, 2003)	

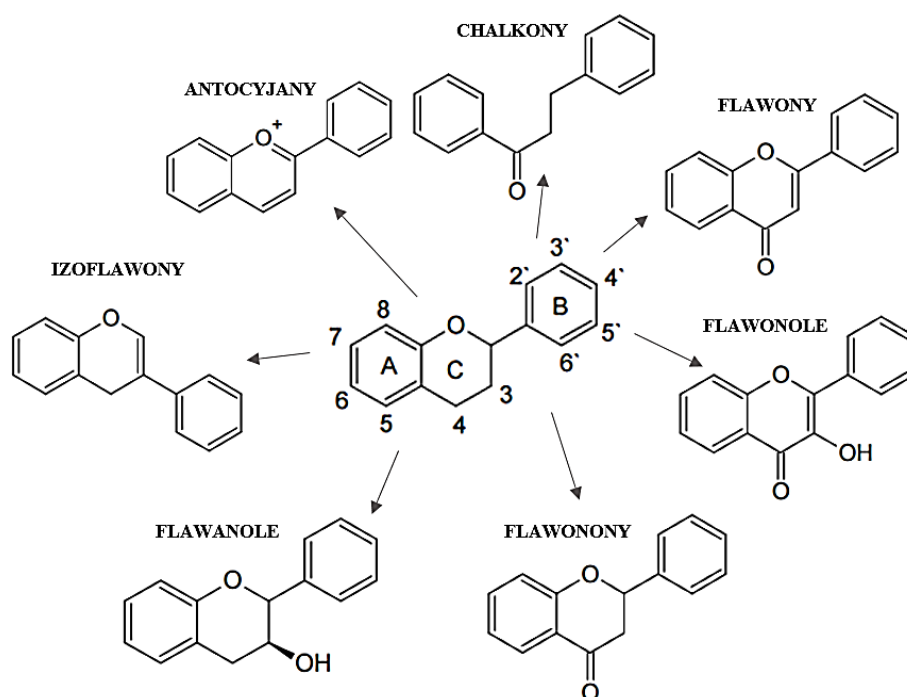
Drugą i najbardziej zróżnicowaną grupę związków fenolowych występujących w roślinach stanowią flawonoidy. Flawonoidy są pochodnymi 2-fenylbenzo- γ -pironu. Wspólnym fragmentem w strukturze chemicznej wszystkich flawonoidów (rys. 3) jest szkielet węglowy oparty na układzie flawanu (C6-C3-C6), utworzony z dwóch pierścieni benzenowych (A i B) połączonych heterocyklicznym pierścieniem piranu lub pironu C) (Majewska i Cieczot, 2009). Odgrywają one istotną rolę w kształtowaniu smaku i barwy warzyw, owoców oraz produktów spożywczych otrzymywanych w wyniku ich przetwarzania na przykład wina, herbaty czy czekolady. Występują nie tylko jako wolne cząsteczki, czyli aglikony, lecz także – i to znacznie częściej – w formie związanej z cukrami, jako glikozydy. W zależności od położenia pierścienia fenolowego i stopnia utlenienia pierścienia piranowego flawonoidy dzielą się na następujące klasy: flawony, flawanony, flawonole, flawanole (katechiny i proantocyjanidyny), izoflawony, antocyjany oraz chalkony (Jeszka i in., 2010). Ze względu na szerokie spektrum działania farmakologicznego, surowce zawierające flawonoidy stosuje się jako terapię wspomagającą w leczeniu wielu chorób, na przykład miażdżycy, nowotworów, cukrzycy, chorób neurodegeneracyjnych i innych (Middleton i in., 2000). Do związków fenolowych oprócz kwasów fenolowych i flawonoidów należą także proantocyjanidyny, stilbeny (na przykład resweratrol) oraz lignany i ligniny.

W Zakładzie Chemii w ramach realizacji kilku grantów ministerialnych i NCN prowadzono badania nad nowymi, bezpiecznymi dla środowiska naturalnego i człowieka substancjami przeciwdrobnoustrojowymi (Bajko i in., 2015; Samsonowicz i in., 2015; Kalinowska i in., 2013 i 2014). Stosując analizę statystyczną SAR (ang. *structure-activity relationship*) ustalono zależność między strukturą badanych związków (określoną

metodami spektroskopowymi) a ich aktywnością. Obecnie w Zakładzie Chemii realizowany są trzy projekty NCN, których celem jest poszukiwanie nowych związków o właściwościach antyrakowych i antyutleniających będącymi pochodnymi związków fenolowych i znanych leków antyrakowych. Brak selektywności dotychczas stosowanych leków przeciwnowotworowych (w tym cisplatyny) w stosunku do komórek nowotworowych oraz szereg nieporządkanych efektów ich działania skłania do poszukiwania skutecznych terapeutycznie i mniej toksycznych ich analogów. Szereg dowodów doświadczalnych wskazuje, że rolę takich analogów mogą pełnić kompleksy ligandów o udowodnionych właściwościach antynowotworowych (leki, związki fenolowe) z wybranymi metalami. Konieczność poprawienia aktywności, a szczególnie selektywności leków antynowotworowych, ze względu na dramatycznie zwiększającą się liczbę nowotworów jest wyzwaniem XXI wieku oraz rzutuje na rozwój medycyny cywilizacji i społeczeństwa.

2.2. Rola związków fenolowych w roślinach

Związki fenolowe to bogata grupa produktów ubocznych metabolizmu roślin o zróżnicowanej strukturze, masie cząsteczkowej, właściwościach fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. Występują we wszystkich częściach roślin, kumulowane zazwyczaj w wakuolach komórek przysporkowych, epidermalnych, na przykład hesperydyna w owocni pomarańczy – *Citrus aurantium*, subepidermalnych komórkach liści, na przykład pochodne diosmetyny w liściach przytulii pospolitej – *Galium mollugo* i pędu oraz włoskach, na przykład pochodne akacetyny we włoskach okrywających dziewanny – *Verbascum sp.* (Małolepsza i Urbanek, 2000).



Rys. 3. Struktura poszczególnych podklas flawonoidów

Biorą udział w wielu czynnościach życiowych takich jak morfogeneza, determinacja płci, fotosynteza oddychanie, regulacja ekspresji genów oraz regulacja syntezy hormonów wzrostu. Jednym z mechanizmów obrony chemicznej roślin jest wytwarzanie związków fenolowych, chroniących przed atakiem roślinożerców ale także przed patogenami oraz wieloma czynnikami stresu abiotycznego. Wiele owadów jest wrażliwych na działanie flawonów, flawonoli, izoflawonów i metoksyflawonów. Flawonoidy zawarte w pokarmie szkodników z rodzaju Lepidoptera, żerujących głównie na liściach bawełny i tytoniu powodują znaczne zahamowanie rozwoju larw, a taniny ograniczają żerowanie piędzika przedzimka *Operophtera brumata* na liściach dębu. Niektóre handlowe preparaty owadobójcze opierają się na naturalnym działaniu rotenonu, który syntetyzowany jest w roślinach z izoflawonami tworząc rotenoidy. Takie insektydy charakteryzują się niską toksycznością w stosunku do innych organizmów i ulegają szybkiemu rozkładowi po wprowadzeniu do środowiska (Dakora, 1995). Dane literaturowe wskazują na ewolucyjną adaptację owadów do rozpoznawania roślin żywicielskich na podstawie zawartości związków chemicznych, głównie związków fenolowych np. mieszanina dwóch glikozydów 7-O-glukozydu kwercetyny i 3-O-glukozydu kwercetyny stymuluje aktywność chrząszcza *Anthonomus grandis* (Hedin i in., 1968) a mieszanina kwasu chlorogenowego i 7-O-(6"-malonylo)glukozydu luteoliny, izolowanych z liści marchwi wpływa stymulująco na wybór roślin żywicielskich przez motyla czarnego *P. polyxenes* (Feeny i in., 1988). Związki fenolowe pełnią także rolę fotoprotekcyjną ze względu na wysoką zdolność pochłaniania promieniowania UV. Stężenie związków fenolowych rośnie w warunkach natężonego działania UV-B, przez co ilość szkodliwego promieniowania dochodzącego do komórek mezofilu zostaje zredukowana (Schreiner i in., 2014). Promieniowanie UV powoduje aktywację genów odpowiedzialnych za biosyntezę flawonoidów- głównie dihydroksylowych w pierścieniu B, na przykład kwercetyna 3-O oraz luteolina-7-O-glikozyd, które wykazują wyższą aktywność w detoksykacji wolnych form tlenu (Petrucci i in., 2013). Flawonoidy pełnią istotną rolę w procesie nawiązywania symbiozy między roślinami motylkowymi a bakteriami *Rhizobium* – indukują one geny nodulacji *nod* odpowiadające za brodawkowanie roślin (Begum i in., 2001).

Naturalną ochroną przed niepożądanymi skutkami aktywności wolnych rodników stanowią flawonoidy. Wykazano, że pod wpływem UV wzrasta w roślinach zawartość flawonoidów zawierających więcej grup hydroksylowych w pierścieniu B (rys. 3). Zdolności antyoksydacyjne związków obdarzonych większą liczbą grup hydroksylowych są silniejsze, na przykład myricetyna (mająca 6 grup hydroksylowych) wykazuje większe zdolności antyoksydacyjne niż na przykład kemferol – mający cztery grupy hydroksylowe (Ratty i Das, 1988). Kolejną, ważną właściwością związków fenolowych jest udział w reakcjach obronnych roślin przeciwko mikroorganizmom patogenicznym: wirusom, grzybom czy bakteriom (Hu i Lee, 2001).

3. Potencjalne zastosowanie związków fenolowych w rolnictwie, budownictwie, ochronie i inżynierii środowiska

3.1. Środki przeciw korozji

Tendencją w produkcji środków przeciwnokorozyjnych jest obecnie zwrócenie się ku produktom biodegradowalnym pochodzenia naturalnego. Środki syntetyczne i toksyczne, szczególnie pokrywające powierzchnie, na przykład konstrukcje w zbiornikach wodnych, mogą przyczynić się do poważnego zanieczyszczenia i zaburzenia poprawnego działania ekosystemu. Obecnie na skalę przemysłową stosowane są między innymi związki zawierające azotany(III), kationy metali ciężkich, w tym chromiany(VI) i ołów (Surgiewicz, 2003) oraz morfolina (Reszka i Wąsowicz, 2007). Związki te w organizmie ludzkim mogą doprowadzać do powstania nowotworów, chorób układu oddechowego, na przykład długotrwałe narażenie na pył arsenowy (Sińczuk-Walczak, 2009), krwionośnego i nerwowego, na przykład toksyczność ołowiu (Krzywy i in., 2010).

W budowlanych elementach konstrukcyjnych może dochodzić do powstawania pęknięć korozyjnych pod wpływem działania czynników zewnętrznych takich jak słona woda inicjująca korozję stopów glinu i tytanu, stal miękka narażona działanie tlenu i wody oraz mosiądz w środowisku zawierającym amoniak.

W badaniach eksperymentalnych wykazano, że pochodne fenolowe: 4-(5-(4-dimetyloamino)fenyl)-1H-pirazol-5-yl)fenol i 4-(5-(4-nitrofenyl)-1 H-pirazol-5-yl)fenol inhibują korozję stali miękkiej w jednorodnych roztworach kwasu solnego. Związki te tworzą pasywny film na powierzchni stali miękkiej hamując interakcję agresywnego środowiska z aktywną warstwą stali. Inhibicja korozji może zachodzić tu na różnych płaszczyznach: dzięki elektrostatycznym oddziaływaniom między dodatnio naładowaną cząsteczką, która adsorbuje jony chlorkowe lub poprzez donorowo-akceptorowe wiązanie tworzące się pomiędzy elektronami π pierścienia aromatycznego a wolnym orbitalem d żelaza. Procentowa zawartość żelaza w stali miękkiej na badanej powierzchni spadła z 97% do odpowiednio: 67,13% i 60,43% po trzygodzinnym działaniu HCl (Fouda i in., 2013). Innym, skutecznym środkiem protekcyjnym w korozji stali miękkiej jest kwas kawowy. Jego działanie opiera się na zmniejszeniu dostępnego obszaru reakcji katodowej i modyfikacji energii aktywacji reakcji anodowej (Souza i Spinelli, 2009). Innowacyjnym związkiem, który może mieć zastosowanie w tworzeniu warstw ochronnych na stalach miękkich jest PBB (5,5'-((1Z,1'Z)-(1,4-fenylenebis(metanylelidene))bis(azanylylidene))bis(1,3,4-tiadiazole-2-tiol). Inhibitor ten wykazuje wysoką efektywność w różnych temperaturach w korozji kwasowej. Mechanizm inhibicji korozji przebiega poprzez ograniczenie obszaru reakcji (*geometric blocking effect*) lub też – podobnie jak w przypadku kwasu kawowego, poprzez modyfikację energii aktywacji katody lub anody. PBB łatwo ulega protonowaniu w roztworze kwasu solnego dzięki obecności atomu siarki i azotu oraz

wolnych par elektronowych i elektronów π . Wiązania kowalencyjne (rys. 4) tworzą się pomiędzy parami elektronowymi sprotonowanych atomów siarki i azotu, i chronioną powierzchnią dzięki występującym oddziaływaniom z orbitalem π tego metalu (Al-Amiery i in., 2014).

Skutecznymi protektorami korozji stali miękkiej są także ekstrakty roślinne, na przykład z pestek roślin z rodzaju mangostan *Garcinia kola* (Zarrok i in., 2013), kwiatów banana karłowatego *Musa acuminata* (Oguzie i in., 2013), lawendy hiszpańskiej *Lavandula dentata* (Quraishi i in., 2010), aframonu madagarskiego *Aframomum melegueta* (Li i in., 2005), cynowodu chińskiego *Coptis chinensis* (Anuradha i in., 2008) i katemii szczawiowej *Hibiscus sabdariff* (Oguzie, 2008) oraz pojedyncze związki fenolowe, na przykład pochodne kwasu benzooesowego (Obot i in., 2012).

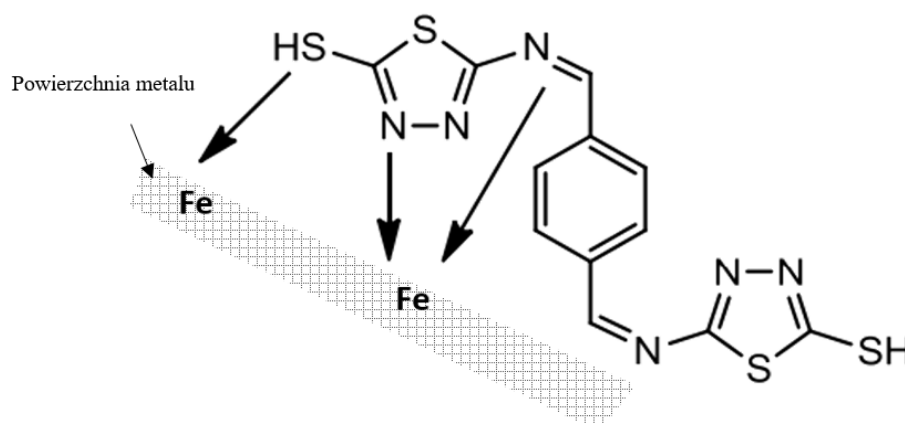
Stale węglowe mają powszechne zastosowanie przy wytwarzaniu konstrukcji oraz części urządzeń mechanicznych. Są to elementy szczególnie narażone na korozję. Dużą część stosowanych inhibitorów korozji jest wysoce toksyczna, na przykład Pb_3O_4 (minia). Stosowana jest jako pigment antykorozyjny w farbach podkładowych. Zabezpiecza żelazo przed korozją wytwarzając cienką warstwę tlenków żelaza (pasywacja). Kwas galusowy może być stosowany jako nietoksyczny inhibitor korozji konstrukcji stalowych zamiast toksycznego tlenku ołowiu. Możliwość pokrycia powierzchni stali przez nierozpuszczalny kompleks kwasu galusowego i żelaza może być jedną z możliwości ograniczania korozji (Favre i Landolt, 1993). Wykazano, że kwas galusowy w roztworze o stężeniu 4,25 mM skutecznie rozpuszcza hematyt (tlenek żelaza(III)) oraz inhibituje korozję stali węglowej o 31% (Keny i in., 2008). Innymi inhibitorami korozji stali węglowej (w 0,5 M roztworze kwasu siarkowego(VI)) są: kwas karnozynowy, kwas rozmarynowy oraz karnozol (Gonzalez i in., 2014). Działanie protekcyjne na korozję stali węglowej wykazują także ekstrakty roślinne z komosy piżmowej *Chenopodium ambrrosioides* (Ji i in., 2011), słodkiego osmanthusu *Osmanthus fragran* (Song i in., 2004) oraz *Laterra tridentata* (Ashassi-Sarkhabi i in., 2004) oraz kofeina (Abiola i in., 2011).

Glin naturalnie posiada tendencję do pasywacji, jednak

agresywne środowisko, na przykład jony chlorkowe mogą powodować zniszczenie ochronnej warstwy jego tlenku. W przemyśle glin poddaje się anodyzacji, a pozostałe pory uszczelnia się wodnym roztworem sześciowartościowego chromu (Cr(VI)), aby podnieść odporność na korozję. Jednak Cr(VI) jest substancją rakotwórczą i przemysł musi znaleźć alternatywę przyjazną dla środowiska. W badaniu dwóch kwasów fenolowych – synapinowego i gentyzynowego wykazano ich działanie hamujące na korozję glinu. Zjawisko to można wytłumaczyć poprzez tworzenie kompleksów kwasów fenolowych z jonami glinu, a następnie ich wytrącanie na powierzchni stopu aluminium, w miejscach gdzie warstwa tlenku została zniszczona, w roztworze 0,5 M chlorku sodu (Vrsalović i in., 2009). Roślinami zawierającymi antykorozyjne ekstrakty są między innymi: *Vernonia amygdalina* (Priya i Chitra, 2005), opuncja figowa *Opuntia-Ficus-Indica* (El-Etre, 2003), tytoń (Shah i in., 2013), daktylowiec właściwy *Phoenix dactylifera* (Garcia-Inzunza i in., 2013).

Elementy ocynkowane, także są narażone na procesy korozyjne zwane zjawiskiem “białej rdzy”. Cynk reaguje w warunkach atmosferycznych tworząc takie produkty jak tlenek cynku ZnO i wodorotlenek cynku $Zn(OH)_2$. Wiele składników pochodzenia naturalnego może hamować korozję cynku np. sok i ekstrakt z cebuli, gdzie aktywnymi składnikami są: S-(1-propenylo)L-cysteino sulfotlenek, S-2-carboksypropyl glutation (Solmaz i in., 2008), cukry na przykład mannoza i fruktoza (Radojčić i in. 2008) oraz flawonoidy, na przykład kwercetyna (James i Akaranta, 2011).

Agresywnym środowiskiem dla miedzi jest chlor, chlorek amonu, chlorek glinu, chlorek żelaza, fluorek amonu, kwas siarkowy, a w wyższych temperaturach – siarkowodór. W roztworze 2M kwasu azotowego(V) wykazano działanie inhibujące na korozję miedzi niektórych flawonoidów, między innymi: apigeniny, luteonin-3’-metyloeteru oraz kwercetyny-3,3’-dimetyloeteru (Al-Qudah, 2011). Spośród naturalnych ekstraktów o takim działaniu można wymienić: taniny namorzyn (Larif i in., 2013) i ekstrakt z konopii *Cannabis* (Li i in., 2012). Przykłady inhibitorów korozji pochodzenia naturalnego przedstawia tabela 2.



Rys. 4. Zaproponowany mechanizm inhibicji korozji żelaza przez cząsteczkę PBB (Al-Amiery i in., 2014)

Tab. 2. Inhibitory korozji wybranych metali pochodzenia naturalnego

Metal	Źródło inhibitora korozji	Składnik aktywny	Źródło
Stal	<i>Hibiscus sabdariffa</i> (Katemia szczawiowa)	Kwas askorbinowy Flawonoidy Karoten	(Saldo i in., 1990)
Stal węglowa Nikiel Cynk	<i>Lawsonia</i> (Henna)	Kumaryna Kwas galusowy Taniny	(Bouyanzer i in., 2006)
Stal miękka	<i>Garcinia kola</i> (Mangostan)	Biflawonony	(El-Etre i in., 2005)
Glin, stal	Tytoń	Nikotyna	(Oguzie, 2008)
Stop glinu i magnezu	<i>Rosmarinus officinalis</i> (Rozmaryn)	Katechina	(Davis, 2011)
Żelazo, glin	-	Kwas benzoesowy	(Kliskic i in., 1997)
Glin	-	Kwas cytrynowy Rutyna Kwercetyna	(Muller i in., 1997) (Solmaz i in., 2008)
Cynk	-	Kompleksy metali z kwasem cytrynowym	(Muller i in., 1997)

3.2. Związki fenolowe w ochronie drewna

Flawonoidy pełnią istotne funkcje w oddziaływaniu rośliny ze środowiskiem zewnętrznym. Są naturalnymi repelentami (czynnikami odstrasżającymi inne organizmy, na przykład zwierzęta roślinożerne), są także toksyczne wobec szkodników oraz patogennych grzybów i bakterii, przez co chronią rośliny przed infekcjami.

Korozja biologiczna drewna obejmuje procesy biologiczne niszczące materiał drewniany na wszystkich etapach, od wzrostu do finalnego zużycia jako surowiec na przykład budowlany. Korozja biologiczna w obiektach budowlanych prowadzi nie tylko do niszczenia konstrukcji i wykończeń drewnianych, ale także jest jednym z czynników zmian w jakości powietrza, na przykład występowanie grzybów pleśniowych wytwarzających mikotoksyny o działaniu mutagennym, neurotoksycznym, alergizującym i rakotwórczym (Wołejko i Matejczyk, 2011).

Wiele środków stosowanych do ochrony drewna przed insektami i grzybami wykazuje wysoką toksyczność. Popularnym instekcydem jest dieldryna – środek syntetyczny stosowany do konserwacji drewna (głównie w ochronie przed termitami) i ochrony gleb, który ulega bioakumulacji.

Drewno jest naturalnym materiałem składającym się głównie z dwóch grup związków organicznych: węglowodanów – hemicelulozy i celulozy: 65-75% oraz fenoli – ligniny 20-30% (Pettersen, 1984). Celuloza oprócz tego, że jest głównym budulcem drewna, jest także podstawowym pożywieniem owadów, na przykład różnych gatunków termitów (Istek i in., 2005) oraz

grzybów rozkładających drewno w procesie biodegradacji (Syofuna i in., 2012). Wiele badań pokazało, iż po usunięciu naturalnych ekstraktów (głównie związków fenolowych), drewno traci swoją pierwotną oporność na degradacyjne działanie reducentów (Ohmura i in., 2000; Taylor i in., 2006). Największą grupą grzybów degradującą drewno są *basidiomycetes* (grzyby podstawkowe), dzielące się na grzyby zgnilizny korozyjnej (pstra, *soft-rot*), zgnilizny korozyjno-destrukcyjnej (biała, *white-rot*), zgnilizny destrukcyjnej (brunatna, *brown-rot*) (Anke i in., 2006). Grzyby te hydrolizują i przyswajają związki lignocelulozy jako pożywienie poprzez wydzielanie enzymów do komórek drewna (Ericksson i in., 1990). Wysoce toksyczne wobec patogenów grzybowych są izoflawonoidy, a w szczególności: pterokarpiny, izoflawany, izoflawony i izoflawonony. Mechanizm ich działania polega na hamowaniu rozwoju spor i wzrostu grzybni oraz na uszkodzeniu struktury błony komórkowej grzyba (Volpin i in., 1995).

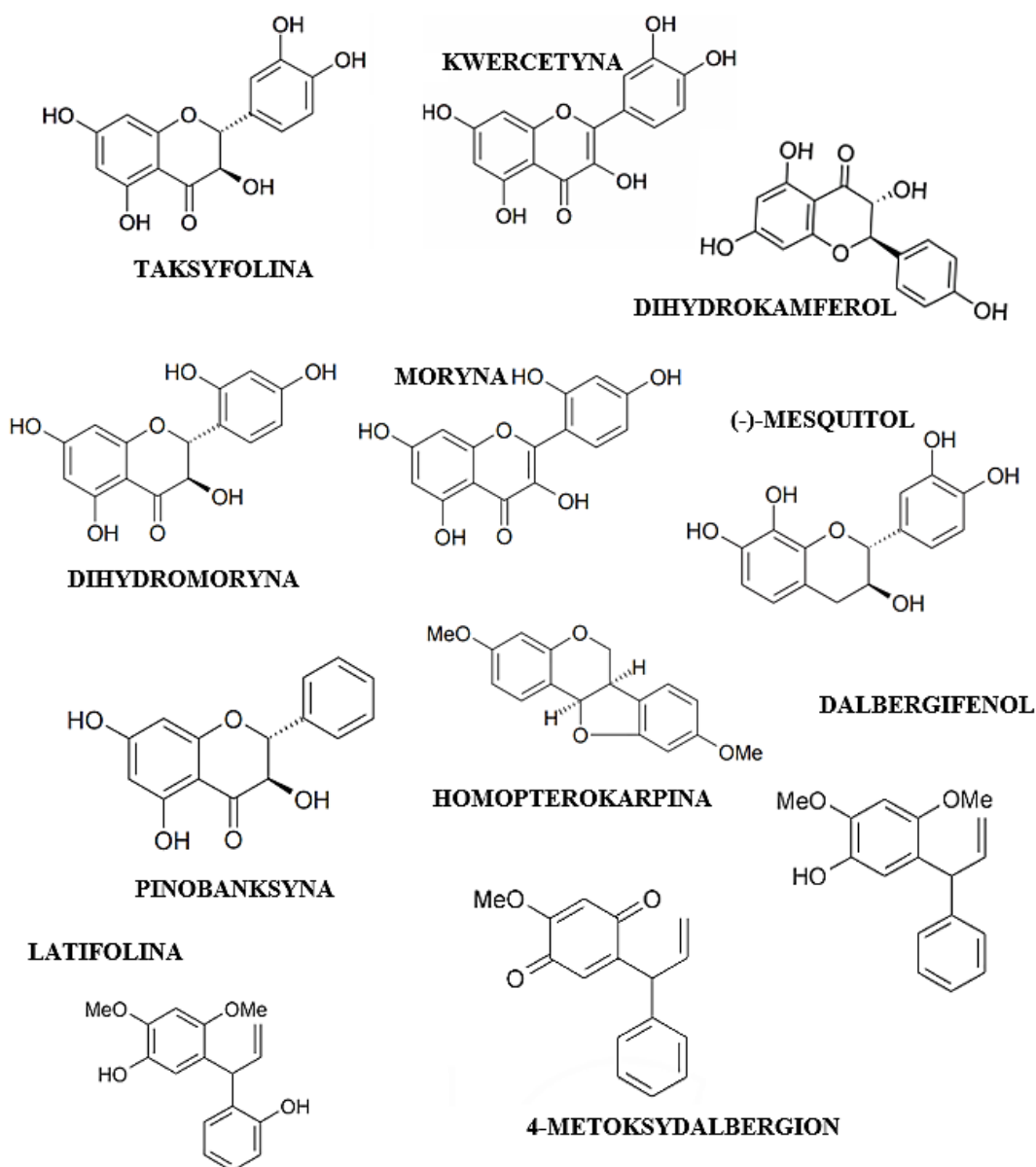
Drugim najgroźniejszym i najczęściej występującym czynnikiem powodującym korozję drewna są owady. Ze względu na swą mobilność oraz problem z identyfikacją i dostępem (larwy wgryzają się w głąb przekroju drewna) są trudnym do zwalczania czynnikiem powodującym korozję biologiczną drewna. Według statystyk termyty powodują znaczny spadek okresowych plonów ogólnoswiatowych oraz niszczenie drewnianych elementów budynków (Verma i in., 2010).

Substancje wyekstrahowane z wielu gatunków drewna, na przykład *Tectona grandis* (tek) wykazują właściwości toksyczne bądź odstrasżające termyty, bakterie i grzyby

(Nascimento i in., 2013). Stężenie ekstraktów w drewnie jest zmienne, zarówno w obrębie gatunku jak również wśród pojedynczych osobników. Niektóre z tych ekstraktów wykazały właściwości odstrasżające wobec detergentów drewna (Taylor i in., 2006). Flawonoidy zawarte w drewnie chronią je przed zakażeniem grzybiczym dzięki podwójnemu działaniu: grzybobójczemu oraz antyoksydacyjnemu. Jest to ważna właściwość, gdyż uważa się, iż grzyby zgnilizny białej oraz brunatnej wykorzystują reakcje wolnorodnikowe do niszczenia ścian komórkowych (Pietarinen i in., 2006).

Flawonoidy obecne w drewnie *Larix leptolepis* (sosnowate), głównie taksyfolina i dihydrokamperol wykazały silne działanie odstrasżające w stosunku do termitów podziemnych *Coptotermes formosanus*, co sugeruje, iż flawonoidy takie jak kwercetyna i taksyfolina mogą być użytecznym środkiem przeciw tym szkodnikom (Ohmura i in., 2000). Twardziel drewna rośliny *Acacia auriculiformis* (akacja) wykazuje wysoką

zawartość flawonoidów i proantocyjanidyn, więc podejrzewa się, iż wysoka trwałość drewna tej rośliny jest skutkiem obecności dihydromoryny i dihydrokamperolu (Barry i in., 2005). W twardzieli *Morus mesozygia* (morwa), oprócz dihydromoryny wyizolowano morynę oraz pinobanksynę i udowodniono, że odporność tego drewna na ataki *Basidiomycetes*, *Coriolus versicolor*, *Lentinus squarrosulus* i *Poria spp.* wynika głównie z obecności dihydromoryny (Toirambe i Ouattara, 2008). Drewno *Prosopis juliflora* dzięki obecności (-)mesquitolu (rys. 5) wykazuje wysoką oporność na zakażenia grzybami zgnilizny białej i brunatnej (Sirmah i in., 2009), jednak czysty mesquitol nie może być uznany za główny czynnik trwałości tego drewna (Pizzo i in., 2011). Innym przykładem działania synergistycznego są związki flawonoidowe i stilbeny występujące w *Bagassa guianensis*, mające właściwości przeciwgrzybicze ukierunkowane wobec zgnilizny białej (Royer i in., 2012).



Rys. 5. Wzory niektórych związków fenolowych wykazujących działanie toksyczne, odstrasżające lub grzybobójcze

Zbadano także zależność pomiędzy strukturą chemiczną flawonoidów a działaniem przeciw atakom termitów *Coptotermes formosanus*. Wykazano, że flawonoidy zawierające grupy hydroksylowe w pozycji C5 i C7 pierścienia A (rys. 3) wykazują wyższą aktywność przeciw termitom. Ponadto obecność grupy karbonylowej w pozycji C4 w pierścieniu piranu podwyższa tę aktywność. Hydroksyflawony i 3-hydroksyflawanony z 3',4'-dihydroksylowym pierścieniem B ujawniają wyższą aktywność niż z 4'-hydroksylowym pierścieniem B.

Pterokarpiny (wyzolowane z *Pterocarpus macrocarpus*) wykazują działanie odstrasżające termyty podziemne *Reticulitermes speratus*. Spośród wyizolowanych trzech pterokarpin: (-)-homopterokarpiny, (-)-pterokarpiny i (-)-hydroksyhomopterokarpiny, najwyższe właściwości odstrasżające na te termyty wykazywała (-)-homopterokarpina (rys. 5). Z *Dalbergia latifolia* wyizolowane neoflawonoidy: latifolina, dalbergifenol (rys. 5) i 4-metoksydalbergion wykazywały działanie przeciwwgrzybicze oraz odstrasżające termyty (rys. 5). Przeciwwgrzybicze działanie na wroślaka różnobarwnego (zgnilizna biała) wykazywała latifolina i 4-metoksydalbergion. Dalbergifenol ujawnił również wysokie właściwości przeciwwgrzybicze wobec pniarka *Fomitopsis palustris* – grzyba zgnilizny brunatnej (Sekine i in., 2009). Latifolina wykazuje wysokie działanie odstrasżające termyty oraz termitobójcze na gatunek *Reticulitermes speratus*, podczas gdy dalbergifenol i 4-metoksydalbergion wykazywały umiarkowaną zdolność odstrasżania termitów (Sekine i in., 2009).

Na podstawie struktury latifolin i ich pochodnych zauważono korelację między działaniem przeciwwgrzybiczym i przeciw termitom. Śmiertelność

termitów powodują pochodne: 2'-metyllatifolina, dimetyloeter latifoliny, dioctan latifoliny i wykazują one dwukrotnie silniejsze działanie niż latifolina. Nie zaobserwowano natomiast zmian w śmiertelności termitów w wyniku stosowania latifoliny i 5-O-metyllatifoliny. Wyniki tego badania wskazują, iż działanie przeciw termitom związane jest z występowaniem grupy hydroksylowej przy węglu C5 w pierścieniu A. Biorąc pod uwagę działanie przeciwwgrzybicze tych związków stwierdzono niższą aktywność przeciwko grzybom zgnilizny białej i brunatnej w porównaniu do latifoliny. Ponadto zarówno grupa hydroksylowa przy węglu C5 jak też przy C2' pierścienia A i B wykazują działanie przeciwwgrzybicze w stosunku do grzybów zgnilizny białej i brunatnej. Jak widać, zależnie od pozycji grup hydroksylowych związki takie jak latifolina mogą wykazywać zróżnicowaną bioaktywność. Unikalną grupą związków produktów metabolicznych roślin są taniny. Charakteryzują się one dużym rozmiarem cząsteczkowym w porównaniu do innych związków polifenolowych. Taniny są naturalnymi środkami grzybobójczymi, występującymi w wysokich stężeniach w korze (Zucker, 1983). Wiele patogennych grzybów roślinnych wydziela enzymy takie jak celulazy czy ligninazy, wspomagające wniknięcie patogenu. Taniny działają jak inhibitory powyższych enzymów poprzez kompleksowanie oraz blokowanie ich działania. Z tego powodu, naturalne i ekologiczne środki ochrony drewna zawierają wysokie stężenia tanin (Brandt, 1953).

Inne związki fenolowe wykazujące działanie odstrasżające owady, przeciwwgrzybicze i grzybobójcze przedstawia tabela 3.

Tab. 3. Substancje aktywne o właściwościach odstrasżających i bójczych wobec patogenów drewna (Nascimento i in., 2013)

Grupa związków	Źródło substancji aktywnej	Substancja aktywna	Działanie	Kierunek działania
Flawonoidy	<i>Dalbergia congestiflora</i> (Kostrączyzna)	Medykarpina	Przeciwwgrzybicze	<i>Trametes versicolor</i> (Wroślak różnobarwny)
	<i>Platymiscium yucatanum</i>			
Chinony	<i>Tectona grandis</i> (Tek)	4',5'-dihydroxyepiisokatalponol	Odstrasżające termyty	<i>Cryptotermes brevis</i>
		Tectochinon		
	<i>Catalpa bignonioides</i>	Kataponol	Toksyczne na termyty	<i>Reticulitermes flavipes</i>
		Kataponon		
	<i>Tabebuia impetiginosa</i>	Lapachol	Odstrasżające termyty	<i>Microcerotermes crassus</i>
			<i>Kaloterms flavicollis</i>	
	<i>Diospyros virginiana</i>	7-metylojuglon izodiospiryna	Toksyczne na termyty	<i>Reticulitermes flavipes</i>
Stilbeny	<i>Pinus sylvestris</i>	pentahydroksystilbeny	Przeciwwgrzybicze	Grzyby zgnilizny brunatnej i białej

3.3. Związki polifenolowe jako potencjalne środki ochrony roślin uprawnych

Syntetyczne środki ochrony roślin są szeroko stosowane w rolnictwie przemysłowym na całym świecie. Powszechność i trwałość tych produktów spowodowały, że stały się wszechobecne. Wiele badań wskazuje na związek pomiędzy ekspozycją na środki ochrony roślin a zwiększoną zachorowalnością na nowotwory oraz choroby neurodegeneracyjne. Pewnym sposobem zmniejszenia narażenia człowieka na toksyczność pestycydów jest podążanie w kierunku spożycia zrównoważonej, ekologicznej żywności. Związki fenolowe pochodzenia naturalnego są potencjalną alternatywą dla toksycznych związków używanych w rolnictwie takich jak: pestycydy fosforoorganiczne (zakazane na obszarach zamieszkałych w UE), karbaminiany (Morais i in., 2012), syntetyczne pyretroidy (Koureas i in., 2012), neonikotynoidy (Kimura-Kuroda i in., 2012) czy Glifosat (Cassault-Meyer i in., 2014).

Najbardziej rozpowszechnionym rodzajem grzybów wśród patogenów roślin jest *Fusarium*, występujące, w glebie jako saprofity. Powodują choroby korzeni (zgorzele), choroby podstawy pędu oraz choroby kłosów. Zagrożają głównie uprawom kukurydzy oraz pszenicy, pszenżyta, żyta i jęczmienia. Wytwarzają metabolity wtórne o działaniu toksycznym wobec roślin oraz ludzi i zwierząt. Środkami pochodzenia naturalnego, które stanowią skuteczne fungicydy przeciw *Fusarium oxysporium* są: kwas chlorogenowy, ferulowy, benzoesowy (Barkai-Golan, 2001), triglikozyd kamferolu (Curir i in., 2001), kamferol-O-rutynozyd, kamferol-3-O-b-D-glukopiranozyl (Galeotti i in., 2008). Wyizolowana z melii pospolitej *Melia azedarach* skopoletyna wykazuje aktywność przeciwko *Fusarium verticillioides* (Carpinella i in., 2005). Wyekstrahowane flawonoidy z *Camptotheca acuminata* – tryfolina i hiperozyd efektywnie hamują rozwój *Fusarium avenaceum* (Li i in., 2005). Jednym z bardziej szkodliwych grzybów patogennych roślin jest *Sclerotinia sclerotiorum* powodujących zgniliznę twardzikową. W przypadku zainfekowania plony mogą zostać zredukowane nawet o 60% (Horoszkiewicz-Janka, 2013). Zapobieganie i zwalczanie tej choroby polega na stosowaniu fungicydów w formie oprysku preparatami zawierającymi między innymi tiofanat metylowy (Sobczak i in., 2014). Ze względu na długotrwałe utrzymującą się toksyczność tego związku w środowisku wodnym zaleca się stosowanie naturalnych sposobów zwalczania tego patogenu (na przykład wprowadzenie do gleby innych grzybów nadpasożytniczych) lub działanie środkami zawierającymi związki fenolowe, na przykład kwas chlorogenowy i ferulowy skutecznie hamujących inwazję tego grzyba (Martínez, 2012). Na *Colletotrichum lindemuthianum* – grzyb wywołujący antraknozę fasoli hamująco działają związki wyizolowane z fasoli zwyczajnej *Colletotrichum lindemuthianum* takie jak genisteina, daidzeina, 2-hydroksygenisteina, dalberginoidyn, faseolina, faseolidyna, kumestrol (Durango i in., 2013).

Jednym z patogenów wirusowych roślin jest wirus mozaiki tytoniu (*tobacco mosaic virus TMV*). Atakuje on rośliny z rodzaju psiankowatych, takie jak tytoń szlachetny, ziemniak czy marchew. Wśród flawonoidów, witeksyna i kwercetyna wykazały swoje inhibicyjne działanie na rozwój tego wirusa stopniowo zmniejszając stopień zainfekowania tkanek rośliny. Efekt ten prawdopodobnie mógł być także skorelowany z indukcją syntezy kwasu salicylowego i kamferolu, co może wiązać się z ich potencjalną rolą w mechanizmach obronnych. Zbadane flawonoidy nie wiążą się bezpośrednio z wirusami, więc ich aktywność nie jest oparta na inaktywacji bezpośredniej (Krcatović i in., 2008). Stwierdzono również, że flawonoid – 3,7,3',4'-tetrametylokwercecyta tworzy stabilny kompleks z wirionem zmniejszając jego zakaźność. Jak wynika z badań, metylowane związki kwercetyny zmniejszają inwazję wirusa TMV poprzez osłabienie wiązania podjednostek wirionu, odsłaniając wirusowe RNA na atak RNaz (French i in., 1991).

Wśród chorób bakteryjnych roślin możemy wyróżnić między innymi tak zwany rak bakteryjny powodowany przez bakterię gram-ujemną *Pseudomonas syringae*. Wyizolowane z pomidora zwyczajnego flawonoidy oraz związki takie jak: jaceosydyna i hydrat fizetyny występujące w tytoniu szlachetnym *Nicotiana tabacum* i rzodkiewniku pospolitym *Arabidopsis thaliana* wykazywały działanie inhibitujące na rozwój tej bakterii. Ponadto jaceosydyna i hydrat fizetyny wykazują antybakteryjne działanie na *Pseudomonas syringae* powodującą mokrą zgniliznę bakteryjną (Song i in., 2013). Mokra zgnilizna bakteryjna jest chorobą roślin objawiającą się postępującym ich gniciem. Wywoływać ją może również bakteria *Erwinia carotovora*. Flawonoidy w formie glukozydów wyizolowane z ziemniaka *Solanum tuberosum* działają hamująco na tę bakterię (Lorenc-Kukula i in., 2005).

4. Potencjalne wykorzystanie związków fenolowych w medycynie

4.1. Terapia chorób neurodegeneracyjnych

Starzenie się populacji ludzkiej jest czynnikiem wzrostu występowania chorób neurodegeneracyjnych, a produkcja leków stanowi duże wyzwanie dla przemysłu medycznego między innymi ze względu na brak możliwości regeneracji uszkodzonych neuronów. Jedną z najbardziej powszechnych chorób neurodegeneracyjnych jest choroba Alzheimera (AD) spowodowana mutacjami genów PS1, PS2 oraz APP (lub sporadyczna AD) w przebiegu której dochodzi między innymi do nadmiernej akumulacji złogów β -amyloidowych (powstających w wyniku nieprawidłowego cięcia białka APP przez β -sekreazy) i tworzeniu splątków fibrylarnych. Kolejną, często spotykaną chorobą wieku starczego jest choroba Parkinsona (PD) objawiająca się bradykinezją – spowolnieniem ruchowym, sztywnością mięśniową i drżeniem spoczynkowym. Patogeneza PD związana jest

z postępującą degeneracją neuronów dopaminergicznych spowodowaną m.in. mutacjami w rodzinie genów: PARK: LRRK2, PARK2, PARK7, PINK1, PLA2G6, SNCA oraz UCHL1, ale również obserwuje się przypadki sporadycznej PD. W obu przypadkach PD dochodzi do zaburzeń metabolicznych, w tym zaburzeń procesów związanych z mitochondriami, spowodowanych ograniczeniami przepływu krwi przez naczynia mózgowe, depolaryzacją neuronów, wzrostem akumulacji jonów wapnia, co stanowi istotny czynnik w nadmiernej produkcji wolnych form tlenu. Towarzysząca temu hiperaktywacja mikrogleju i astrocytów, indukuje apoptozę komórek nerwowych oraz prowadzi do uszkodzenia bariery krew-mózg. Procesy te pociągają za sobą napływ komórek immunologicznie kompetentnych z obwodu i ich aktywny udział w lokalnym odczynie zapalnym, co może stanowić podłoże dla działania przeciwwzapalnego flawonoidów.

Do tej pory, wykazano *in vitro*, że polifenole zawarte w zielonej herbacie chronią pierwotne neurony korowe przed cytotoksycznością białek β -amyloidowych (Qin i in., 2012). Resweratrol występujący między innymi w winogronach hamuje formowanie β -amyloidów (Feng i Wang 2009), podobnie jak fisteina i jej pochodne (Ushikubo i in., 2012). Kwercetyna i rutyna ponadto mają zdolność dysagregacji fibryli β -amyloidów (Jiménez-Aliaga i in., 2011). Dodatkowo, wykazano, iż rutyna ma zdolność łagodzenia stresu oksydacyjnego oraz osłabiania reakcji kaskad zapalnych poprzez hamowanie cytokin takich jak TNF- α i IL-1 β (Wang i in., 2012). Kwas rozmarynowy występujący na przykład rozmarynie lekarskim *Rosmarinus officinalis* oraz w mięcie pieprzowej *Mentha piperita* chroni komórki PC12 przed neurotoksycznym działaniem β -amyloidów (Iuvone i in., 2006). Zwyródnienia neurofibrylarne spowodowane nadmierną fosforylacją białka tau, odpowiedzialnego za wiązanie się z neurofilamentami, korelują z nasileniem objawów choroby Alzheimera. Moryna zapobiega śmierci neuronów poprzez hamowanie hiperfosforylacji białka tau (Gong i in., 2011). 7,8-dihydroksyflawon zdolny jest do aktywacji TRKB (*tyrosine receptor kinase B*) prowadząc do redukcji poziomu enzymu β -sekreazy i syntezy amyloidów β (Devi i Ohno, 2012). Obserwacje na linii PC12 wykazały protekcyjny efekt ekstraktu z miłorzębu japońskiego *Ginkgo biloba* przeciw rodnikowo-zależnej (kwercetyna) (Wang i Joseph, 1999) i β -amyloidowo-zależnej (katechol) śmierci neuronów (Shin-Ya i in., 1997). Ponadto, ekstrakt ten zapobiega aktywności neurotoksycznej β -amyloidów w pierwotnych neuronach hipokampu (Bastianetto i in., 2000b) oraz moduluje wewnątrzkomórkowy poziom wapnia (Wang i Joseph, 1999). Flawonoidy zawarte w ekstrakcie *Ginkgo biloba* oraz resweratrol hamują aktywność rodnika NO• jako jednego z czynników powodujących degenerację komórek nerwowych i pośrednio, jako aktywatora kinaz białkowych C (PKC) (Bastianetto i in., 2000a, 2000c). Pomimo pozytywnych wyników wielu badań, istnieją doniesienia o neurotoksycznym działaniu kwercetyny w warunkach *in vitro*. Należy jednak zwrócić uwagę na utrudniony transport tego flawonoidu przez barierę

krew-mózg, więc pomimo częściowej przepuszczalności tej bariery, kwercetyna osiąga bardzo niskie stężenie (między innymi w hipokampie) w porównaniu ze stężeniem wyjściowym w surowicy krwi (Youdim i in., 2004). Układ nerwowy posiada swoisty system zapobiegający neurotoksycznemu działaniu tego flawonoidu poprzez przekształcanie go do obojętnych koniugatów glutationowych (Vafeiadou i in., 2008).

Choroba Parkinsona jest związana z występowaniem stanów zapalnych i stresu oksydacyjnego, który skutkuje utratą neuronów dopaminergicznych w istocie czarnej mózgu (Tufekci i in., 2012). Na szczurzym modelu choroby Parkinsona wykazano, że resweratrol zapobiega utracie neuronów dopaminergicznych (Ho i in., 2010) oraz redukuje stany zapalne neuronów poprzez obniżenie poziomu mRNA cyklooksygenazy-2 (COX-2) oraz TNF- α w istocie czarnej (Jin i in., 2008). Neuroprotecyjne działanie wykazują takie polifenole jak: bajkaleina (Filomeni i in., 2012), kampferol (Vauzaur i in., 2010), kwas kawowy (Tai i Truong, 2010), EGCG (Ho i in., 2010). Z badań przeprowadzonych na ludziach wywnioskowano, że ekstrakt z *Ginkgo biloba* wykazuje pozytywne działanie na funkcje kognitywne i zdolność zapamiętywania (Cockle i in., 2000).

Statystycznie na subkontynencie azjatyckim oraz w krajach, gdzie występuje wysokie spożycie warzyw, owoców zapadalność na choroby neurodegeneracyjne jest niższa (tab. 4) (Dane WHO, 2014). Powyżej opisane badania pozwalają stwierdzić, że odpowiedni sposób odżywiania stanowi istotny czynnik wpływający na zahamowanie bądź spowolnienie rozwoju chorób neurodegeneracyjnych.

Tab. 4. Umieralność na chorobę Alzheimera/ demencję (Dane WHO, 2014; Hertog i in., 1995)

Państwo	Wskaźnik śmiertelności na 100 000 obywateli	Spożycie flawonoidów roślinnych: kwercetyny, kamferolu, miceryny, luteoliny i apigeniny [mg/dzień]
Finlandia	53,77	6
USA	45,58	13
Włochy	16,96	27
Holandia	29,32	33
Japonia	4,23	64

4.2. Flawonoidy w leczeniu alergii

W ostatnich latach obserwuje się wzrost występowania alergii w krajach wysokocywilizowanych. Chorują nie tylko dorośli, ale rodzi się coraz więcej dzieci z alergią.

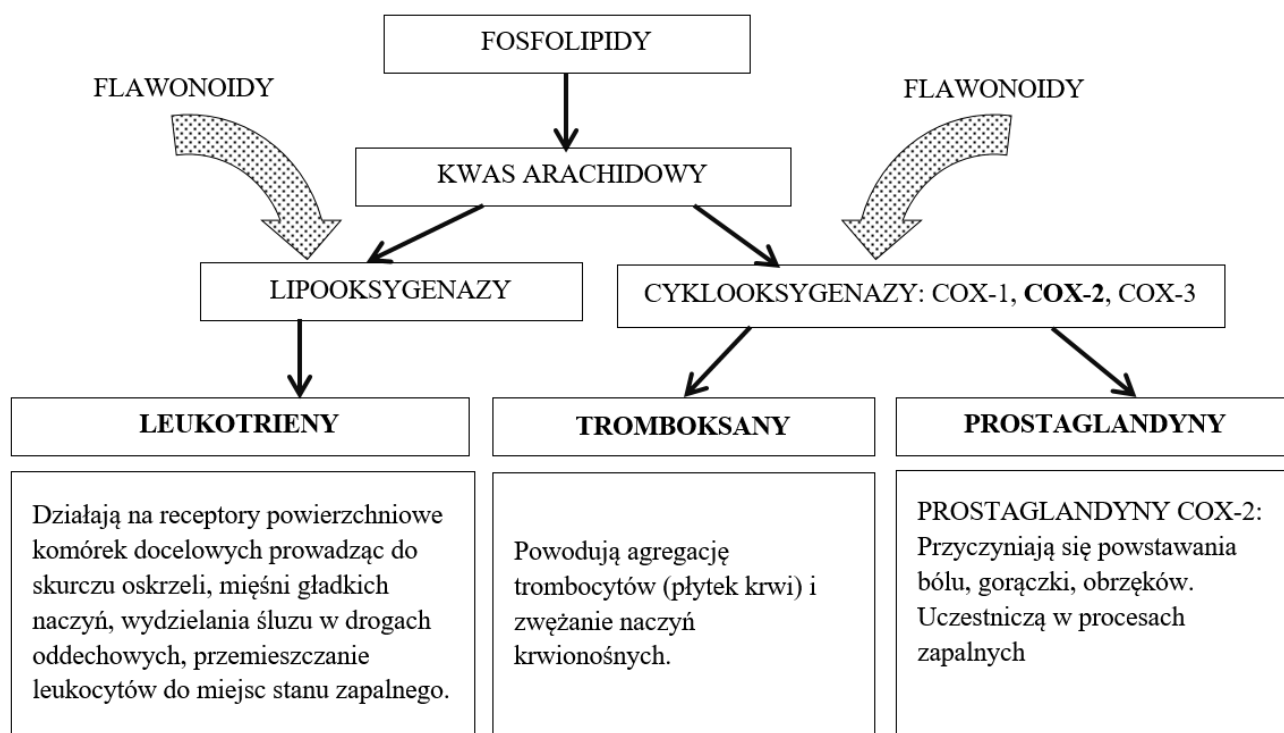
W reakcjach alergicznych biorą udział komórki układu odpornościowego, głównie limfocyty z podgrupy Th2, granulocyty kwasochłonne, mastocyty (komórki tuczne) oraz przeciwciała IgE. Flawonoidy wykazują działanie

hamujące na proliferację limfocytów i syntezę przeciwciał Ig oraz uwalnianiu cytokin. Ważnym hormonem tkankowym, biorącym udział w reakcjach alergicznych jest histamina. Magazynowana jest ona w formie nieczynnej w granulocytach zasadochłonnych (bazofilach) i mastocytach (komórkach tłuszcznych) i zostaje uwolniona w czasie reakcji zapalnej. W badaniach przeprowadzonych na pacjentach z atopowym zapaleniem skóry udowodniono, że dwumiesięczna dieta wegetariańska zmniejsza znacznie stopień stanów zapalnych skóry (Tanaka i in., 2001). Stwierdzono też, że za takie wyniki badań odpowiada wysoka zawartość flawonoidów (17 mg apigeniny, 1,6 mg luteoliny, 19,5 mg kwercetyny, 29 mg kamferolu dziennie). Kwercetyna wykazuje działanie hamujące na aktywność bazofili, aktywowanych alergenami (Middleton i in., 1981) oraz tak jak luteolina – hamuje uwalnianie histaminy z komórek tłuszcznych pobudzonych IgE. Flawonoidy zdolne są także do hamowania syntezy leukotrienów cysteinylowych (cysLT) – lipidów związanych z odpowiedzią alergiczną doprowadzających do skurczu mięśni gładkich i oskrzeli oraz zwiększających przepuszczalność naczyń krwionośnych – poprzez inhibicję fosfolipazy i 5-lipooksygenazy (5-LOX) (Gil i in., 1994). Działanie przeciwalergiczne wiąże się z czynnością przeciwzapalną takich flawonoidów jak: kwercetyna, galangina, apigenina, narygenina, baikleina. Działanie to polega głównie na aktywności hamującej 5-lipooksygenazy i cyklooksygenazy (głównie COX-2) (rys. 6). Kwercetyna ma zdolność hamowania enzymu COX-2 (Xiao i in., 2011), co prowadzi do zmniejszenia syntezy prostaglandyny PGE₂, leukotrienu B₂ i tromboksanu A₂.

Blokuje to napływ leukocytów i zmniejszenie odczynu zapalnego. Jedną z bardziej niebezpiecznych odmian odczynów alergicznych jest astma oskrzelowa. Obiecującymi flawonoidami w leczeniu astmy jest hispidulina (Hazelkamp i Verpoorte, 2001), oraz kwercetyna (Fortunato i in., 2012). Pomimo tak wielu zalet związków fenolowych w leczeniu alergii, osoby nadwrażliwe na salicylany powinny unikać pewnych produktów pochodzenia roślinnego na przykład poziomek, truskawek, jabłek czy wiśni. Schorzenie to nie jest związane bezpośrednio z mechanizmami immunologicznymi, jednak objawy kliniczne w postaci astmy czy obrzęku są podobne (Bochenek, 2012). W Polsce dostępne są leki i suplementy diety zmniejszające odczyn zapalny spowodowane alergią z dodatkiem flawonoidów, takie jak na przykład Calcium Alergo Plus z kwercetyną (60 mg).

4.3. Rola flawonoidów w leczeniu cukrzycy

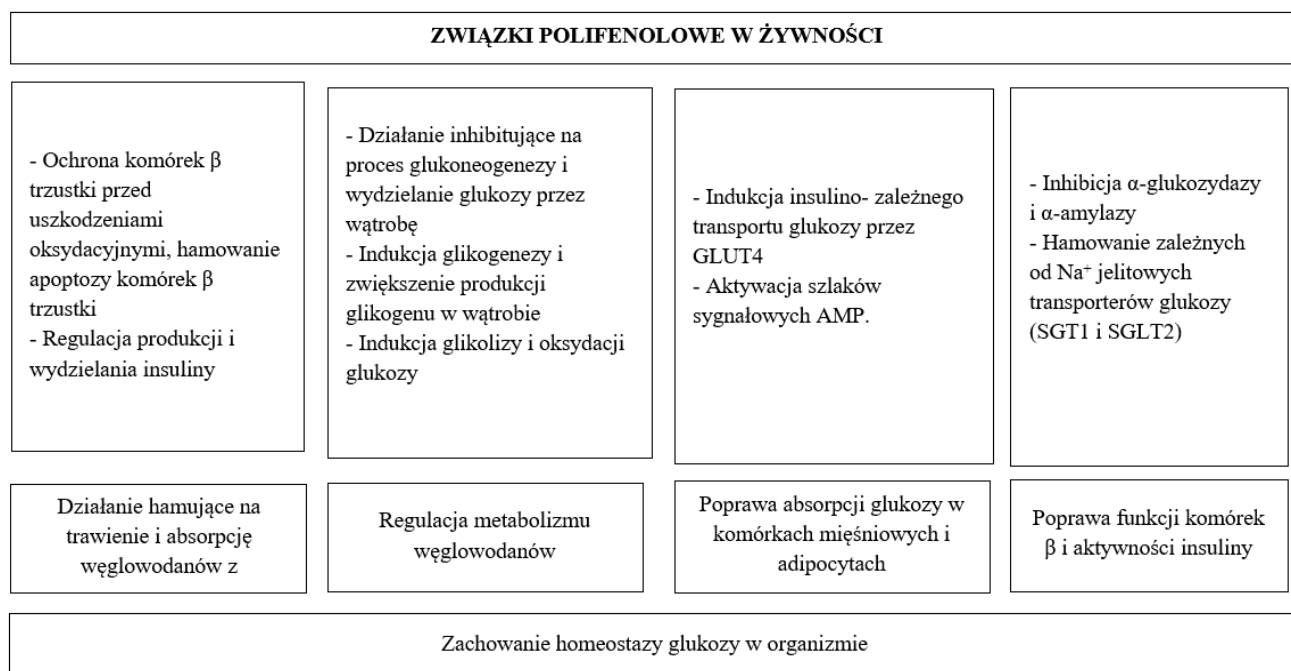
Cukrzyca jest jedną z najpoważniejszych chorób cywilizacyjnych. Niewykorzystany w przemianach metabolicznych nadmiar glukozy gromadzi się w płynach ustrojowych i przestrzeniach międzykomórkowych co prowadzi do nadprodukcji ubocznych składników przemiany materii w postaci ciał ketonowych. Ciała ketonowe mogą doprowadzić do wystąpienia kwasicy czyli zakwaszenia organizmu, a w zaawansowanych przypadkach do ketonowej śpiączki cukrzycowej. Epikatechina zawarta między innymi w kakao stymuluje syntezę insuliny, podwyższa poziom cAMP w komórkach beta wysp trzustkowych indukując przekształcanie



Rys. 6. Mechanizm działania przeciwzapalnego flawonoidów opiera się głównie na hamowaniu lipooksygenazy i cyklooksygenazy zmniejszając odczyn zapalny (Majewska i Cieczot, 2009; Hilario i in., 2006)

proinsuliny w aktywną formę, insulinę. Wykazano też, że flawonoidy takie jak daidzeina, luteolina i 7-O-glukozyd luteoliny hamują aktywność enzymów α -amylazy i α -glukozydazy. Glikozydy kwercetyny osłabiają działanie transporterów glukozy, na przykład SGLT-1 w enterocytach, mogą spowalniać wchłanianie glukozy w jelicie i zapobiegać gwałtownemu wzrostowi glukozy w krwi (Jachak, 2002) (rys. 7). Sama kwercetyna, oprócz zdolności obniżenia stężenia glukozy, wykazuje zdolność zmniejszania poziomu cholesterolu i triacylogliceroli we krwi (10,15 mg/kg dziennie przez 10 dni, badania na diabetycznych szczurach) (Vessal i in., 2003). Jednym z powikłań narządu wzroku przy hiperглиkemii jest retinopatia cukrzycowa prowadząca do uszkodzenia naczyń krwionośnych w siatkówce. Kurkumina obniża poziom interleukiny-1 beta, 8-oksoguaniny oraz powoduje wzrost potencjału antyoksydacyjnego i poziomu zredukowanego glutationu w siatkówce, co chroni przed jej uszkodzeniem (Kowluru i Kanwar, 2007). U osób cierpiących na cukrzycę poziom uszkodzeń powodowanych przez wolne formy tlenu roślinie, natomiast obniżeniu ulega aktywność enzymów przeciwutleniających (Kesavulu i in., 2000). Źródłem wielu cennych polifenoli takich jak: epikatechiny, katechiny, galusanów jest zielona herbata *Camellia sinensis*. Badania eksperymentalne na szczurach wykazały, że podawanie naparu z zielonej herbaty przez okres 12 miesięcy powoduje spadek o 30-35% produkowanego w komórkach nerek anionorodnika ponadtlenkowego (Mustata i in., 2005), natomiast podawanie ekstraktu z zielonej herbaty przez cztery tygodnie powoduje obniżenie poziomu nadtlenu

lipidowych i aktywności enzymów antyoksydacyjnych (Babu i in., 2006). Podwyższony poziom anionorodnika ponadtlenkowego wpływa negatywnie na działanie enzymów komórkowych (na przykład hamująco na aktywność aldehydu 3-fosfoglicerynowego, enzymu uczestniczącego w glikolizie), czynników transkrypcyjnych i szlaków sygnałowych. Dobroczynne właściwości zielonej herbaty przypisywane są galusanowi epigallokatechiny (EGCG). Hiperглиkemii przyczynia się także do zakłócenia energetyki komórek, nadprodukcji wolnych form tlenu co prowadzi do dysfunkcji komórek, tkanek i narządów. W badaniach na linii 3T3-L1 stwierdzono, że EGCG indukuje biosyntezę mitochondriów (Liu i in., 2009), zaś w komórkach nowotworowych wątroby szczura polifenol ten podwyższał stopień fosforylacji receptora insulinowego oraz hamował ekspresję genów kluczowych dla glukoneogenezy (Waltner-Law i in., 2002). W terapii cukrzycy bardzo ważną jest dieta bogata w składniki pochodzenia roślinnego, głównie związki fenolowe. Polifenole wykazują efekt hipoglikemiczny poprzez ograniczenie absorpcji węglowodanów w jelicie, modulację enzymów związanych z metabolizmem glukozy, poprawę funkcjonowania komórek beta trzustki, stymulację sekrecji insuliny, działanie antyoksydacyjne i przeciwzapalne. W diecie chorych na cukrzycę pożądana jest obecność innych związków fenolowych takich jak: kwas ferulowy, kumarowy, które powodują skuteczne obniżanie poziomu glukozy we krwi poprzez wzmocnienie aktywności glukokinazy, produkcji glikogenu w wątrobie i wzrostu poziomu insuliny we krwi – wyniki badań na diabetycznych szczurach (Jung i in., 2007).



Rys. 7. Korzystny wpływ polifenoli obecnych w diecie diabetyków (Bahadoran i in., 2013)

4.4. Związki fenolowe w terapii chorób nowotworowych

Jedną z istotnych przyczyn występowania mutacji prowadzących do nowotworów jest narażenie na czynniki kancerogenne takie jak na przykład promieniowanie UV, niektóre leki i konserwanty, zanieczyszczenia, palenie tytoniu oraz wolne rodniki. Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki posiadające na ostatniej orbicie jeden lub więcej niesparowanych elektronów. Z tego względu są bardzo aktywne chemicznie i szybko wchodzą w reakcje na przykład z DNA, lipidami i białkami. Głównym źródłem wolnych rodników w organizmie człowieka są reakcje biochemiczne zachodzące podczas oddychania komórkowego w mitochondriach. W następstwie przyłączenia elektronu do tlenu cząsteczkowego powstają rodniki nadtlenkowe, które reagując między sobą tworzą jeszcze bardziej aktywne rodniki hydroksylowe. W warunkach fizjologicznych są niezbędne do uczestniczenia w wielu szlakach metabolicznych jak na przykład apoptoza czy krzepnięcie krwi. W momencie zachwiania równowagi pomiędzy działaniem reaktywnych form tlenu a biologiczną zdolnością do ich szybkiej detoksykacji dochodzi do stresu oksydacyjnego.

Z danych doświadczalnych wynika, iż komórki rakowe charakteryzują się znacznie obniżoną aktywnością niektórych enzymów antyoksydacyjnych, na przykład dysmutazy nadtlenkowej i katalazy, dlatego właśnie dieta bogata w antyoksydanty jest bardzo ważna podczas prewencji i terapii nowotworów. Katechiny zawarte w herbacie, głównie EGCG, reagują z rodnikami nadtlenkowymi, hydroksylowymi, peroksyłowymi i nadtlenoazotynowymi. Resweratrol zawarty w czerwonym winie ma właściwość „zmiatania” rodników nadtlenkowych i nadtlenoazotynowych, natomiast genisteina (głównie pozyskiwana z soi) może skutecznie neutralizować nadtlenek wodoru pochodzenia egzogenego i endogenego. Flawonoidy wykazują właściwości antyoksydacyjne nie tylko poprzez reakcje z wolnymi formami tlenu, ale także poprzez modulację poszczególnych enzymów detoksyfikujących, w tym lipooksygenazy, cyklooksygenazy, indukowalnej syntazy tlenu azotu, monooksygenazy, oksydazy NADH i oksydazy ksantynowej (Gibellini i in., 2011).

Wiele badań epidemiologicznych udowodniło, że flawonoidy wykazują działanie przeciwnowotworowe. Zaobserwowano, że wzrost konsumpcji produktów bogatych w izoflawony związany jest ze zmniejszonym ryzykiem wystąpienia chorób układu naczyniowego i estrogenozależnych typów nowotworów (Setchell i Cassidy, 1999). Obiecującym izoflawonem w terapii nowotworów jest genisteina. W badaniach na liniach nowotworowych ludzkiego raka sutka, genisteina obniżyła stężenie MMP – metaloproteinaz, biorących udział w angiogenezie – oraz wzrost stężenia TIMP – tkankowych inhibitorów metaloproteinaz (Koszowska i in., 2013). Genisteina wykazuje także właściwości hamowania procesu kancerogenezy i metastazy komórek piersiowych (Stefancka i in., 2012). Liczne badania potwierdziły zmniejszenie ryzyka wystąpienia nowotworu

sutka u kobiet pochodzących z Azji, gdzie spożywa się duże ilości produktów sojowych, natomiast wysoki poziom zachorowań zaobserwowano w Stanach Zjednoczonych (Koszowska i in., 2013). Do fito-estrogenów należy też resweratrol, który wykazuje interakcję z receptorami estrogenu, reguluje ekspresję genów estrogenozależnych (Poza-Guisado i in., 2005), indukuje apoptozę oraz hamuje proliferację komórek raka piersi linii MCF-7 (Poza-Guisado i in., 2004). Resweratrol posiada także właściwości antymutagenne chroniąc kwasy nukleinowe przed destrukcyjnym działaniem wolnych rodników (Fremont, 2000). Wiele związków polifenolowych, oprócz izoflawonów, może w sposób pośredni lub bezpośredni chronić komórki przed inicjacją transformacji nowotworowej wywołanej działaniem czynników kancerogennych. Składniki występujące między innymi w herbacie, takie jak epigallokatechina i genisteina (Fang i in., 2005), oraz antycyjaniny wyizolowane z jeżyn prowadzą do obniżenia metylacji i reaktywacji wielu wyciszonych genów supresorowych (antyokogenów) co skutkuje zahamowaniem wzrostu raka (Wang, 2011). W komórkach raka przełyku, piersi, prostaty i jelita grubego *galusan epigallokatechiny* obniżał poziom metylacji promotorów genów supresorowych i reaktywował ich transkrypcję (Fang i in., 2007). Jednym z czynników transkrypcyjnych nadaktywowanych w komórkach nowotworowych jest NFκB. EGCG wykazuje działanie inaktywujące na ten czynnik, tym samym obniża poziom białek antyapoptycznych Bcl-2 i Bcl-XL i wzmacnia aktywność kaspazy-3 (Rodriguez i in., 2013). Wiele flawonoidów posiada właściwość blokującą cykl komórkowy, hamując proliferację komórek nowotworowych i indukując ich apoptozę. Związki te wpływają na aktywność białek regulujących cykl komórkowy na przykład cykliny, białka pro- i antyaopotypyczne (p21, p53, Bcl-2) oraz enzymów odpowiedzialnych za biotransformację mutagenów i kancerogenów (Majewska i Czczot, 2009). Kurkumina, występująca w roślinie *Curcuma longa*, jest popularną przyprawą używaną w Indiach. Nadaje ona potrawom specyficzny smak i żółty kolor. Jest ona używana w tradycyjnej medycynie wschodniej jako środek przeciwnowotworowy, ze względu na swoje przeciwrodnikowe, immunomodulacyjne, antyangiogenetyczne, antyproliferacyjne i proapoptyczne właściwości. W badaniach wykazano w jej obecności wzrost TRAIL (ang. *TNF-related apoptosis-inducing ligand*) co indukuje apoptozę, hamuje aktywność czynnika NFκB, osłabia ekspresję białek antyapoptycznych: Bcl-2, Bcl-xL i XIAP, wzmacnia ekspresję p53, Bax, Bak, PUMA, Bim, NOXA, aktywuje kaspazę-3,-9,-7 (Rodriguez i in., 2013). Luteolina – jeden z najpowszechniej występujących flawonoidów w świecie roślin – także wykazuje właściwości przeciwnowotworowe. Eksperymenty na myszach dowiodły, że dieta zawierająca 1% luteoliny redukuje częstość występowania włókniakomięsaka (indukowaną poprzez iniekcję 20-metylocholanotrenu). Luteolina także redukuje

poziom produktów peroksydacji lipidów, cytochromu P450 jak również wykazuje działanie hamujące aktywność glutationo-S-transferazy (Elagovan i in., 1994). Ponadto EGCG inhibuje proliferację komórek i indukuje apoptozę w wielu ludzkich liniach nowotworowych: CaSki, HeLa (Qiao i in., 2009), Hep-2 (Wang i in., 1999), SW780 (Philips i in., 2009), NCI-H295 (Wu i in., 2009) i A549 (Yamauchi i in., 2009).

5. Podsumowanie

Dużym problemem XXI wieku jest skażenie środowiska toksycznymi związkami organicznymi pochodzącymi z takich gałęzi przemysłu jak rolnictwo czy przemysł metalurgiczny. Większość tych związków z powodu toksyczności i bioakumulacji stanowi duże zagrożenie dla organizmów żywych. Zróżnicowana struktura i aktywność biologiczna związków fenolowych pozwala na wykorzystanie ich jako substytutów szkodliwych pestycydów, środków ochrony drewna oraz inhibitorów korozji.

Związki fenolowe i ich pochodne szeroko rozpowszechnione w środowisku są obecnie przedmiotem wielu badań nad zastosowaniem ich w przemyśle farmaceutycznym. Wiele danych literaturowych wskazuje na to, iż pełnią one kluczową rolę w diecie człowieka. Szereg chorób (w tym nowotwory) powodowane są przez nadmiar wolnych rodników w żywności, która trafia do organizmu. Stosowanie odpowiedniej diety bogatej w naturalne związki fenolowe o właściwościach antyoksydacyjnych ma ogromny wpływ na kondycję zdrowotną społeczeństwa.

Literatura

- Abiola O.K., John M.O., Asekunowo P.O., Okafor P.C., James O.O. (2011). 3-[(4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl)methyl]-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl thiazolium chloride hydrochloride as green corrosion inhibitor of copper in HNO₃ solution and its adsorption characteristics. *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 4, No. 3, 273-279.
- Al-Amiery A.A., Kadhum A.A.H., Alobaidy A.H.M., Mohamad A.B., Hoon P.S. (2014). Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl. *Materials*, Vol. 7, No. 2, 662-672.
- Al-Qudah M.A. (2011). Inhibition of Copper Corrosion by Flavonoids in Nitric Acid. *Journal of Chemistry*, Vol. 8, No. 1, 326-332.
- Anke H., Roland W., Weber S. (2006). White-rots, chlorine and the environment - a tale of many twists. *Mycologist*, Vol. 20, No. 3, 83-89.
- Anuradha K., Vimala R., Narayanasamy B., Selvi J.A., Rajendran S. (2008). Corrosion inhibition of carbon steel in low chloride media by an aqueous extract of Hibiscus rosa-sinensis Linn. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 195, No. 3, 352-366.
- Ashassi-Sorkhabi H., Majidi M.R., Seyyedi K. (2004). Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution. *Applied Surface Science*, Vol. 225, No. 1-4, 176-185.
- Babu P.V.A., Sabitha K.E., Shymaladevi C.S. (2006). Green tea extract impedes dyslipidaemia and development of cardiac dysfunction in streptozotocin-diabetic rats. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, Vol. 33, 1184-1189.
- Bahadoran Z., Mirmiran P., Azizi F. (2013). Dietary polyphenols as potential nutraceuticals in management of diabetes: a review. *Journal of Diabetes & Metabolic Disorders*, Vol. 12, 43-52.
- Bajko E., Kalinowska M., Wojtulewicz S., Lewandowski W. (2015). The experimental and theoretical study on the influence of alkali metals on the electronic charge distribution in five-membered aromatic acid (2-thiophenecarboxylic, 2-furanecarboxylic and 2-pyrrolecarboxylic acids. *Polyhedron*, Vol. 97, 118-139.
- Barkai-Golan R. (2001). Postharvest Diseases of Fruits and Vegetables. Development and Control. *Elsevier*, Amsterdam.
- Barry K.M., Mihara R., Davies N.W., Mitsunaga T., Mohammed C.L. (2005). Polyphenols in Acacia mangium and A. auriculiformis heartwood with reference to heart rot. *Journal of Wood Science*, Vol. 51, 615-621.
- Bastianetto S., Ramassamy C., Dore S., Christen Y., Poirier J., Quirion R. (2000a). The Ginkgo biloba extract (EGb 761) protects hippocampal neurons against cell death induced by beta-amyloid. *European Journal of Neuroscience*, Vol. 12, No. 6, 1882-1890.
- Bastianetto S., Zheng W.H., Quirion R. (2000b). Neuroprotective abilities of resveratrol and other red wine constituents against nitric oxide-related toxicity in cultured hippocampal neurons. *British Journal of Pharmacology*, Vol. 131, No. 4, 711-20.
- Bastianetto S., Zheng W.H., Quirion R. (2000c). The Ginkgo biloba extract (EGb 761) protects and rescues hippocampal cells against nitric oxide-induced toxicity: involvement of its flavonoid constituents and protein kinase C. *Journal of Neurochemistry*, Vol. 74, No. 6, 2268-2277.
- Begum A.A., Leibovitch S., Migner P., Zhang F. (2001). Specific flavonoids induced nod gene expression and pre-activated nod genes of Rhizobium leguminosarum increased pea (Pisum sativum L.) and lentil (Lens culinaris L.) nodulation in controlled growth chamber environments. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 52, No. 360, 1537-1543.
- Bloedon L.T., Jeffcoat A.R., Lopaczynski W., Schell M.J., Black T.M., Dix K.J., Thomas B.F., Albright C., Busby M.G., Crowell J.A., Zeisel S.H. (2002). Safety and pharmacokinetics of purified soy isoflavones: single-dose administration to postmenopausal women. *The American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 76, 1126-37.
- Bochenek G. (2012). Allergy and hypersensitivity to nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Alergia Astma Immunologia*, Vol. 17, No. 2, 57-65.
- Bouyanzer A., Majidi L., Hammouti B. (2006). Effect of eucalyptus oil on the corrosion of steel in 1M HCl. *Bulletin of Electrochemistry*, Vol. 22/7, 321-324.
- Brandt T.G. (1953). Mangrove tannin-formaldehyde resins as hot-pressed plywood adhesives. *Tectona*, Vol. 42, 137-150.
- Calderón-Montaña J.M., Burgos-Morón E., Pérez-Guerrero C., López-Lázaro M. (2011). A review on the dietary flavonoid kaempferol. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, Vol. 11, No. 4, 298-344.
- Carpinella M.C., Ferrayoli C.G., Palacios S.M. (2005). Antifungal synergistic effect of scopoletin, a hydroxycoumarin isolated from Melia azedarach L. fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53, No. 8, 2922-2927.

- Cassault-Meyer E., Gress S., Seralini G., Galeraud-Denis I. (2014). An acute exposure to glyphosate-based herbicide alters aromatase levels in testis and sperm nuclear quality. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol. 38, 131-140.
- Cockle S.M., Kimbe S., Hindmarch I. (2000). The effects of Ginkgo biloba extract (LI 1370) supplementation on activities of daily living in free living older volunteers: a questionnaire survey. *Human Psychopharmacology: Clinical and Experimental*, Vol. 15, 227-235.
- Curir P., Dolci M., Lanzotti V., Tagliatela-Scafati O. (2001). Kaempferide triglycoside: a possible factor of resistance of carnation (*Dianthus caryophyllus*) to *Fusarium oxysporum* f. sp. *dianthi*. *Phytochemistry*, Vol. 56, No. 7, 717-721.
- Dakora F.D. (1995). Plant flavonoids: biological molecules for useful exploitation. *Australian Journal of Plant Physiology*, Vol. 22, 87-99.
- Davis G.D. (2011). The Use of Extracts of Tobacco Plants as Corrosion Inhibitor. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, 3264-3276.
- Devi L., Ohno M. (2012). 7,8-dihydroxyflavone, a small molecule TrkB agonist, reverses memory deficits and BACE1 elevation in a mouse model of Alzheimer's disease. *Neuropsychopharmacology*, Vol. 37, No. 2, 434-444.
- Durango D., Pulgarin N., Echeverri F., Escocar G., Quinones W. (2013). Effect of Salicylic Acid and Structurally Related Compounds in the Accumulation of Phytoalexins in Cotyledons of Common Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Cultivars. *Molecules*, Vol. 18, 10609-10628.
- Elagovan V., Sekar N., Govindasamy S. (1994). Chemopreventive potential of dietary bioflavonoids against 20-methylcholanthrene-induced tumorigenesis. *Cancer Letters*, Vol. 87, 107-113.
- El-Etre A.Y. (2003). Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract. *Corrosion Science*, Vol. 45, No. 11, 2485-2495.
- El-Etre A.Y., Abdallah M., El-Tantawy Z.E. (2005). Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 2, 385-395.
- Ericksson K.E.L., Blanchette R.A., Ander P. (1990). Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components. *Springer-Verlag*.
- Erlund I., Meririnne E., Alfthan G., Aro A. (2001). Plasma kinetics and urinary excretion of the flavanones naringenin and hesperetin in humans after ingestion of orange juice and grapefruit juice. *Journal of Nutrition*, Vol. 131, 235-241.
- Fang M.Z., Chen D., Sun Y., Jin Z., Christman J.K., Yang C.S. (2005). Reversal of hypermethylation and reactivation of p16INK4a, RARbeta, and MGMT genes by genistein and other isoflavones from soy. *Clinical Cancer Research*, Vol. 11, 7033-7041.
- Fang M.Z., Chen D., Yang C.S. (2007). Dietary polyphenols may affect DNA methylation. *Journal of Nutrition*, Vol. 137, 223S-228S.
- Favre M., Landolt D. (1993). The influence of gallic acid on the reduction of rust on painted steel surfaces. *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 9, 1481-1494.
- Feeny P., Sadchev K., Rosenberry L., Carter M. (1988). Luteolin 7-O-((6''-O-malonyl) β -D-glucoside and trans-chlorogenic acid: overposition stimulants for the black swallowtail butterfly. *Phytochemistry*, Vol. 27, 3439-3448.
- Feng Y., Wang X.P., Yang S.G., Wang Y.J., Zhang X., Du X.T., Sun X.X., Zhao M., Huang L., Liu R.T. (2009). Resveratrol inhibits beta-amyloid oligomeric cytotoxicity but does not prevent oligomer formation. *Neurotoxicology*, Vol. 30, No. 6, 986-995.
- Filomeni G., Graziani I., Zio D.D., Din L., Centoze D., Rotillo G., Ciriolo M.R. (2012). Neuroprotection of kaempferol by autophagy in models of rotenone-mediated acute toxicity: possible implications for Parkinson's disease. *Neurobiology of Aging*, Vol. 33, No. 4, 767-785.
- Fortunato L.R., Freitas A.C., Teixeira M.M., Rogerio A.P. (2012). Quercetin: a flavonoid with the potential to treat asthma. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 48, No.4, 589-599.
- Fouda A.S., Aldesoky A.M., Elmorsi M.A., Fayed T.A., Atia M.F. (2013). New Eco-Friendly Corrosion Inhibitors Based on Phenolic Derivatives for Protection Mild Steel Corrosion. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 8, 10219-10238.
- Fremont L. (2000). Biological effects of resveratrol. *Life Sciences*, Vol. 66, 663-673.
- French J.C., Elder M., Leggett F., Ibrahim R.K., Towers N.G.H. (1991). Flavonoids inhibit infectivity of tobacco mosaic virus. *Canadian Journal of Plant Pathology*, Vol. 13, No. 1, 1-6.
- Galeotti F., Barile E., Curir P., Dolci M., Lanzotti V. (2008). Flavonoids from carnation (*Dianthus caryophyllus*) and their antifungal activity. *Phytochemistry Letters*, Vol. 1, No.1, 44-48.
- Galvano F., Fauci L.L., Vitaglione P., Fogliano V. (2007). Bioavailability, antioxidant and biological properties of the natural free-radical scavengers cyanidin and related glycosides. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*, Vol. 43, No. 4, 382-393.
- García-Inzunza R., Valdez-Salas B., Schorr W.M., Beltran M., Koytchev R.Z., Stilianova M., Ramos-Irigoyen R., Vargas-Osuna L., Terrazas-Gaynor J.A. (2013). Extract of Creosote Bush (*Larrea tridentata*) Leaves as Green Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of Electrochemistry Science*, Vol. 8, No. 5, 6433-6448.
- Gibellini L., Pinti M., Nasi M., Montagna J.P., De Biasi S., Roat E., Bertonecelli L., Cooper E.L., Cossarizza A. (2011). Quercetin and Cancer Chemoprevention. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, Vol. 2011, 1-15.
- Gil B., Sanz M.J., Terencio M. (1994). Effects of flavonoids on *Naja naja* and human recombinant synovial phospholipase A2 and inflammatory responses in mice. *Life Science*, Vol. 54, 333-338.
- Giusti M., Wrolstad R.E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 14, 217-225.
- Gong E.J., Park H.R., Kim M.E., Piao S., Lee E., Jo D.G., Chung H.Y., Ha N.C., Mattson M.P., Lee J. (2011). Morin attenuates tau hyperphosphorylation by inhibiting GSK3 β . *Neurobiology of Disease*, Vol. 44, No. 2, 223-230.
- González M.A., Gonzalez-Rodriguez J.G., Valladares-Cisneros M.G., Hermoso-Diaz I.A. (2014). Use of Rosmarinus officinalis as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acid Medium. *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 5, 55-64.
- Gryniewicz G., Hennig J. (2010). Natural products in pharmacy and medicine. Salicylic acid and related phenolic acids. *Standardy medyczne/Pediatrics*, T. 7, 10-16.
- Hazekamp A., Verpoorte R. (2001). Isolation of a bronchodilator flavonoid from the Thai medicinal plant *Clerodendrum petasites*. *Journal of Ethnopharmacology*, Vol. 78, 45-49.
- Hedin P.A., Miles L.R., Thompson A.C., Minyard J.P. (1968). Constituents of a cotton bud: formulation of a boll weevil stimulant mixture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 16, 505-513.

- Herrmann K. (1989). Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Vol. 28, No. 4, 315-347.
- Hertog M.G., Kromhout D., Aravanis C., Blackburn H., Buzina R., Fidanza F., Giampaoli S., Jansen A., Menotti A., Nedeljkovic S. (1995). Flavonoid intake and long-term risk of coronary heart disease and cancer in the seven countries study. *Archives of Internal Medicine*, Vol. 155(4), 381-386.
- Hilaro M.O.E., Terreri M.T., Len C.A. (2006). Nonsteroidal anti-inflammatory drugs: cyclooxygenase 2 inhibitors. *Journal of Pediatrics*, Vol. 82, 206-212.
- Ho D.J., Calingasan N.Y., Wille E., Dumont M., Beal M.F. (2010). Resveratrol protects against peripheral deficits in a mouse model of Huntington's disease. *Experimental Neurology*, Vol. 225, No. 1, 74-84.
- Horoszkiewicz-Janka J., Jajor E., Korbas M. (2013). Zagrożenie roślin strączkowych (bobowatych) przez grzyby chorobotwórcze i możliwości ich zwalczania. *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin*, Vol. 53, No. 4, 762-767.
- Hu H.X., Lee S.F. (2001). Activity of plant flavonoids against antibiotic-resistant bacteria. *Phytotherapy Research*, Vol. 15/1, 39-43.
- Istek A., Sivrikaya H., Eroglu H., Gulsoy S.K. (2005). Biodegradation of *Abies bornmülleriana* (Mattf.) and *Fagus orientalis* (L.) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 55, 63-67.
- Iuvone T., De Filippis D., Esposito G., D'Amico A., Izzo A.A. (2006). The spice sage and its active ingredient rosmarinic acid protect PC12 cells from amyloid-beta peptide induced neurotoxicity. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, Vol. 317, 1143-1149.
- Jachak S.M. (2002). Herbal drugs as antidiabetic: an overview. *CRIPS*, Vol. 3, No. 2, 9-13.
- James O., Akaranta O. (2011). Inhibition of corrosion of zinc in hydrochloric acid solution by red onion skin acetone extract. *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 1, No. 1, 31-37.
- Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K. (2010). Związki fenolowe- charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. *Nauka Przyroda Technologie, Dział: Nauki o Żywności i Żywieniu*, Tom 4, Zeszyt 2.
- Ji G., Shukla S., Dwivedi P., Sundaram S., Prakash R. (2011). Inhibitive Effect of Argemone mexicana Plant Extract on Acid Corrosion of Mild Steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, No. 21, 11954-11959.
- Jiménez-Aliaga K., Bermejo-Bess P., Benedí J., Martín-Aragón S. (2011). Quercetin and rutin exhibit anti-amyloidogenic and fibril-diasgregating effects in vitro and potent antioxidant activity in APP^{swe} cells. *Life Sciences*, Vol. 89, 25-26, 939-945.
- Jin F., Wu Q., Lu Y.F., Gong Q.H., Shi J.S. (2008). Neuroprotective effect of resveratrol on 6-OHDA-induced Parkinson's disease in rats. *European Journal of Pharmacology*, Vol. 600, No. 1-3, 78-82.
- Jung E.H., Kim S.R., Hwang I.K., Ha T.Y. (2007). Hypoglycemic effects of a phenolic acid fraction of rice bran and ferulic acid in C57BL/KsJ-db/db mice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 55, 9800-9804.
- Kakkar S., Bais S. (2014). A Review on Protocatechuic Acid and Its Pharmacological Potential. *Hindawi Publishing Corporation ISRN Pharmacology*.
- Kalinowska M., Mazur L., Piekut J., Rzączyńska Z., Laderiere B., Lewandowski W. (2013). Synthesis, crystal structure, spectroscopic properties, and antimicrobial studies of a zinc(II) complex of p-coumaric acid. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 66, 334-344.
- Kalinowska M., Piekut J., Bruss A., Follet C., Sienkiewicz-Gromiuk J., Świsłocka R., Rzączyńska Z., Lewandowski W. (2014). Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹H, ¹³C NMR, UV/VIS), thermogravimetric and antimicrobial studies of Ca(II), Mn(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of ferulic acid. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 122, 631-638.
- Karmać M., Kosińska A., Pegg B.R. (2006). Content of gallic acid in selected plant extracts. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, Vol. 15/56, No. 1, 55-58.
- Keny S.J., Kumbhar A.G., Thinaharan C., Venkateswaran G. (2008). Gallic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in chemical decontamination formulation. *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 2, 411-419.
- Kesavulu M.M., Giri R., Kameswara R.B., Apparao C. (2000). Lipid peroxidation and antioxidant enzyme levels in type 2 diabetics with microvascular complications. *Diabetes & Metabolism*, Vol. 26, No. 5, 387-392.
- Kimura-Kuroda J., Komuta Y., Kuroda Y., Hayashi M., Kawano H. (2012). Nicotine-like effects of the neonicotinoid insecticides acetamiprid and imidacloprid on cerebellar neurons from neonatal rats. *PLoS One*, Vol. 7, No. 2, 1-11.
- Kliskic M., Radosevi J., Gudic S. (1997). Pyridine and its derivatives as inhibitors of aluminium corrosion in chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 27, No. 6, 947-952.
- Kozowska A., Dittfeld A., Puzoń-Brończyk A., Nowak J. (2013). Polifenole w profilaktyce chorób cywilizacyjnych. *Postępy Fitoterapii*, No. 4, 263-266.
- Koureas M., Tsakalof A., Tsatsakis A., Hadjichritodoulou C. (2012). Systematic review of biomonitoring studies to determine the association between exposure to organophosphorus and pyrethroid insecticides and human health outcomes. *Toxicology Letters*, Vol. 201, 155-168.
- Kowluru R.A., Kanwar M. (2007). Effects of curcumin on retinal oxidative stress and inflammation in diabetes. *Nutrition & Metabolism*, Vol. 4, 8-15.
- Krcatović E., Rusak G., Bezić N., Krajčić M. (2008). Inhibition of tobacco mosaic virus infection by quercetin and vitexin. *Acta Virologica*, Vol. 52, No. 2, 119-124.
- Krzywy I., Krzywy E., Pastuszek-Gabinowska M., Brodkiewicz A. (2010). Ołów - czy jest się czego obawiać? *Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie*, Vol. 56, No. 2, 118-128.
- Larif M., Elmidaoui A., Zarrouk A., Zarrok H., Salghi R., Hammouti B., Oudda H., Bentiss F. (2013). An investigation of carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by an environmentally friendly green inhibitor. *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 39, No. 6, 2663-2677.
- Li L.J., Zhang X.P., Lei J.L., He J.X., Zhang S.T., Pan F.S. (2012). Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragrans* leaves extract on carbon steel. *Corrosion Science*, Vol. 63, 82-90.
- Li S., Zhang Z., Cain A., Wang B., Long M., Taylor J. (2005). Antifungal activity of camptothecin, trifolin, and hyperoside isolated from *Camptotheca acuminata*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 12, No. 1, 32-37.
- Li Y., Ding Y. (2012). Therapeutic potential of myricetin in diabetes mellitus. *Food Science and Human Wellness*, Vol. 1, No. 1, 19-25.
- Li Y., Zhao P., Liang Q., Hou B.R. (2005). Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 5, 1245-1253.

- Liu J., Shen W., Zhao B. (2009). Targeting mitochondrial biogenesis for preventing and treating insulin resistance in diabetes and obesity: Hope from natural mitochondrial nutrients. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 61, 1343-1352.
- Lopez-Lazaro M. (2009). Distribution and Biological Activities of the flavonoid luteolin. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, Vol. 9, 31-59.
- Lorenc-Kukuła K., Jafra S., Oszmiański J., Szopa J. (2005). Ectopic expression of anthocyanin 5-o-glucosyltransferase in potato tuber causes increased resistance to bacteria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53, No. 2, 272-281.
- Majewska M., Czczot H. (2009). Flawonoidy w profilaktyce i terapii. *Farmakologia Polska*, Tom 65, nr 5, 369-377.
- Makarska E., Michalak M. (2005). Aktywność przeciwutleniająca kwasów fenolowych jęczmienia jarego. *Annales UMCS, Sec. E, Nr 60*, 263-269.
- Małolepsza U., Urbanek H. (2000). Flawonoidy roślinne jako związki biochemicznie czynne. *Wiadomości Botaniczne*, Vol. 44(3/4), 27-37.
- Martinez J.A. (2012). Natural Fungicides Obtained from Plants. W: *Fungicides for Plant and Animal Diseases* (D. Dhanasekaran Ed.), 3-28.
- Middleton E., Kandaswami C., Theoharides T.C. (2000) The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacological Reviews*, Vol. 52, No. 4, 673-751.
- Middleton E.J., Drzewiecki G., Krishnarao D. (1981). Quercetin: an inhibitor of antigen-induced human basophil histamine release. *The Journal of Immunology*. Vol. 127, 546-550.
- Mizuno H., Hirano K., Okamoto G. (2006). Effect of anthocyanin composition in grape skin on anthocyanic vacuolar inclusion development and skin coloration. *Vitis - Journal of Grapevine Research*, Vol. 45, No. 4, 173-177.
- Morais S., Dias E., Pereira M.L. (2012). Carbamates: human exposure and health effects. M. Jokanovic (ed.). *The Impact of Pesticides*, WY Academy Press, Cheyenne, 21-38.
- Mróz P., Wilczek K., Żak M., Zielińska-Pisklak M. (2012). Chromatograficzne metody izolacji i identyfikacji fenolokwasów. *Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego*, No. 6, 40-48.
- Muller B., Klager W., Kubitzki G. (1997). Metal chelates of citric acid as corrosion inhibitors for zinc pigment. *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 8, 1481-1485.
- Mustata G.T., Rosca M., Biemel K.M., Reihl O., Smith M.A., Viswanathan A., Strauch C., Du Y., Tang J., Kern T.S., Lederer M.O., Brownlee M., Weiss M.F., Monnier V.M. (2005). Paradoxical effects of green tea (*Camellia sinensis*) and antioxidant vitamins in diabetic rats: improved retinopathy and renal mitochondrial defects but deterioration of collagen matrix glycooxidation and cross-linking. *Diabetes*, Vol. 54, No. 2, 517-26.
- Nascimento M., Santana A.L.B.D., Maranhao C.A., Oliveira L.S., Bieber L. (2013). W: *Phenolic Extractives and Natural Resistance of Wood. Biodegradation* (Eds. R. Champ, F. Rosenkranz), *InTech*, Open access.
- Obot I.B., Ebenso E.E., Obi-Egbedi N.O., Afolabi A.S., Gasem Z.M. (2012). Experimental and theoretical investigations of adsorption characteristics of itraconazole as green corrosion. Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors inhibitor at a mild steel/hydrochloric acid interface. *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 38, No. 8, 1761-1779.
- Oguzie E.E. (2008). Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of Hibiscus sabdariffa extract on mild steel in acidic media. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 26, No. 3, 303-314.
- Oguzie E.E., Iheabunike Z.O., Oguzie K.L., Ogukwe C.E., Chidiebere M.A., Enenebeaku C.K., Akalezi C.O. (2013). Corrosion Inhibiting Effect of Aframomum melegueta Extracts and Adsorption Characteristics of the Active Constituents on Mild Steel in Acidic Media. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 34, No. 4, 516-527.
- Ohmura W., Doi S., Aoyama M., Ohara S. (2000). Antifeedant activity of flavonoids and related compounds against the subterranean termite *Coptotermes formosus* Shiraki. *Journal of Wood Science*, Vol. 46, 149-153.
- Pal D., Verma P. (2013). Flavonoids: A powerful and abundant source of antioxidants. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, Vol. 5, No. 3, 95-98.
- Petel D., Shukla S., Gubta S. (2007). Apigenin and cancer chemoprevention: progress, potential and promise (review). *International Journal of Oncology*, Vol. 30, No. 1, 233-245.
- Petrussa E., Braidot E., Zencani M., Peresson C., Bertolini A., Patui S., Vianello A. (2013). Plant Flavonoids-Biosynthesis, Transport and Involvement in Stress Responses. *International Journal of Molecular Science*, Vol. 14, 14950-14973.
- Pettersen R.C. (1984). The chemical composition of wood. *The Chemistry of Wood. Advances in Chemistry Series*, Vol. 207, 57-126.
- Philips B. J., Coyle C. H., Morrisroe S. N., Chancellor M. B., Yoshimura N. (2009). Induction of apoptosis in human bladder cancer cells by green tea catechins. *Biomedical Research*, Vol. 30, No. 4, 207-215.
- Pietarinen S.P., Willfor S.M., Virkstrom F.A., Holmbom B.R. (2006). Aspen knots, a rich source of flavonoids. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Vol. 26, 245-258.
- Pizzo B, Pometti C.L, Charpentier J, Boizot P, Saidman N.B.O. (2011). Relation ships involving several types of extractives of five native argentine wood species of genera Prosopis and Acacia. *Industrial Crops and Products*, Vol. 34, No. 1, 851-859.
- Pozo-Guisado E., Lorenzo-Benayas M.J., Fernández-Salguero P.M. (2004). Resveratrol modulates the phosphoinositide 3-kinase pathway through an estrogen receptor alpha-dependent mechanism: relevance in cell proliferation. *International Journal of Cancer*, Vol. 109, No. 2, 167-173.
- Pozo-Guisado E., Merino J.M., Mulero-Navarro S., Lorenzo-Benayas M.J., Centeno F., Alvarez-Barrientos A., Fernandez-Salguero P.M. (2005). Resveratrol-induced apoptosis in MCF-7 human breast cancer cells involves a caspase-independent mechanism with downregulation of Bcl-2 and NF-kappaB. *International Journal of Cancer*, Vol. 115, No. 1, 74-84.
- Priya S.L., Chitra A., Rajendra S., Anuradha K. (2005). Corrosion behaviour of aluminium in rain water containing garlic extract. *Surface Engineering*, Vol. 21, No. 3, 229-231.
- Qiao Y., Cao J., Xie L., Shi X. (2009). Cell growth inhibition and gene expression regulation by (-)-epigallocatechin-3-gallate in human cervical cancer cells. *Archives of Pharmacol Research*, Vol. 32, No. 9, 1309-1315.
- Qin X.Y., Cheng Y., Yu L.C. (2012). Potential protection of green tea polyphenols against intracellular amyloid beta induced toxicity on primary cultured prefrontal cortical neurons of rats. *Neuroscience Letters*, Vol. 513, No. 2, 170-173.
- Quraishi M.A., Singh A., Singh V.K., Yadav D.Y., Singh A.K. (2010). Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the

- extract of *Murraya koenigii* leaves. *Material Chemistry Physics*, Vol. 122, No. 1, 114-122.
- Radojčić I., Berković K., Kovač S., Vorkapić-Furać J. (2008). Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 5, 1498-1504.
- Ratty A.K., Das N.P. (1988). Effects of flavonoids on nonenzymatic lipid peroxidation: structure-activity relationship. *Biochemical Medicine and Metabolic Biology*, Vol. 39, No. 1, 69-79.
- Reszka E., Wąsowicz W. (2007). Morfolina - Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, Nr 4(54), 166-188.
- Rodríguez M.L., Estrela J.M., Ortega Á.L. (2013). Natural Polyphenols and Apoptosis Induction in Cancer Therapy. *Journal of Carcinogenesis & Mutagenesis*, S6:004, 1-10.
- Royer M., Rodrigues A.M.S., Herbertte G., Beauchêne J., Chevalier M., Hérault B., Thibaut B., Stiena D. (2012). Efficacy of *Bagassa guianensis* Aubl. extract against wood decay and human pathogenic fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 70, 55-59.
- Saldo R.M., Ismail A.A., El Hosary A.A. (1990). Corrosion Inhibition by naturally occurring substances. *British Corrosion Journal*, Vol. 17, No. 3, 131-135.
- Samsonowicz M., Kamińska I., Kalinowska M., Lewandowski W. (2015). Alkali metal salts of rutin – synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-VIS), antioxidant and antimicrobial studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 151, 926-938.
- Schreiner M., Martinez-Abaigar J., Glaab J., Jansen M. (2014). UV-B Induced Secondary Plant Metabolites. Potential benefits for plant and human health. *Optik & Photonik*, Vol. 9/2, 34-37.
- Seelinger G., Merfort I., Wölflé U., Schempp C.M. (2008). Anti-carcinogenic Effects of the Flavonoid Luteolin. *Molecules*, Vol. 13, 2628-2651.
- Sekine N., Ashitani T., Murayama T., Shibutani S., Hattori S., Takahashi K. (2009). Bioactivity of latifolin and its derivatives against termites and fungi. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 57, 5707-5712.
- Setchell K.D.R., Cassidy A. (1999). Dietary Isoflavones: Biological Effects and Relevance to Human Health. *The American Society for Nutritional Sciences*, Vol. 129, No. 3, 758S-767S.
- Shah A.M., Rahim A.A., Hamid S.A., Yahya S. (2013). Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin. *International Journal of Electrochemistry Science*, Vol. 8, No. 2, 2140-2153.
- Shin-Ya K., Kunigami T., Kim J.S., Seto H. (1997). Protective effect of catechin against beta-amyloid toxicity in hippocampal neurons and PC12 cells. *Journal of Neurochemistry*, Vol. 69, 42-52.
- Sińczuk-Walczak H. (2009). Zmiany w układzie nerwowym w następstwie narażenia zawodowego na arsen i związki nieorganiczne arsenu w świetle piśmiennictwa. *Medycyna Pracy*, Vol. 60, No. 6, 519-522.
- Singh B.N., Shankar S., Srivastava R.K. (2011). Green tea catechin, epigallocatechin-3-gallate (EGCG): mechanisms, perspectives and clinical applications. *Biochemical pharmacology*, Vol. 15, No. 82(12), 1807-1821.
- Sirmah P., Dumarçay S., Gérardin P. (2009). Effect Unusual amount of (-)-mesquitol of from the heartwood of *Prosopis juliflora*. *Natural Product Research*, Vol. 23, 183-189.
- Sobczak J., Matyjaszczak E., Szulc M. (2014). Środki ochrony roślin dla uprawy psiankowatych przez użytkowników nieprofesjonalnych. *Zagadnienia Doradztwa Rolniczego*, 3/2014, 93-105.
- Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M. (2008). Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection. *Corrosion Engineering Science and Technology*, Vol. 43, No. 2, 186-191.
- Song C.G., Ryu S.Y., Kim S.Y., Lee Y.J., Choi S.J., Tyu C.M. (2013). Elicitation of Induced Resistance against *Pectobacterium carotovorum* and *Pseudomonas syringae* by Specific Individual Compounds Derived from Native Korean Plant Species. *Molecules*, Vol. 18, 12877-12895.
- Song G., Johannesson B., Hapugoda S., St J. (2004). Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. *Corrosion Science*, Vol. 46, 955-77.
- Souza F.S., Spinelli A. (2009). Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 3, 642-649.
- Stefancka B., Karlic H., Varga B. (2012). Epigenetic mechanism in anticancer actions of bioactive food component - the implications in cancer prevention. *British journal of pharmacology*, Vol. 167, No. 2, 279-97.
- Surgiewicz J. (2003). Zagrożenia metalami ciężkimi w procesach nakładania powłok antykorozyjnych. *Bezpieczeństwo pracy*, Nr 11, 6-9.
- Syofuna A., Banana A.Y., Nakabonge G. (2012). Efficiency of natural wood extractives as wood preservatives against termite attack. *Maderas, Ciencia y Tecnología*, Vol. 14, No. 2, 155-163.
- Tai K.K., Truong D.D. (2010). (-)-Epigallocatechin-3-gallate (EGCG), a green tea polyphenol, reduces dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT)-induced cell death in dopaminergic SHSY-5Y cells. *Neuroscience Letters*, Vol. 482, No. 3, 183-187.
- Tanaka T., Kouda K., Kotani M. (2001). Vegetarian diet ameliorates symptoms of atopic dermatitis through reduction of the number of peripheral eosinophils and of PGE2 synthesis by monocytes. *Journal of physiological anthropology and applied human science*, Vol. 20, 353-361.
- Taylor A.M., Gartner B.L., Morrell J.J. (2006). Effects of Heartwood Extractive fractions of *Thuja plicata* and *Chamaecyparis nootkatensis* wood degradation by termites or Fungi. *Journal of Wood Science*, Vol. 52, 147-153.
- Toirambe B.B., Ouattara B. (2008). *Morus mesozygia* Stapf. In: Louppe, D., Oteng-Amoako, A. A., Brink, M. (Editors). *Prota 7(1)*. [CDRom]. PROTA, Wageningen, Netherlands.
- Tufekci K.U., Meuwissen R., Genc S., Genc K. (2012). Inflammation in Parkinson's disease. *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*, Vol. 88, 69-132.
- Ushikubo H., Watanabe S., Tanimoto Y. (2012). 3,3',4',5,5'-Pentahydroxyflavone is a potent inhibitor of amyloid β fibril formation. *Neuroscience Letters*, Vol. 513, No. 1, 51-56.
- Vafeiadou K., Vauzou D., Rodriguez-Mateos A., Whiteman M., Williams R., Spencer J. (2008). Glial Metabolism Of Quercetin Reduces Its Neurotoxic Potential. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol. 478, 195-200.
- Vauzour D., Corona G., Spencer J.P.E. (2010). Caffeic acid, tyrosol and p-coumaric acid are potent inhibitors of 5-S-cysteinyldopamine induced neurotoxicity. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol. 501, 106-111.
- Verma M., Sharma S., Prasad R. (2010). Biological alternatives for termite control. *A review International Biodeterioration & Biodegradatio*, Vol. 63, No. 8, 959-972.
- Vessal M., Hemmati M., Vasei M. (2003). Antidiabetic effects of quercetin in streptozocin-induced diabetic rats.

- Comparative Biochemistry and Physiology - Part C: Toxicology & Pharmacology*, Vol. 135, No. 3, 357-364.
- Volpin H., Phillips D.A., Okon Y., Kapulnik Y. (1995). Suppression of an Isoflavonoid Phytoalexin Defense Response in Mycorrhizal Alfalfa Roots. *Plant Physiology*, Vol. 108, No. 4, 1449-1454.
- Vrsalović L., Kliškić M., Gudić S. (2009). Application of Phenolic Acids in the Corrosion Protection of Al-8Mg Alloy in Chloride Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 4, 1568-1582.
- Waltner-Law M.E., Wang X.L., Law B.K., Hall R.K., Nawano M., Granner D.K. (2002). Epigallocatechin gallate, a constituent of green tea, represses hepatic glucose production. *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 277, No. 38, 34933-34940.
- Wang A.H. (2011). Modulation of genetic and epigenetic biomarkers of colorectal cancer in humans by black raspberries: a phase I pilot study. *Clinical Cancer Research*, Vol. 17, No. 3, 598-610.
- Wang H, Joseph J.A. (1999). Structure-activity relationships of quercetin in antagonizing hydrogen peroxide-induced calcium dysregulation in PC12 cells. *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 27(5/6), 683-694.
- Wang S.W., Wang Y.J., Su Y.J., Zhou W.W., Yang S.G., Zhang R, Zhao M, Li Y.N., Zhang Z.P., Zhan D.W., Liu R.T. (2012). Rutin inhibits β -amyloid aggregation and cytotoxicity, attenuates oxidative stress and decreases the production of nitric oxide and proinflammatory cytokines. *Neurotoxicology*, Vol. 33/3, 482-490.
- Wołejko E., Matejczyk M. (2011). Problem korozji biologicznej w budownictwie. *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, Nr 2, 191-195.
- World Rankings Calculations Are Age Adjusted Death Rates Per 100,000 Population. *WHO*, May 2014.
- Wu P.P., Kuo S.C., Huang W.W., Yang J.S., Lai K.C., Chen H.J. (2009). (-)-Epigallocatechin gallate induced apoptosis in human adrenal cancer NCI-H295 cells through caspasedependent and caspase-independent pathway. *Anticancer Research*, Vol. 29, 1435-1442.
- Xiao X., Shi S., Liu L., Wang J. (2011). Quercetin Suppresses Cyclooxygenase-2 Expression and Angiogenesis through Inactivation of P300 Signaling. *PLoS One*, Vol. 6(8).
- Yamauchi R., Sasaki K., Yoshida K. (2009). Identification of epigallocatechin-3-gallate in green tea polyphenols as a potent inducer of p53-dependent apoptosis in the human lung cancer cell line A549. *Toxicology in Vitro*, Vol. 23, No. 5, 834-839.
- Youdim K., Shukitt-Hale B., Joseph J. (2004). Flavonoid and the brain: interactions at the blood-brain barrier and their physiological effects on the central nervous system. *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 37, 1683-1693.
- Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R., Touhami M., Oudda H., Hammouti B., Tourir R., Bentiss F., Al-Deyab S.S. (2013). The Anti-Corrosion Behavior of Lavandula dentata Aqueous 456 Developments in Corrosion Protection Extract on Mild Steel in 1M HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 8, No. 4, 6005-6013.
- Zucker, W.V. (1983). Tannins: Does structure determine function? An ecological perspective. *The American Naturalist*, Vol. 121, 335-365.

APPLICATIONS OF PHENOLIC COMPOUNDS AND THEIR DERIVATIVES IN INDUSTRY AND MEDICINE

Abstract: This article presents a review of literature data about practical application of phenolic compounds, which are widely occurring in plants, in: agriculture, building construction and environmental engineering. Toxic compounds in natural environment can trigger negative health effects. Due to the broad spectrum, phenolic compounds such as phenolic acids and flavonoids can be a substitute of harmful compounds, such as metal-corrosion protectors and microbiologically influenced corrosion protectors and in agriculture, as natural pesticides. Antioxidant, antiproliferate, proapoptotic and antiinflammatory properties of phenolic compounds are the basis for their application in therapy of cancer, neurodegeneration, allergy and inflammation or in diabetes.

Pracę wykonano w Politechnice Białostockiej w ramach realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków NCN (DEC.2014/13/B/NZ7/02352).

ANALIZA PORÓWNAWCZA STOPNI WYKORZYSTANIA NOŚNOŚCI I BEZPIECZEŃSTWA HALI STALOWEJ

Agnieszka JABŁOŃSKA-KRYSIEWICZ*, Elżbieta SAPIESZKO

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

Streszczenie: Przedstawiono porównanie stopni wykorzystania nośności oraz oceny bezpieczeństwa elementów stalowej hali. Nośność elementów wyznaczono na podstawie norm PN-90/B-03200 i PN-EN 1993-1-1. Analizę przeprowadzono dla przemysłowej hali stalowej z transportem podpartym. Układ nośny hali stanowią jednonawowe ramy, w których słupy połączone są przegubowo z dźwigarem kratowym i sztywno z fundamentem. Ekstremalne wartości sił w głównych elementach konstrukcji (dźwigar kratowy, belka podsuwnicowa, słupy) wyznaczono w programie Autodesk Robot Structural Professional 2012. W celu miarodajnego porównania wyników analizy statyczno-wytrzymałościowej wprowadzono stopnie wykorzystania nośności elementów zwymiarowanej zgodnie z normami PN-B i PN-EN. Zastosowano regresję liniową do oceny trendu i rozrzutu wyników oraz wyznaczono współczynnik korelacji.

Słowa kluczowe: stal, hala, konstrukcja, wymiarowanie, stopnie wykorzystania nośności.

1. Wprowadzenie

Na prawidłowe zaprojektowanie konstrukcji obiektu budowlanego składa się szereg czynników takich jak: opracowanie założeń techniczno-materiałowych, właściwy dobór schematu statycznego konstrukcji, określenie wartości obciążeń oraz ich kombinacji, wyznaczenie sił wewnętrznych, przemieszczeń i odkształceń oraz wymiarowanie elementów oraz połączeń. Procedura projektowa powinna być oparta na wiedzy inżynierskiej i zasadach zawartych w przepisach prawa budowlanego, normach i literaturze technicznej.

Od kilku lat normy nie są obowiązkowe do stosowania zgodnie z ustawą o normalizacji. Według wymagań technicznych warunki bezpieczeństwa konstrukcji uznaje się za spełnione, jeżeli konstrukcja odpowiada Polskim Normom dotyczącym projektowania i obliczania konstrukcji (Rawska-Skotniczy, 2013). W tej sytuacji projektant opierając się na zasadach w nich zawartych jest w stanie udowodnić, że właściwie zaprojektował obiekt budowlany. W sytuacji współistnienia na rynku norm PN-B, wycofanych z oficjalnego spisu norm, oraz norm europejskich PN-EN, implementowanych na rynek polski, uznawanych za bardziej nowoczesne, powstaje pytanie, jaka jest różnica w poziomie bezpieczeństwa konstrukcji i czy istnieje wzajemna korelacja współczynników wykorzystania nośności.

W obu przypadkach projektowania konstrukcji stalowych według normy PN-90/B-03200 *Konstrukcje stalowe. Obliczenia statyczne i projektowanie* i Eurokodu 3 *Projektowanie konstrukcji stalowych* podstawą

wymiarowania elementów pozostaje niezmiennie metoda stanów granicznych. Pierwszą zauważalną różnicą formalną jest zmiana objętości norm. Na Eurokod 3 składa się 20 norm liczących po kilkadziesiąt stron. Do najważniejszych zmian o charakterze merytorycznym należy zaliczyć zmianę sposobu wyznaczania efektów oddziaływań na konstrukcję oraz określania nośności konstrukcji. W Eurokodzie 0 *Podstawy projektowania* oraz w Eurokodzie 1 *Oddziaływania na konstrukcję* wprowadzono zwiększone wartości współczynników obciążenia, natomiast w przypadku obliczania nośności w Eurokodzie 3 zmniejszono wartość współczynnika materiałowego. Zmiany te w sposób istotny wpływają na wyniki analizy statyczno-wytrzymałościowej konstrukcji stalowych.

Celem niniejszej pracy jest porównanie stopni wykorzystania nośności elementów stalowej hali przemysłowej wyznaczonych na podstawie norm PN-90/B-03200 *Konstrukcje stalowe. Obliczenia statyczne i projektowanie* i PN-EN 1993-1-1:2006 *Projektowanie konstrukcji stalowych - Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków* oraz oszacowanie zmian oceny bezpieczeństwa.

2. Przedmiot analizy

Przedmiotem analizy jest przemysłowa hala stalowa z transportem podpartym o wysokości 11,20 m, rozpiętości 22 m i długości 45 m. Podczas projektowania hali wykorzystano prace Biegusa (2003) oraz

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

Kucharczuka i Labochy (2012). Układ nośny hali stanowią jednonawowe ramy, w których słupy połączone są przegubowo z dźwigarem kratowym i sztywno z fundamentem (rys. 1). Hala składa się z 8 układów głównych rozstawionych co 6 m. W skrajnych polach ściany szczytowe odsunięte zostały od ram nośnych na odległość 1,25 m.

Zastosowano dźwigary kratowe dwutrapezowe o wysokości w kalenicy 2 m i wysokości podporowej 1,2 m o skratowaniu typu N. Konstrukcję dachu i pokrycia stanowią dwie warstwy papy termozgrzewalnej, wełna mineralna twarda o grubości 15 cm, paroizolacja oraz blacha trapezowa T55 o grubości 1,25 mm. Płatwie przyjęto z dwuteowników walcowanych IPE100 w rozstawie 2,75 m (w każdym węźle kratownicy). Słupy zaprojektowano jako pełnościenne dwustopniowe z częścią podsuwnicową z dwuteownika IPE500 i częścią nadsuwnicową z dwuteownika IPE400. Belkę podsuwnicową oparto na wsporniku wykonanym z IPE360 długości 0,9 m. Transport wewnętrzny stanowi suwnica jednohakowa o udźwigu 12,5 t i rozpiętości mostu suwnicowego 20 m. Belki podsuwnicowe zaprojektowano jako wolnopodparte jednoprzęsłowe, składające się z dwuteownika HEA450 i tężnika hamownego wykonanego z ceownika UPN160 i blachy bl.460×6. Ściany stanowią płyty warstwowe firmy Ruukki typu Metalplast Isotherm Plus z rdzeniem styropianowym o grubości 10 cm. Wszystkie elementy nośne zaprojektowano ze stali S235JR.

Obciążenia charakterystyczne hali wyznaczono na podstawie aktualnie obowiązujących norm polskich. Kombinacje obciążeń ustalono według wymagań normy polskiej PN-B oraz Eurokodów PN-EN. Do analizy przyjęto układ płaski, przedstawiony na rysunku 1. Ekstremalne wartości sił w głównych elementach

konstrukcji (dźwigar kratowy, belka podsuwnicowa, słup) wyznaczono w programie Autodesk Robot Structural Professional 2012. Zastosowano analizę I rzędu bez uwzględniania imperfekcji. Wszystkie elementy konstrukcji hali zostały tak dobrane, aby spełniały warunki SGN i SGU dla obu norm.

3. Analiza porównawcza

W celu miarodajnego porównania wyników analizy statyczno-wytrzymałościowej wprowadzono stopnie wykorzystania nośności elementów hali zdefiniowane jako:

– dla obliczeń według polskich norm PN-B

$$\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)} = \frac{S_{PN-B}}{R_{PN-B}} \quad (1)$$

gdzie: $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ jest stopniem wykorzystania nośności

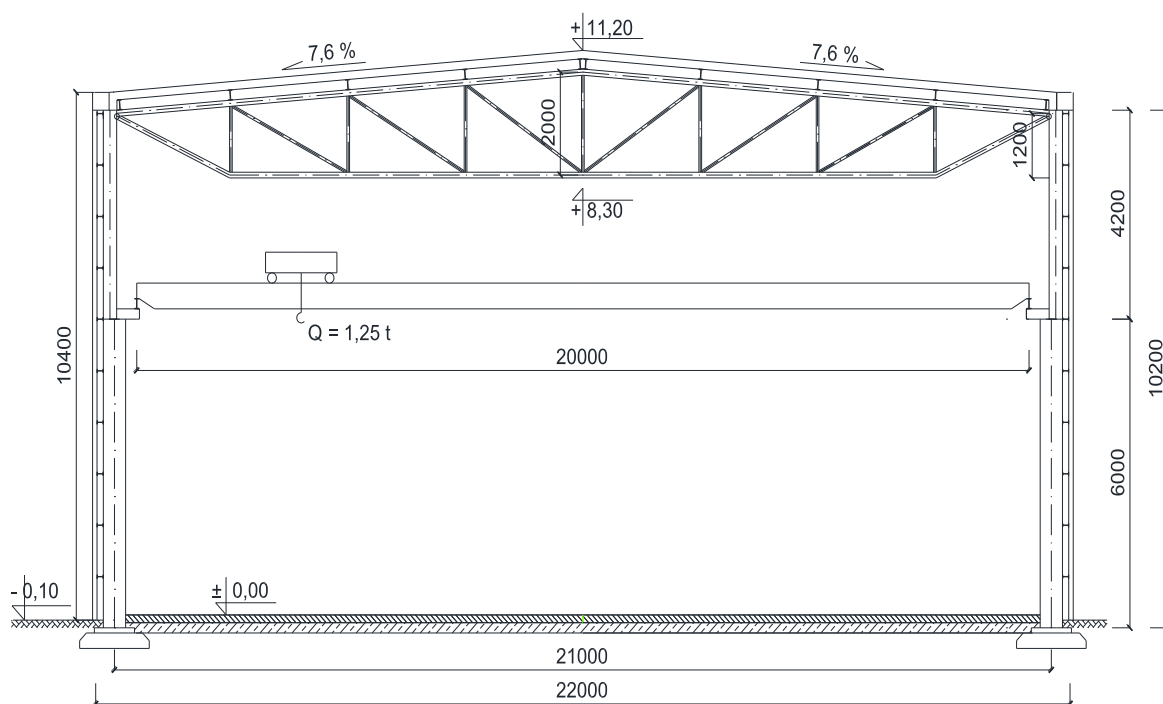
elementu obliczonego według normy PN-90/B-03200, S_{PN-B} jest największą siłą wewnętrzną działającą na dany element, a R_{PN-B} nośnością obliczeniową danego elementu.

– dla obliczeń według Eurokodu PN-EN

$$\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)} = \frac{S_{PN-EN}}{R_{PN-EN}} \quad (2)$$

gdzie: $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ jest stopniem wykorzystania nośności

elementu obliczonego według normy PN-EN 1993-1-1, S_{PN-EN} jest największą siłą wewnętrzną działającą na dany element, a R_{PN-EN} nośnością obliczeniową danego elementu.



Rys. 1. Przekrój poprzeczny hali

Z uwagi na technologiczne uwarunkowanie doboru przekrojów poszczególnych elementów konstrukcji oraz nieliniowy sposób wyznaczania ich stopni wykorzystania nośności parametry $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ i $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ mają charakter losowy o pewnym rozrzucie. Tworzą one chmurę punktów, dla których może być zastosowana regresja liniowa do oceny trendu i rozrzutu wyników w następującej postaci:

$$\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)} = a\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)} + b \quad (3)$$

gdzie: a jest współczynnikiem kierunkowym prostej, a b współczynnikiem przesunięcia prostej regresji.

Jako miarę rozrzutu wyników przyjęto współczynnik korelacji R . Należy zaznaczyć, że dla analizowanej konstrukcji wartości współczynników $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ i $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ są mniejsze od 1.

4. Wyniki analizy porównawczej

W tabelach 1, 2 i 3 przedstawiono zestawienia uzyskanych wartości współczynników wykorzystania nośności $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ i $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ podanych w procentach dla głównych elementów konstrukcyjnych hali: belki podsuwnicowej, dwustopniowego słupa ze wspornikiem oraz dźwigara kratowego. Wartości współczynników dla belki podsuwnicowej podano dla przekrojów w punktach charakterystycznych dla odpowiednich obciążeń wymaganych przez normy PN-90/B-03200, PN-EN 1993-1-1 i PN-EN 1993-1-6 *Projektowanie konstrukcji stalowych - Część 1-6: Wytrzymałość i stateczność konstrukcji powłokowych*. Dla słupa wartości współczynników obliczono dla części nadsuwnicowej, podsuwnicowej oraz wspornika dla maksymalnych wartości sił wewnętrznych, uzyskanych dla niekorzystnej kombinacji obciążeń.

Tab. 1. Zestawienie wartości współczynników wykorzystania nośności elementu dla belki podsuwnicowej

Element	$\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$	$\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$
Pas górny (przekrój złożony) – zginanie z siłą podłużną	74%	56%
Pas dolny (przekrój złożony) – zginanie	58%	47%
Tężnik hamowny – zginanie	20%	22%
Przekrój złożony – ścinanie względem osi y ceownika	21 %	13%
Przekrój złożony – ścinanie względem osi z ceownika	-	1,4%
Ceownik – ścinanie	-	1,2%
Ceownik – zginanie	17%	12%

Tab. 2. Zestawienie wartości współczynników wykorzystania nośności dla elementów składowych słupa

Element		$\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$	$\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$
Część nadsuwnicowa	ściskanie ze zginaniem	33%	89%
	ściskanie	33%	19%
	ściananie	5%	2%
	zginanie	30%	39%
Część podsuwnicowa	ściskanie ze zginaniem	16%	36%, 43%
	ściskanie	22%	11%
	ściananie	2%	2%
	zginanie	12%	22%
Wspornik	ściskanie ze zginaniem	63%	46%, 76%
	ściskanie	2%	2%
	ściananie	60%	75%
	zginanie	64%	62%

Tab. 3. Zestawienie wartości współczynników wykorzystania nośności dla elementów dźwigara kratowego

Element	$\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$	$\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$
Pas górny – ściskanie	66%	85%
Pas dolny – rozciąganie ze zginaniem	60%	75%
Słupki (2 szt.) – ściskanie	60%	70%
Krzyżulce (2 szt.) – rozciąganie	69%	86%
Słupki (2 szt.) – ściskanie	35%	41%
Krzyżulce (2 szt.) – rozciąganie	26%	33%
Słupki (2 szt.) – ściskanie	17%	19%
Krzyżulce (2 szt.) – ściskanie	57%	63%
Słupki – rozciąganie	12%	16%

Na podstawie analizy wyników obliczeń można stwierdzić, że stopnie wykorzystania nośności elementu obliczone według Eurokodów są znacznie większe w porównaniu ze stopniami wykorzystania nośności uzyskanymi z wymiarowania według norm PN-B dla części składowych słupa poddanych ściskaniu ze zginaniem. Wartość $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ wzrasta do wartości 2,7 $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ w przypadku części podsuwnicowej i nadsuwnicowej. Dla elementów dźwigara kratowego poddanych rozciąganiu lub ściskaniu różnice w wartościach współczynników wykorzystania nośności są stosunkowo mniejsze i wynoszą do 27% zwiększenia w przypadku projektowania według Eurokodów. W przypadku belki podsuwnicowej występuje sytuacja odwrotna, ponieważ wartości $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ są mniejsze od wartości $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ o 23% w przypadku sprawdzania

warunku zginania pasa dolnego, a 61% przy sprawdzaniu nośności pasa górnego. Wyjątek stanowi współczynnik wykorzystania nośności określony dla tężnika hamownego poddanego zginaniu, dla którego $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-EN}\right)}$ jest większy od $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$.

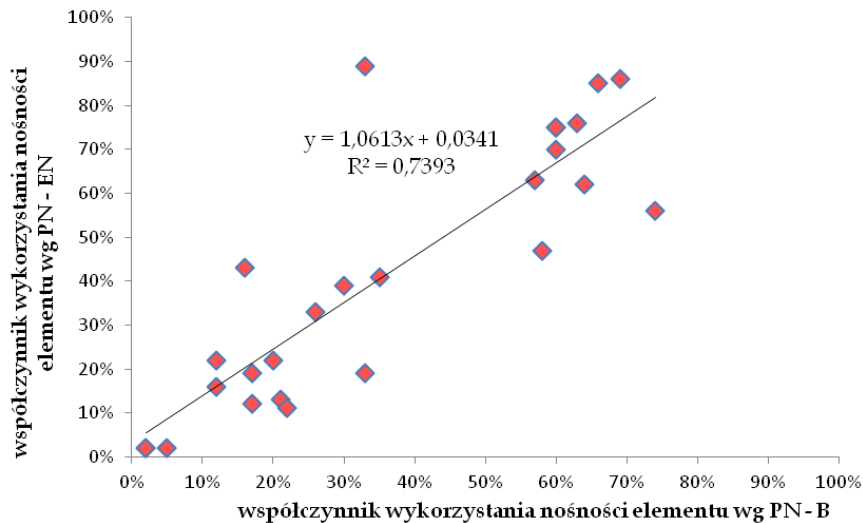
Na rysunku 2 przedstawiono wyniki obliczeń stopnia wykorzystania nośności według wzoru 1 (oś X) i wzoru 2 (oś Y) wraz z równaniem prostej regresji (wzór 3) i określonym współczynnikiem korelacji dla wszystkich analizowanych elementów konstrukcji, zaś na rysunku 3, te same wielkości zestawiono tylko dla prętów dźwigara kratowego.

Analizując wyniki współczynników nośności elementów oraz wykresy prostych regresji można zauważyć, że wymiarowanie według norm PN-B i PN-EN jest ze sobą skorelowane. Jest to skutek przyjęcia za podstawę obliczeń tej samej metody stanów granicznych. Otrzymana wartość $R^2 = 0,9854$ dla elementów kratownicy świadczy o bardzo silnym związku korelacyjnym obu sposobów wymiarowania według

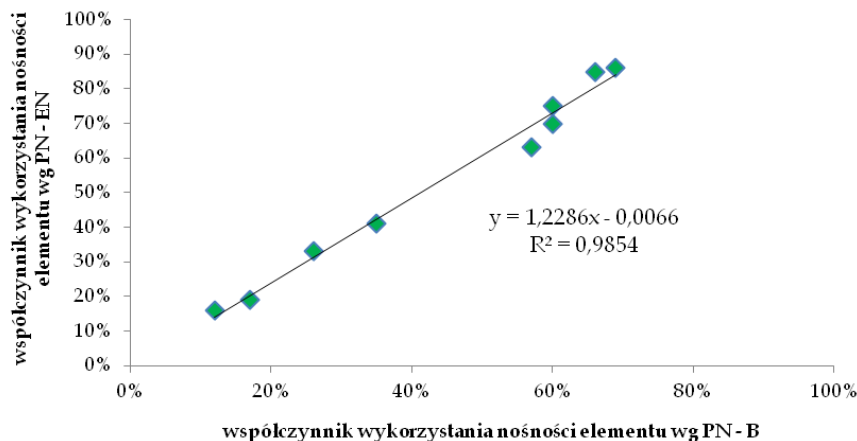
polskich norm PN-B i obowiązujących Eurokodów PN-EN. W przypadku rozpatrywania wyników otrzymanych dla wszystkich wymiarowanych elementów konstrukcji hali należy stwierdzić, że związek korelacyjny współczynników $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ i $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ jest już tylko silny ($R^2 = 0,7393$).

Teoretycznie współczynnik b prostej regresji powinien dążyć do zera, ponieważ w przypadku konstrukcji nieobciążonej współczynniki wykorzystania nośności przyjmują wartość równą 0. Analizując znormalizowaną przestrzeń $\left(\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}, \eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}\right)$ można stwierdzić,

że współczynnik b jest składnikiem poprawkowym parametru a . Wielkość $100(a - 1)$ można traktować jako miarę zmiany stopnia wykorzystania nośności elementu obliczonego według PN-B przy przejściu na obliczenia według PN-EN. Paczkowski i Pełka-Sawenko (2010) wykazali, że zwiększenie wartości współczynników przy wymiarowaniu wybranych elementów hali (płatwie



Rys. 2. Stopnie wykorzystania nośności elementów wraz z równaniem prostej regresji i współczynnikiem korelacji – wszystkie analizowane elementy



Rys. 3. Stopnie wykorzystania nośności elementów wraz z równaniem prostej regresji i współczynnikiem korelacji – pręty dźwigara kratowego

kratowe, słupy oraz stężenia) według Eurokodu osiąga wartość średnią 1,6% w porównaniu do współczynników uzyskanych według norm PN-B. Podobne proporcje zmian uzyskał Kowalski i Nowicki (2007). Przeprowadzona powyżej analiza potwierdza zwiększenie wartości $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)}$ w porównaniu do $\eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$ dla słupów, belek oraz elementów dźwigara kratowego. Jednak otrzymana różnica wyniosła średnio 6%. Jest to prawdopodobnie spowodowane przyjęciem do obliczeń wydzielonego układu płaskiego, podczas gdy w pracy Paczkowskiego i Pełki-Sawenka (2010) analizowano układ przestrzenny hali.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone obliczenia współczynników wykorzystania nośności według norm polskich PN-B i norm europejskich PN-EN, implementowanych na rynek polski, były podstawą do oceny bezpieczeństwa konstrukcji. W większości przypadków wystąpił wzrost wartości współczynników uzyskanych dla wybranych elementów przy wymiarowaniu według Eurokodów, a więc $\eta_{\left(\frac{PN-EN}{PN-EN}\right)} > \eta_{\left(\frac{PN-B}{PN-B}\right)}$. Wyjątek stanowi belka podsuwnicowa, dla której otrzymano odwrotną zależność pomiędzy współczynnikami wykorzystania nośności elementu.

Uzyskane wartości parametrów regresji pozwalają na ocenę trendów występujących w przypadku obliczeń stopnia wykorzystania nośności według norm PN-B i PN-EN. Na ich podstawie zauważono, że wymiarowanie elementów wyizolowanego układu płaskiego hali powoduje wzrost wartości średniej różnicy współczynników do 6% w porównaniu do wymiarowania przestrzennego układu hali, dla której uzyskano wartość różnicy równą 1,6%. Można zatem stwierdzić, że projektowanie według norm europejskich Eurokodów jest na ogół bezpieczniejsze niż według norm polskich. Należy jednak mieć świadomość, że zaprojektowana konstrukcja zgodnie z zasadami PN-EN najprawdopodobniej będzie cięższa od tej, która spełniałaby wymagania SGN według normy PN-B, z powodu konieczności przyjęcia kształtowników o wyższych parametrach wytrzymałościowych. Konsekwencją wzrostu

ciężaru konstrukcji jest wzrost kosztu obiektu, który to wpływa na decyzje potencjalnych inwestorów.

Literatura

- Biegus A. (2003). *Stalowe budynki halowe*. Arkady, Warszawa.
- Kowalski D., Nowicki M. (2007). Ocena wskaźnika wykorzystania nośności wybranych elementów stalowej wiaty według PN-90/B-03200 i PN-EN 1993-1-1. *Inżynieria i Budownictwo*, 11/2007, 573-575.
- Kucharczuk W., Labocha S. (2012). Hale o konstrukcji stalowej. Poradnik Projektanta. *Polskie Wydawnictwo Techniczne*, Rzeszów.
- Paczkowski W., Pełka-Sawenka A. (2010). Porównanie wskaźników nośności elementów konstrukcji przykładowej hali stalowej według PN-90/B-03200 oraz PN-EN 1993-1-1. *Inżynieria i Budownictwo*, 1/2010, 27-29.
- Rawska-Skotniczy A. (2013). Obciążenia budynków i konstrukcji budowlanych według Eurokodów. *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa.

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF CARRYING CAPACITY FOR CONSTRUCTION ELEMENTS OF STEEL HALL ACCORDING TO PN-90/B-03200 AND PN-EN 1993-1-1

Abstract: The aim of this paper was to compare rates of utilization of capacity of steel structure elements calculated according to the Polish Standard PN-90/B-03200 and Eurocodes PN-EN 1993-1-1. The elements of steel hall were calculated with the procedures ULS and SLS and the rates of utilization of capacity of them were placed in tabular. Based on this calculation the regression curves for all of analysed elements and only for truss were done. It was proved that the rates of utilization of capacity calculated according to Eurocode 3 increased in compare to the rates calculated according to Polish Standard. This increasing was caused by changes in values of partial safety factors of actions in EC0 and EC1. That can lead to more safety designing of steel structure but more expensive too.

Artykuł opracowano w Politechnice Białostockiej w ramach realizacji pracy statutowej S/WBiŚ/2/2012.

METODA MONGE'A W MODELOWANIU HIPERBOLOIDY OBROTOWEJ JAKO STRUKTURY NOŚNEJ

Edwin KOŹNIEWSKI*, Marcin ORŁOWSKI

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

Streszczenie: Na podstawie parametrów istniejącej budowli przedstawiono opis geometryczny dwu powierzchni obrotowych hiperboloidy jednopowłokowej i torusa pod kątem konstrukcji trójwymiarowego modelu wirtualnego. Przy tworzeniu modelu wykorzystano metodę rzutów Monge'a, aksonometrię ukośną oraz powinowactwo osiowe.

Słowa kluczowe: hiperboloida jednopowłokowa, torus, metoda Monge'a, aksonometria ukośna, wieża ciśnień.

1. Wprowadzenie

Współczesne metody projektowania geometrii obiektów budowlanych prowadzą często od pomysłu przez konstrukcję modelu trójwymiarowego, którego dalsze kształtowanie w nowoczesnej technologii BIM (*Building Information Modelling*) jest wirtualne, bądź w wersji klasycznej prowadzi przez takie etapy, jak analizy wytrzymałościowe, dobór materiałów, wymiarowanie, wykonanie rzutów ortogonalnych, wydruki i technologia wykonania. Niezależnie od przyjętych technik projektowania i technologii produkcji budowlanej, projektant i wykonawca powinni jednak znać teoretyczne podstawy geometrii obiektów geometrycznych i komputerowe implementacje funkcji ich tworzenia. Tworzenie struktury geometrycznej obiektu przebiega na zmianę poprzez konstrukcje geometryczne płaskie (2D), jak i trójwymiarowe (3D) (Kozniewski i Orłowski, 2011). Na przykładzie hiperboloidy obrotowej taką konstrukcję, także w kontekście praktycznej ilustracji tworzenia modelu obiektu budowlanego, autorzy prezentują w niniejszej pracy. Narracja prezentowanego tematu zastała pomyślana, jako okazja do omówienia podstawowych właściwości geometrycznych hiperboloidy obrotowej z wykorzystaniem powinowactwa osiowego.

2. Przykłady istniejących w świecie obiektów o hiperboloidalnej strukturze nośnej

Hiperboloida obrotowa, nieprzerwanie od wielu lat stanowi inspirację dla architektów do wykorzystania jej jako struktury nośnej budowli. Wśród znanych obiektów, gdzie w konstrukcji wykorzystano interesujące właściwości hiperboloidy obrotowej można odnaleźć przede wszystkim: chłodnie kominowe, wieże ciśnień,

wieże widokowe czy świątynie. Wśród nich znajdujemy obiekty takie, jak: najstarsza w świecie wieża ciśnień o konstrukcji nośnej w kształcie jednopowłokowej hiperboloidy obrotowej z roku 1896, zaprojektowana przez Vladimira Shukhova i zbudowana w Niżnym Nowogrodzie w Rosji (Pottmann i in., 2007); zaprojektowana przez Takeo Naka i Koichi Ito wieża portowa w Kobe, w Japonii (Pottmann i in., 2007); Katedra Matki Bożej z Aparecidy w Brasilii, którą zaprojektował Oscar Niemeyer we współpracy z Gordonem Bunshaftem, konsekrowana w roku 1970 (Cruwys i Riffenburgh, 1999); wieża ciśnień w Ciechanowie zaprojektowana przez Jerzego Michała Bogusławskiego w 1972 roku (Bogusławski i in., 1976; Korzybski, 2000); Aspire Tower według projektu Hadi Simana zbudowana w latach 2005-2007 jako symbol Igrzysk Azjatyckich w 2006 roku w Doha, w Katarze (Pottmann i in., 2007) czy wreszcie wieża widokowa „Kaszubskie Oko” zbudowana w Gniewinie w roku 2006, gdzie geometryczne elementy hiperboloidy są stężeniami (odciągami linowymi) konstrukcji (www.kaszubybezbarier.pl).

3. Model 3D geometrycznej konstrukcji wieży ciśnień w Ciechanowie

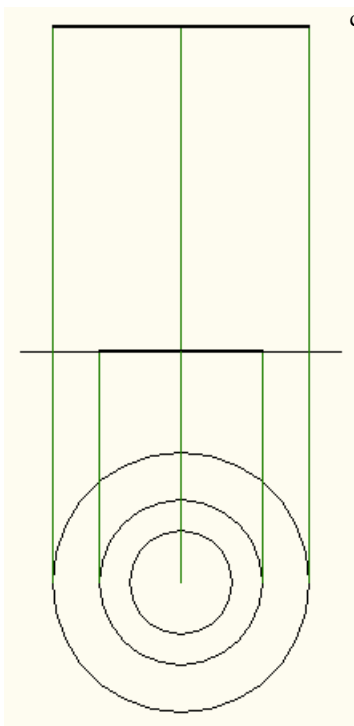
Kanwą do omówienia technologii projektowania geometrii kształtu, wprowadzenia ważnych pojęć i obiektów geometrycznych, mogą być istniejące obiekty budowlane. W niniejszej pracy, do geometrycznego opisu powierzchni i brył obrotowych, posłużyła budowla o konstrukcji stalowej – wieża ciśnień (wieżowy zbiornik wyrównawczy) w Ciechanowie (rys. 1a) zaprojektowana przez warszawskiego architekta Jerzego Michała

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

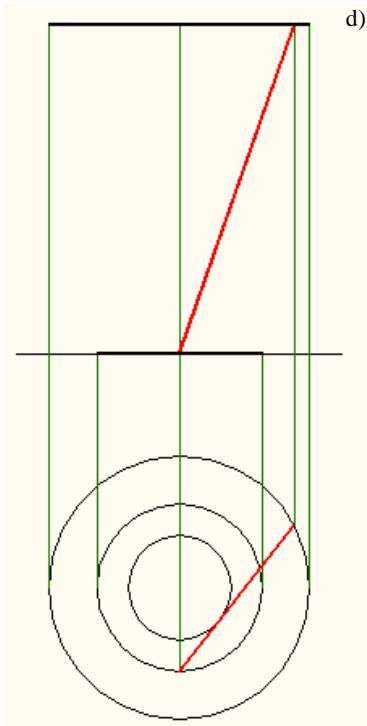
a)



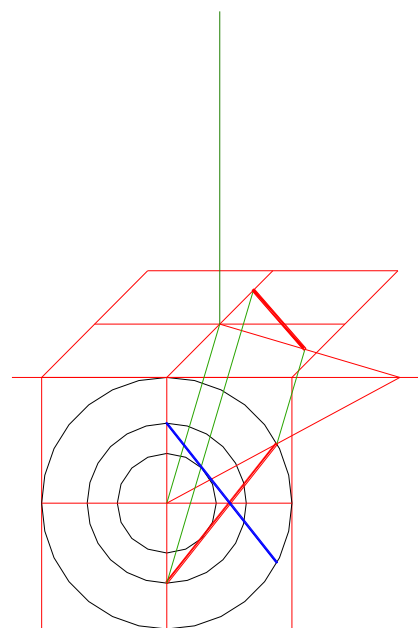
b)



c)



d)



Rys. 1. Konstrukcja hiperboloidy obrotowej: a) wieża ciśnieniowa w Ciechanowie (fot. E. Koźniewski); b) założenia do konstrukcji tworzących hiperboloidy w rzutach prostokątnych; c) idea konstrukcji tworzących hiperboloidy; d) zastosowanie powinowactwa do wyznaczenia końców tworzącej (powinowactwo, podobnie jak symetria osiowa, zmienia orientację płaszczyzny; stąd wykorzystanie dwu symetrycznych rzutów poziomych)

Bogusławskiego w 1972 roku przy współudziale konstruktorów: dr. Jerzego Wiblika, Stanisława Gajownicza oraz Bohdana Szczeszeke. Technologię opracował inż. Stanisław Majkowski. Projekt wykonano w Biurze Projektowo-Badawczym Budownictwa „Miastoprojekt Mazowsze” w Warszawie przy współpracy Politechniki Warszawskiej. Budowla otrzymała w 1977 roku nagrodę Ministra Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych (Bogusławski i in., 1976; Korzybski, 2000).

Elementy wieży układają się w podstawie na okręgu o średnicy 11,25 m, średnica górnego pierścienia nośnego ma długość 17,7 m, a wysokość części nośnej (hiperboloidalnej) wynosi 22 m. Okrąg zwężenia ma średnicę około 7 m (w modelu przyjęto 7 m). Zestaw rur nośnych stanowią dwie rodziny, po 32 w każdej; średnica rury nośnej jest równa 20 cm. Zbiornik w kształcie torusa ma wymiary: średnica 17,7 m oraz średnica tuby 6 m. Pojemność planowana torusa powinna wynosić 1560 m³, a przyjmując te dane otrzymuje się objętość 1572 m³. Średnicę pierścienia nośnego w modelu przyjęto 30 cm, średnicę pierścieni wzmacniających przyjęto taką samą jak rur nośnych, a wysokość słupków barierki przyjęto równą 1,2 m; średnicę słupków i barierki – 4 cm (Bogusławski i in., 1976).

3.1. Etapy projektowania modelu na płaszczyźnie i interakcyjny opis parametrów geometrii hiperboloidy obrotowej

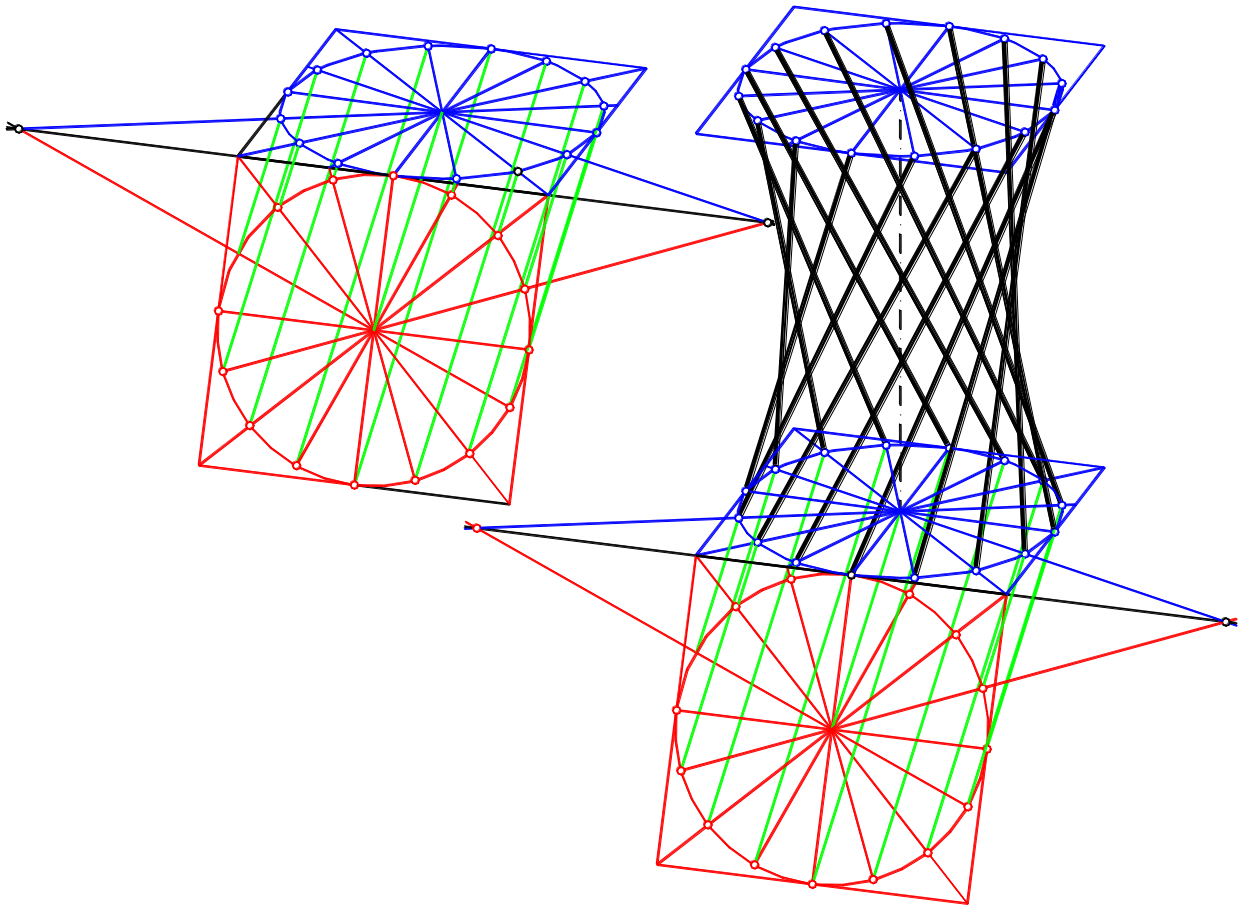
Podstawowymi parametrami fragmentu jednopowłokowej hiperboloidy obrotowej, jednoznacznie ją określającymi, są promienie trzech współosiowych okręgów: okręgu podstawy, okręgu zwężenia, okręgu górnego oraz wysokość hiperboloidy. Warto zauważyć, że elementy te określają jednoznacznie hiperboloidę w całości. Takie elementy przyjmowane są najpierw w układzie rzutni Monge'a (rys. 1b). Wystarczy przyjąć rzuty poziome trzech okręgów i rzuty pionowe dwóch okręgów (rys. 1b). Położenie rzutu pionowego okręgu zwężenia jest wyznaczalne poprzez konstrukcję w rzucie poziomym z dowolnego punktu rzutu okręgu podstawy odcinka prostej stycznej do okręgu zwężenia i odpowiednio jej rzutu pionowego (rys. 1c). Dalsze etapy projektowania modelu wyznacza liczba przyjętych tworzących hiperboloidy (prętów konstrukcji nośnej). W rzeczywistej strukturze budowli jest ich 32. Dla wyjaśnienia struktury przestrzennej modelu na płaszczyźnie (w wizualizacji aksonometrycznej) można posłużyć się przekształceniem – powinowactwem osiowym (materiały.wb.pb.edu.pl). W aspekcie dydaktycznym technologii projektowania, jest to znakomita okazja do wprowadzenia tego pojęcia (rys. 1d). Przekształcenie to używane jest do podziału elipsy na 32 odcinki łuków tej elipsy odpowiadające równomiernemu podziałowi okręgu na 32 łuki jednakowej długości i narysowanie 32 tworzących odcinka hiperboloidy. Autorzy pomijają tu szczegółową

(poniekąd standardową) konstrukcję 2D, którą w tej postaci można znaleźć w materiałach dydaktycznych jednego ze współautorów niniejszej pracy (materiały.wb.pb.edu.pl). Podają jednak dość szczegółowy rysunek, który może być zachętą do odwiedzenia powyższej strony, gdzie można znaleźć wiele konstrukcji zredagowanych w formie „filmów rysunkowych”. Owe sekwencje rysunków ilustrujące zawsze algorytm geometryczny stanowią główny trzon wykładu. Rysunek 2 jest właśnie ukoronowaniem sekwencji konstrukcji eksponujących znaczenie powinowactwa osiowego.

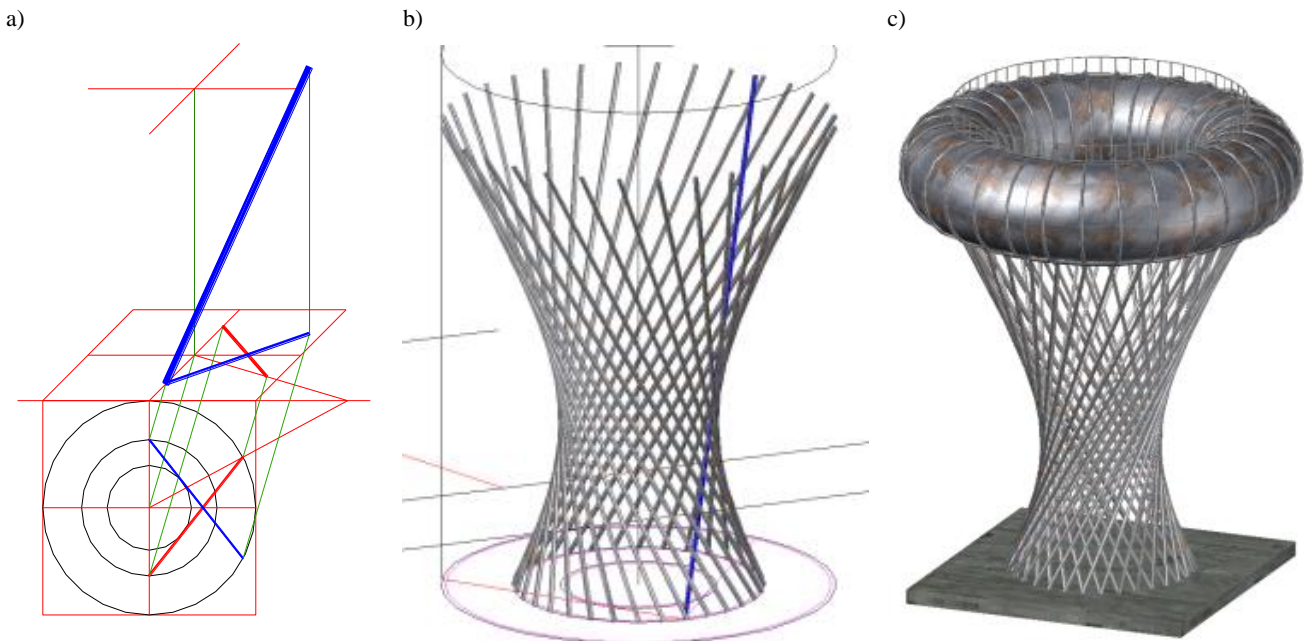
Realizacja zadania obejmuje: wykonanie rysunków 32 (16, 12 lub 8) tworzących jednej rodziny w 2D ołówkiem (lub za pomocą programu AutoCAD) w rzutach Monge'a (rys. 1c). Następnie narysowanie tych tworzących w aksonometrii, na przykład kawalerskiej z wykorzystaniem powinowactwa osiowego (rys. 1d, 2, 3a). W przypadku wykonywania rysunku aksonometrycznego w programie AutoCAD i zamiaru narysowania elipsy warto skorzystać z konstrukcji wyznaczenia tak zwanych kierunków głównych powinowactwa lub metody Ritza konstrukcji osi elipsy na podstawie średnic sprzężonych. Wszystko po to, by móc narysować, zadaną przez średnice sprzężone, elipsę w oparciu o wyznaczone wcześniej jej osie (materiały.wb.pb.edu.pl). Brak możliwości rysowania w programie AutoCAD elipsy w oparciu o średnice sprzężone i pozostałych stożkowych stanowił pewien niedostatek dla użytkowników. Stąd, jeden ze współautorów niniejszego artykułu już w 1994 roku opracował, w interpreterze AutoLISP, polecenia rysujące stożkowe. W szczególności, polecenie rysujące parabolę (łuk paraboli) według wskazanych parametrów: początku i końca, punktu styczności, stycznej i kierunku osi okazało się niezwykle użyteczne do konstruowania diagramów Voronoi dla wielokąta. Z uwagi na zamiar uczynienia przedstawianej propozycji uniwersalną, gdzie wykorzystywane jest powinowactwo osiowe, autorzy nie proponują skorzystania ze wspomnianego polecenia. Zwłaszcza, że w omawianym przykładzie nie tyle chodzi o narysowanie elipsy, co o jej podział na takie części, które odpowiadają równomiernemu podziałowi okręgu na określoną liczbę łuków.

3.2. Etapy projektowania modelu 3D

Tak przygotowany rysunek płaski (rys. 1c) umożliwia konstrukcję, w środowisku oprogramowania AutoCAD, odcinka 3D linii prostej, obrazującego tworzącą kreowanego modelu wycinka hiperboloidy (rys. 1b) za pomocą polecenia LINE/LINIA z użyciem filtrów geometryczno-numerycznych typu 'xy'. Zatem model powstaje bez zbędnego wyprowadzania złożonych wzorów opisujących równania hiperboloidy, jako powierzchni obrotowej. Mając geometryczną tworzącą (rys. 3a → 2D) w 3D (rys. 3b) można skonstruować walec (rurę nośną) o średnicy 20 cm, na przykład



Rys. 2. Powinowactwo w zastosowaniu do podziału elipsy na 32 odcinki łuków tej elipsy odpowiadające równomiernemu podziałowi okręgu na 32 łuki jednakowej długości i narysowanie 32 tworzących odcinka hiperboloidy



Rys. 3. Etapy tworzenia modelu 3D: a) tworząca hiperboloidy w aksonometrii (2D); b) wizualizacja jednej rodziny 32 tworzących modelu 3D oraz jednej tworzącej drugiej rodziny; c) model 3D wieży ciśnieniowej zrealizowany w programie AutoCAD 2013

za pomocą polecenia PRZECIĄgnięcie/SWEEP, a następnie dokonać 32-krotnego powielenia za pomocą polecenia Szyk 3D/3D ARRAY (Pikoń, 2014). W celu otrzymania drugiej rodziny tworzących hiperboloidy jednopowłokowej trzeba skonstruować trzy dodatkowe okręgi uwzględniając przekrój rur nośnych. Zmniejsza się odpowiednio promień okręgu podstawy i okręgu górnego i zwiększa promień okręgu zwężenia o wartość promienia rury nośnej (w przybliżeniu), zaś dokładną wartość można obliczyć lub wyznaczyć konstruując odpowiednią elipsę przekroju rury, uwzględniając kąt nachylenia tworzącej. Dalsze konstrukcje elementów modelu, to tworzenie walca za pomocą polecenia PRZECIĄgnięcie/SWEEP lub WALEC/CYLINDER i torusa za pomocą polecenia PRZECIĄgnięcie/ SWEEP po odpowiednim okręgu lub bezpośrednio za pomocą polecenia TORUS/TORUS. Przy czym, pozornie bardziej złożona konstrukcja za pomocą polecenia PRZECIĄgnięcie/SWEEP jest bardziej naturalna i ściślej związana z elementami budowanej etapami struktury.

4. Podsumowanie

Omówienie własności obiektu geometrycznego w oparciu o istniejące w rzeczywistości struktury budowlane ma w projektowaniu istotne walory dydaktyczne. Obok pretekstu do zastosowania metody Monge'a i wykorzystania powinowactwa osiowego w celu przygotowania płaskiej wizualizacji obiektu (aksonometrii) stwarza w sposób naturalny znakomitą okazję do omówienia wielu zagadnień/poleceń modelowania 3D w programie AutoCAD. W szczególności jest to: rysowanie linii 3D z użyciem filtrów; wielokrotne skorzystanie z polecenia PRZECIĄgnięcie/SWEEP; wielokrotne skorzystanie z polecenia Szyk 3D/3D ARRAY; TORUS/TORUS; RENDER@MATERIAL BROWSER/RENDERUJ@MATERIAŁY (Pikoń, 2014). W przypadku zamiaru wykorzystania modelowania wieży w projektowaniu

wskazane byłoby napisanie nakładki, na przykład w interpreterze AutoLISP, zawierającej funkcję z określoną liczbą parametrów tworzącą model 3D. Poprzez możliwość tworzenia różnych wariantów, nakładka byłaby szczególnie użyteczna w optymalizacji konstrukcji obiektu na etapie projektowania.

Literatura

- Bogusławski J. M., Gajowniczek S., Szczeszek B., Wiblik J. (1976). Zbiornik na wodę w Ciechanowie. *Architektura*, 3/1976.
- Cruwys E., Riffenburgh B. (1999). Najpiękniejsze katedry świata (ang. Cathedras of the World). *Penta*, Warszawa, 176-177.
- Korzybski J. K. (2000). Ciechanowskie pamiątki przeszłości. *Towarzystwo Miłośników Ziemi Ciechanowskiej*, Ciechanów.
- Koźniewski E., Orłowski M. (2011). From 2D Mongean Projection to 3D Model in AutoCAD. *The Journal Biuletyn of Polish Society for Geometry and Engineering Graphics*, Vol. 22, 49-54.
- Pikoń A. (2014). AutoCAD wersja 2013. *Helion*, Gliwice.
- Pottmann H., Asperl A., Hofer M., Kilian A. (2007). *Architectural Geometry*. Bentley Institute Press, Exton.
- http://materialy.wb.pb.edu.pl/edwinkoźniewski/files/2014/04/wyk_05A.pdf, dostęp 4-03-2016.
- <http://www.kaszubybezbarier.pl/Baza-atrakcji/GNIEWINO-Wieza-widokowa-Kaszubskie-Oko>, dostęp 4-03-2016.

THE MONGE METHOD IN MODELLING OF ONE-SHEET HYPERBOLOID AS A SUPPORTING STRUCTURE

Abstract: On the basis of the parameters of the existing building the description of one-sheet hyperboloid and a torus were presented. This description from 3D modelling view point was carried out. During the creation of 3D model the Monge method, axonometry and affinity transformations were used.

OCENA ZASTOSOWANIA SPOIWA Z RECYKLINGU DO BETONÓW DROBNOZIARNISTYCH

Edyta PAWLUCZUK*, Katarzyna KALINOWSKA-WICHROWSKA

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

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości zastosowania materiału odpadowego w postaci spoiwa recyklingowego jako częściowego zamiennika cementu w betonach drobnoziarnistych. Spoiwo to uzyskano w procesie wieloetapowego rozdrabniania próbek laboratoryjnych wykonanych z zaprawy normowej. W zaplanowanym eksperymencie rozpatrywano wpływ trzech czynników na wybrane właściwości fizyczno-mechaniczne betonów. Czynniki te były: wiek spoiwa z recyklingu (1, 2, 3 miesiące), klasa cementu zastosowanego w spoiwie recyklingowym (32,5; 42,5; 52,5) oraz zawartość spoiwa recyklingowego (10, 20, 30% masy cementu). Badanymi wielkościami były: wytrzymałość na ściskanie betonu po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, nasiąkliwość oraz gęstość betonu. Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono, że w przyjętych zakresach zmienności czynników obecność spoiwa z recyklingu spowodowała znaczne pogorszenie parametrów betonu.

Słowa kluczowe: betony drobnoziarniste, spoiwo recyklingowe, właściwości fizyczno-mechaniczne betonów.

1. Wprowadzenie

Beton jest powszechnie stosowanym materiałem budowlanym, używanym od wieków. W związku z możliwościami wykorzystania go właściwie w każdej konstrukcji inżynierskiej, głównym problemem obecnych czasów jest powstawanie gruzu betonowego powstającego jako odpadu po remontach, demontażu i wyburzeniach obiektów budowlanych. Prace nad ponownym wykorzystaniem tych odpadów są prowadzone w USA i w Japonii od początku lat 70. minionego wieku. W krajach tych, w wyniku kataklizmów spowodowanych trzęsieniami ziemi, powstały olbrzymie ilości odpadu budowlanego, który trzeba było zagospodarować na miejscu. Znaczący udział ma tu gruz betonowy, który można zastosować do produkcji nowego betonu podczas rekonstrukcji zniszczonych obiektów. Już 15 lat temu w Japonii roczna ilość produkowanego gruzu betonowego wynosiła 35 milionów ton, a w Polsce 1,2 milionów ton. Wynika z tego, iż na jednego mieszkańca Polski, roczna ilość produkcji gruzu betonowego jest kilkakrotnie mniejsza niż w Japonii (Zajac i Gołębiowska, 2010). Ta różnica spowodowana jest nie tyle małą ilością odpadów betonowych produkowanych w Polsce, co ich pobieżną ewidencją. Poza tym, bezdyskusyjna konieczność ochrony naturalnych zasobów Ziemi, w tym głównie kruszyw oraz wysoka energochłonność procesu produkcji cementu nakładają na państwa potrzebę ponownego wykorzystywania raz użytego betonu. Szacuje się, że przemysł betonowy pochłania około 11 bilionów

ton kruszywa naturalnego w skali światowej (Grodzicka i in., 2002; Jin i Chen, 2015). Odpady budowlane stanowią około 25-30% wszystkich odpadów wytwarzanych w Unii Europejskiej i składają się z wielu materiałów, w tym, gruzu ceglanego, betonu, gipsu, itp., które można poddać procesowi odzysku (Zajac i Gołębiowska, 2014). Według zmienionej dyrektywy ramowej w sprawie odpadów (Dyrektywa 2008/98/EC), minimalny odsetek recyklingu odpadów „innych niż niebezpieczne” (CDW), powinien wynosić co najmniej 70% ich masy do 2020 roku, podczas gdy bieżący kurs średni recyklingu CDW dla UE-27 wynosi tylko 47% (Pacheco-Torgal i in., 2013; Lotfi i in., 2015; Zajac i Gołębiowska, 2014). W związku z globalnym użyciem betonu, stał się on drugim z najczęściej używanych materiałów (po wodzie). Według danych szacunkowych na całym świecie jest produkowanych nawet 25 miliardów ton betonu. Konsekwencją tego jest 510 milionów ton odpadów budowlanych generowanych w Europie, około 325 milionów ton w USA i około 77 milionów ton w Japonii (Ferrari i in., 2014). Przedstawione dane dotyczące ilości wytwarzanego betonu, finalnie – odpadu, skłaniają ku wnioskowi, iż skala problemu związana z wyczerpywaniem naturalnych surowców, wzrostem emisji CO₂ oraz samym zagospodarowaniem gruzu betonowego jest ogromna i należy podjąć wszelkie próby zapobiegania marnotrawstwu cennych materiałów odpadowych.

W literaturze można znaleźć wiele przykładów potwierdzających możliwość wykorzystania tak zwanych

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

grubych kruszyw recyklingowych do produkcji nowych betonów (Behera i in., 2014; Thomas i in. 2013). W opinii wielu badaczy drobne kruszywa recyklingowe istotnie wpływają na pogorszenie właściwości nowego betonu, w związku z czym nie zaleca się ich stosowania. Główną przyczyną takiego stanu jest obecność w ich składzie starej zaprawy cementowej i zanieczyszczeń (Duan i Poon, 2014). Jednak od kilku lat na świecie prowadzone są badania umożliwiające wykorzystanie drobnych frakcji recyklingowych do produkcji kompozytów cementowych. W badaniach tych stosowano różne ilości proszku recyklingowego ($< 63\mu\text{m}$), głównie do produkcji klinkieru, otrzymując obiecujące wyniki długoterminowe i zmniejszając o około 1/3 emisję CO_2 (Gastaldi i in., 2015; Schoon i in., 2015).

Celem podjętych w niniejszym artykule badań jest ustalenie możliwości ponownego wykorzystania spoiwa uzyskanego z recyklingu betonu jako zamiennika cementu w betonach drobnoziarnistych oraz wyznaczenie kierunku dalszych badań. Recepturę betonu drobnoziarnistego opracowano na podstawie składu betonu z proszków reaktywnych (tak zwane BPR), które to cechuje między innymi bardzo wysoka zawartość cementu w granicach $700\text{-}1200\text{ kg/m}^3$ oraz ograniczenie maksymalnego wymiaru ziaren $d \leq 600\mu\text{m}$ (Jasiczak i in., 2008; Aïtcin, 2000; Zdeb i Śliwiński, 2010).

2. Przedmiot i metodyka badań własnych

2.1. Charakterystyka surowców

Cement

Do badań stosowano trzy rodzaje cementów portlandzkich: CEM I 32,5R, CEM I 42,5R oraz CEM I 52,5R odpowiadające wymogom normy PN-EN 197-1 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku. W tabeli 1 przedstawiono średnie wyniki badań cementów wykorzystanych w badaniu.

Tab.1. Średnie wyniki badań cementów

Parametr	CEM I 32,5R	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R
Początek wiązania [min]	182	180	180
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]:			
wczesna	24,1	30,1	34,0
normowa	49,5	54,4	66,4
Zmiana objętości [mm]	0,0	0,0	1,00
Straty prażenia [%]	2,95	3,04	1,05
Pozostałość nierozpuszczalna [%]	1,36	1,28	0,50
Zawartość siarczanów [%]	3,17	3,20	3,36
Zawartość chlorków [%]	0,08	0,08	0,012

Piasek

Do badań zastosowano kruszywo drobne w postaci piasku normowego, który do celów badania został domielony do frakcji $0,50\text{ mm}$, a następnie przesiany przez normowy zestaw sit. Na rysunku 1 przedstawiono rozkład wielkości ziaren domielonego piasku normowego.

Superplastyfikator

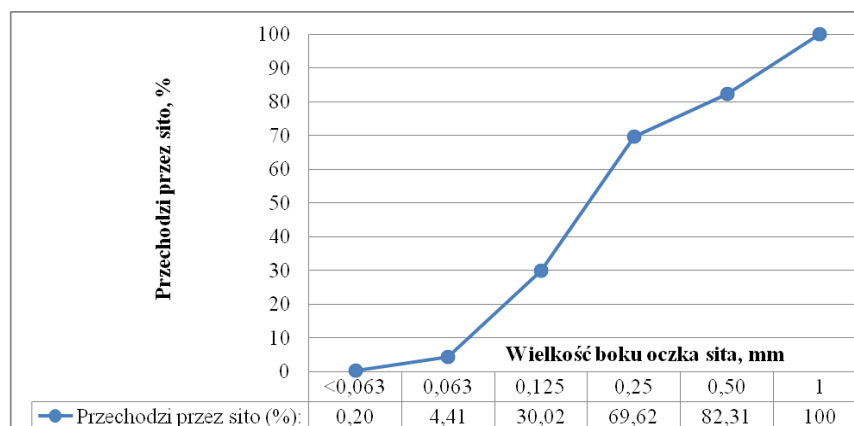
Zastosowano domieszkę CHRYSO Fluid Optima 350 wytwarzaną na bazie modyfikowanych polikarboksylianów znacznie redukującą ilość wody.

Pył krzemionkowy

Zastosowany do badań pył krzemionkowy pochodzi z Huty Łaziska S.A. Jego skład stanowią: SiO_2 – min. 85%, Fe_2O_3 – max. 2,5%, CaO – max. 1,0%, Al_2O_3 – max. 1,5%. Może on również zawierać niewielkie ilości krystalicznego kwarcu ($< 0,5\%$). Podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne pyłu pokazano w tabeli 2.

Tab.2. Podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne pyłu krzemionkowego

Wygląd	bardzo miękki amorficzny
Kolor	szary
Punkt topnienia [$^{\circ}\text{C}$]	1550-1570
Rozpuszczalność [w wodzie]	nierozpuszczalny / trudnorozpuszczalny
Ciężar właściwy [kg/dm^3]	2,2-2,3
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	15-35
Zawartość cząstek powyżej $0,045\text{mm}$ [%]	max. 1,40



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren domielonego piasku normowego

Spoivo recyklingowe

Obecność zanieczyszczeń w „przemysłowym” spoiwie z recyklingu mogłaby zakłócić jednorodność uzyskanych wyników badań. W związku z tym, do eksperymentu przyjęto spoiwo uzyskane w wyniku przetworzenia wykonanych wcześniej próbek laboratoryjnych z zaprawy normowej, przygotowanej według normy PN-EN 196-1 *Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*. Do zaformowania beleczek 40×40×160 mm stosowano trzy rodzaje cementów portlandzkich: CEM I 32,5R, CEM I 42,5R oraz CEM I 52,5R. Po upływie ustalonego czasu (1, 2, 3 miesiące) próbki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Wyniki badania przedstawiono w rozdziale 4.

Następnie wysuszone pozostałości beleczek po badaniu wytrzymałości wstępnie rozkruszono w laboratoryjnej kruszarce szczękowej, a potem domielano w bębnie micro Devala do uzyskania frakcji 0/0,063 mm.

Dla domielonego spoiwa recyklingowego określona została powierzchnia właściwa w aparacie Blaine’a wynosząca odpowiednio dla spoiwa na cemencie:

- CEM I 32,5R – 1,041 m²/g,
- CEM I 42,5R – 1,746 m²/g,
- CEM I 52,5R – 2,145 m²/g.

2.2. Zakres badawczy

Wytrzymałość na ściskanie

Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na 6 losowo wybranych z każdej serii próbkach walcowych o średnicy 3 cm i wysokości 3,5 cm na podstawie normy PN-EN 12390-3 *Badania betonu - Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań*.

Nasiąkliwość

Badanie nasiąkliwości przeprowadzono na 4 losowo wybranych z każdej serii próbkach walcowych o średnicy 3 cm i wysokości 3,5 cm na podstawie normy PN-88/B-06250 *Beton zwykły*.

Gęstość betonu

Badanie gęstości betonu przeprowadzono na 4 losowo wybranych z każdej serii próbkach walcowych o średnicy 3 cm i wysokości 3,5 cm na podstawie normy PN-EN 12390-7 *Badania betonu - Część 7: Gęstość betonu*.

Powierzchnia właściwa spoiwa recyklingowego

Badanie powierzchni właściwej spoiw przeprowadzono aparatem Blaine’a według normy PN-EN 196-6 *Metody badania cementu - Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia*.

3. Eksperyment badawczy

3.1. Plan eksperymentu

W celu ustalenia wpływu obecności spoiwa z recyklingu na wybrane właściwości kompozytów cementowych zaplanowano eksperyment badawczy składający się z 12 serii podstawowych oraz serii dodatkowej (o numerze 13), która stanowiła serię kontrolną pozbawioną spoiwa recyklingowego. W eksperymencie uwzględniono trzy czynniki (X_1 , X_2 i X_3), o trzech poziomach zmienności każdy:

- X_1 – wiek spoiwa recyklingowego: 1, 2 i 3 miesiące,
- X_2 – klasa cementu w spoiwie recyklingowym CEM I: 32,5R; 42,5R i 52,5R,
- X_3 – procentowa zawartość spoiwa recyklingowego: 10%, 20% i 30% masy cementu.

Plan eksperymentu zawierający rzeczywiste i kodowane wartości zmiennych przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Plan eksperymentu badawczego

Seria	Wartości rzeczywiste			Wartości kodowane		
	X_1 [m-c]	X_2 [MPa]	X_3 [%]	x_1 [-]	x_2 [-]	x_3 [-]
1	1	52,5	20	-1	1	0
2	2	42,5	10	0	0	-1
3	3	52,5	10	1	1	-1
4	1	32,5	30	-1	-1	1
5	3	52,5	30	1	1	1
6	2	32,5	20	0	-1	0
7	1	52,5	30	-1	1	1
8	1	32,5	10	-1	-1	-1
9	3	32,5	30	1	-1	1
10	3	32,5	10	1	-1	-1
11	3	42,5	20	1	0	0
12	1	52,5	10	-1	1	-1
13	Seria kontrolna (bez spoiwa z recyklingu)					

3.2. Receptura mieszanki betonowej

Zawartość cementu w serii kontrolnej przyjęto równą 1000 kg/m^3 , jak dla betonów drobnoziarnistych z proszkami reaktywnymi. W celu ustalenia ilości poszczególnych składników betonów drobnoziarnistych wykonano próbne zaroby modyfikując współczynnik woda/cement w zakresie 0,25-0,30. Najkorzystniejszym, z punktu widzenia możliwości formowania i minimalnej ilości wyciskanej wody podczas prasowania próbek okazał się współczynnik $w/c = 0,28$, który przyjęto do projektowania składu mieszanki. W tabeli 4 przedstawiono ostateczne receptury mieszanki betonowej.

3.3. Wykonanie i pielęgnacja próbek

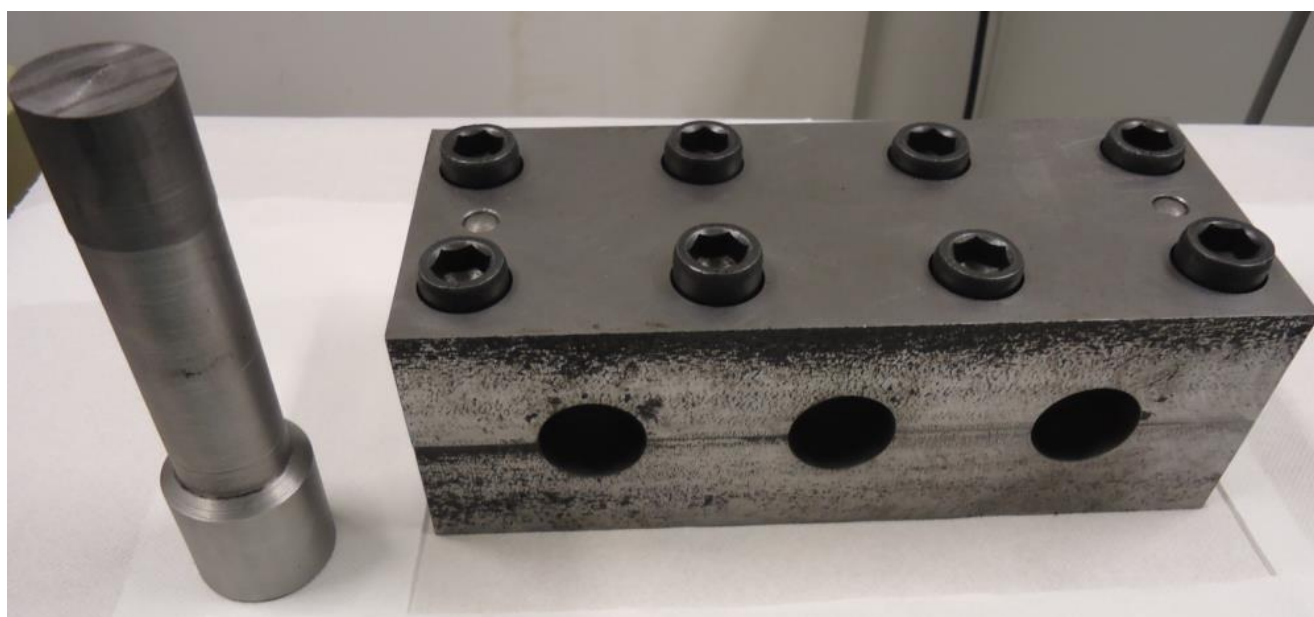
Wykonanie zarobów przeprowadzono przy użyciu automatycznej mieszarki laboratoryjnej. W pierwszej kolejności odważono i wymieszano składniki sykie przez 5 minut a następnie dodawano wodę połączoną

z superplastyfikatorem i mieszano przez kolejne 10 minut. Otrzymaną mieszankę dzielono na porcje o masie około 58 g. Tak przygotowaną ilość materiału umieszczano we wcześniej zaprojektowanej i wykonanej do tego celu formie stalowej umożliwiającej jednocześnie zaformowanie trzech próbek o średnicy 3 cm i wysokości 3,5 cm każda. Nienormowe wymiary próbek ustalono z powody trudności w pozyskaniu wymaganych ilości spoiwa z recyklingu (frakcja do 0,063 mm). W celu prawidłowego zagęszczenia próbek, z uwagi na niski współczynnik w/s mieszanki betonowej równy 0,22, przyjęto metodę prasowania. Formę do wykonywania próbek przedstawiono na rysunku 2.

Następnie umieszczone w formie próbki poddawano prasowaniu przez okres 10 minut z siłą 250 kN. W trakcie prasowania zauważalne było wyciskanie nadmiaru wody z mieszanki. Po wyjęciu próbek z formy umieszczano je w basenie z wodą o temperaturze około 20°C do momentu przeprowadzenia stosownych badań.

Tab. 4. Receptury mieszanek betonowych na 1m^3

	Kontrolna	$X_3 = 10\%$	$X_3 = 20\%$	$X_3 = 30\%$
Cement CEM I 42,5 R [kg/m^3]	1000	900	800	700
Spoivo recyklingowe [kg/m^3]	0	100	200	300
Pył krzemionkowy [kg/m^3]	250	250	250	250
w/c	0,28	0,31	0,35	0,40
w/s	0,22	0,22	0,22	0,22
Woda [dm^3/m^3]	280	280	280	280
Superplastyfikator [dm^3/m^3]	25	25	25	25
Piasek normowy 0/0,50mm [kg/m^3]	685,8	685,8	685,8	685,8



Rys. 2. Forma do wykonywania próbek

4. Wyniki badań i dyskusja

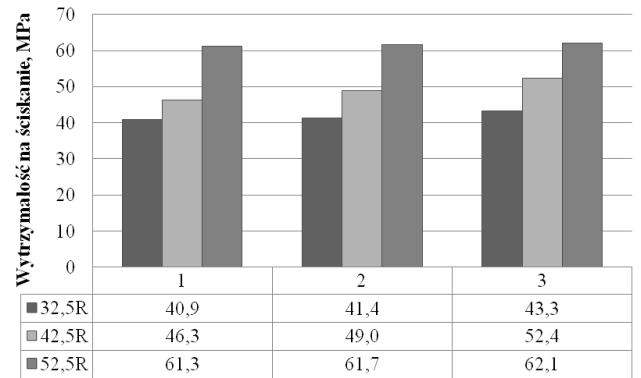
Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki badań odpowiednio wytrzymałości na ściskanie i zginanie beleczek z zaprawy normowej zawierających różne klasy cementów i kruszonych po upływie odpowiednio 1, 2 i 3 miesięcy, stanowiących materiał do produkcji spoiwa z recyklingu. Wyniki te potwierdzają, że stosowanie wyższych klas cementu poprawia właściwości wytrzymałościowe zaprawy.

W tabeli 5 zamieszczono średnie wyniki badań betonów drobnoziarnistych zawierających zmienne zawartości spoiwa recyklingowego wyprodukowanego z beleczek normowych przygotowanych z różnych klas cementów portlandzkich rozkruszanych w różnym wieku.

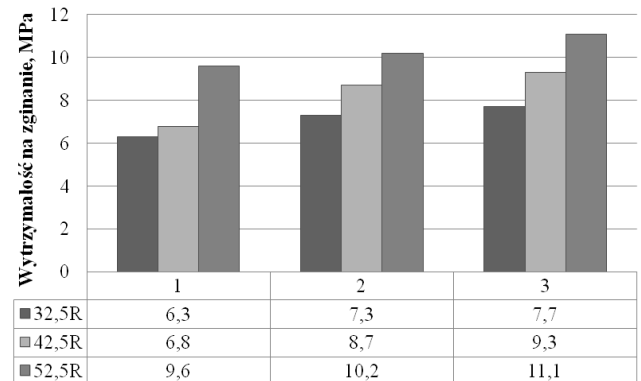
W celu ustalenia funkcji aproksymującej opisującej zmiany wybranych właściwości fizyczno-mechanicznych betonów drobnoziarnistych, wyniki badań poddano analizie statystycznej, która obejmowała: analizę wariancji, obliczenie współczynników regresji oraz ocenę istotności współczynników regresji. Funkcję opisującą zmiany właściwości fizyczno-mechanicznych betonów z proszkami reaktywnymi przyjęto w postaci wielomianu drugiego stopnia:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (1)$$

W powyższym równaniu x_1 , x_2 i x_3 są kodowanymi (bezwymiarowymi) wartościami naturalnych czynników. Obliczenia przeprowadzono przy użyciu programu komputerowego Statistica wersja 10 oraz MS Excel.



Rys. 3. Średnie wyniki wytrzymałości na ściskanie beleczek na spoiwo z recyklingu w zależności od klasy cementu i wieku zaprawy w miesiącach



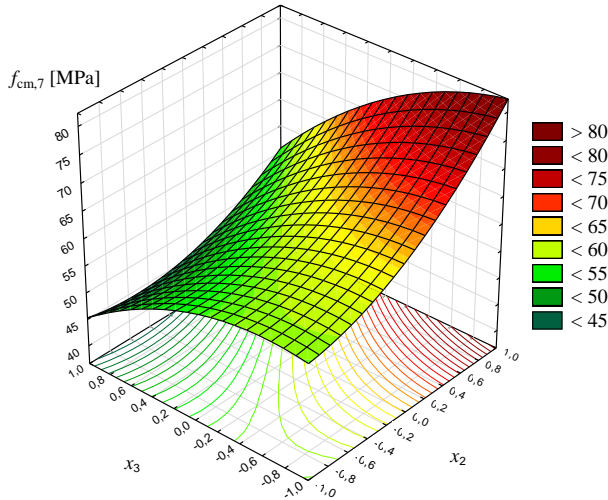
Rys. 4. Średnie wyniki wytrzymałości na zginanie beleczek na spoiwo z recyklingu w zależności od klasy cementu i wieku zaprawy w miesiącach

Tab. 5. Średnie wyniki badań betonów drobnoziarnistych dla próbek walcowych o średnicy 3 cm i wysokości 3,5 cm

Seria	Średnia wytrzymałość na ściskanie po:			Średnia nasiąkliwość (N)	Średnia gęstość (D)
	7 dniach ($f_{cm,7}$)	28 dniach ($f_{cm,28}$)	90 dniach ($f_{cm,90}$)		
	[MPa]			[%]	[kg/m ³]
1	68,40	70,07	81,33	8,7	2127
2	61,53	80,33	85,57	7,3	2103
3	84,40	89,60	102,10	6,8	2120
4	52,57	68,83	75,70	9,7	2003
5	71,90	81,80	85,07	6,7	2090
6	66,77	84,40	86,07	8,9	2070
7	69,20	71,23	75,67	9,9	2075
8	65,80	76,63	80,40	7,9	2107
9	46,73	53,03	58,70	10,5	2010
10	54,70	60,10	81,93	8,2	2077
11	61,30	84,20	90,57	9,5	2037
12	67,20	90,07	94,53	7,9	2134
13	83,23	105,87	125,93	6,9	2140

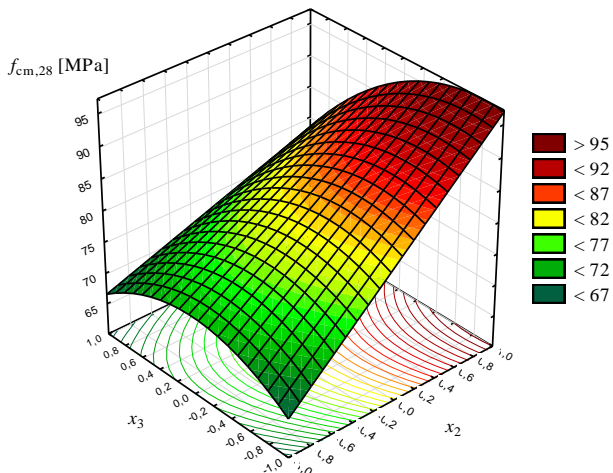
Na rysunkach 5-9 przedstawiono interpretację graficzną uzyskanych wyników badań w zależności od wartości zmiennych kodowanych x_2 (klasa cementu w spoiwie z recyklingu) oraz x_3 (zawartość spoiwa z recyklingu) przy stałej wartości $x_1 = 1$ (wiek spoiwa z recyklingu = 3 miesiące).

$$f_{cm,7} = 60,14 + 8,71x_2 - 9,77x_3 - 3,49x_2x_3 + 4,97x_2^2 - 4,82x_3^2 \quad R^2=0,93$$



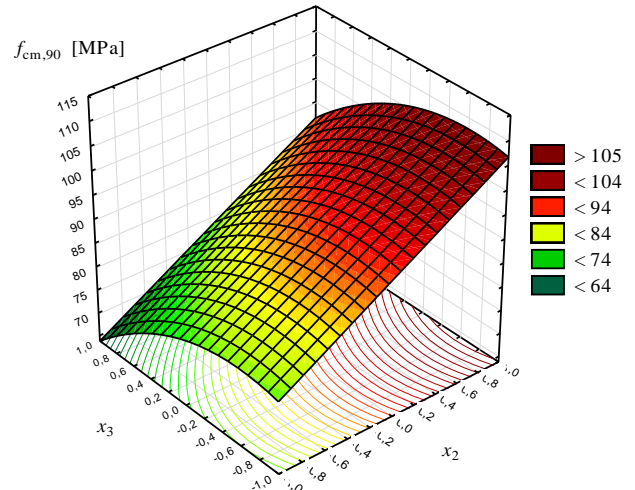
Rys. 5. Wpływ klasy cementu w spoiwie z recyklingu (x_2) oraz zawartości spoiwa z recyklingu (x_3) na wytrzymałość betonu na ściskanie po 7 dniach

$$f_{cm,28} = 82,94 + 10,66x_2 - 4,53x_3 - 4,71x_2x_3 - 5,90x_3^2 \quad R^2=0,80$$



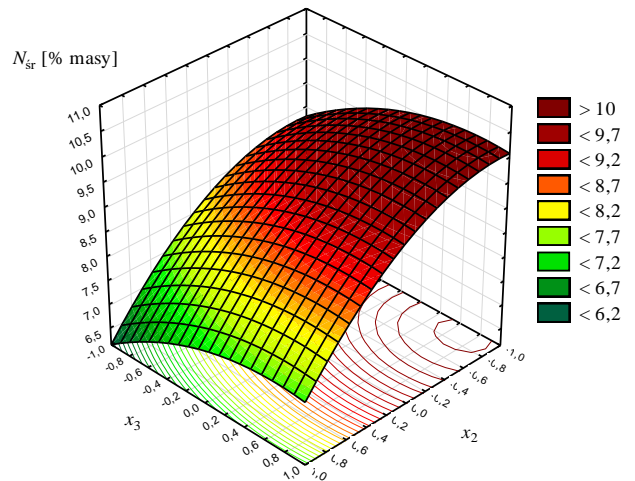
Rys. 6. Wpływ klasy cementu w spoiwie z recyklingu (x_2) oraz zawartości spoiwa z recyklingu (x_3) na wytrzymałość betonu na ściskanie po 28 dniach

$$f_{cm,90} = 91,56 + 13,89x_2 - 7,57x_3 - 6,30x_3^2 \quad R^2=0,88$$



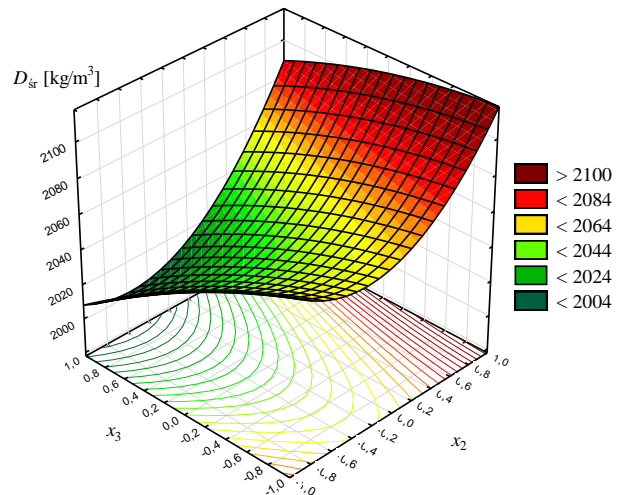
Rys. 7. Wpływ klasy cementu w spoiwie z recyklingu (x_2) oraz zawartości spoiwa z recyklingu (x_3) na wytrzymałość betonu na ściskanie po 90 dniach

$$N_{sr} = 9,30 - 1,33x_2 + 0,64x_3 - 0,74x_2^2 - 0,45x_3^2 \quad R^2=0,86$$



Rys. 8. Wpływ klasy cementu w spoiwie z recyklingu (x_2) oraz zawartości spoiwa z recyklingu (x_3) na nasiąkliwość betonu

$$D_{sr} = 2042,51 + 29,81x_2 - 24,93x_3 + 35,69x_2^2 - 5,31x_3^2 + 10,25x_2x_3 \quad R^2=0,95$$



Rys. 9. Wpływ klasy cementu w spoiwie z recyklingu (x_2) oraz zawartości spoiwa z recyklingu (x_3) na gęstość pozorną betonu

Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że wpływ czynnika x_1 , czyli wieku spoiwa recyklingowego, na analizowane właściwości betonu był statystycznie nieistotny bądź niewielki. Wynika to z faktu, że z uwagi między innymi na tempo badań rozpatrywano zbyt wąski przedział czasowy. Przyjęcie takiego wieku spoiwa z recyklingu, który pozwoliłby na niemal całkowitą hydratację cementu poprawiłoby właściwości tego materiału a co za tym idzie i jakość produktu finalnego. W każdej z badanych cech betonu zaobserwowano natomiast korzystny wpływ zastosowania wyższej klasy cementu w spoiwie recyklingowym. Użycie cementu CEM I 52,5R do produkcji spoiwa z recyklingu spowodowało wzrost wytrzymałości betonu zarówno po 7, 28, jak i 90 dniach dojrzewania średnio o 40% przy 10% zawartości spoiwa z recyklingu oraz średnio o 28% przy 30% jego zawartości w porównaniu z zastosowaniem cementu CEM I 32,5R. Zastosowanie wysokiej klasy cementu wpłynęło również znacząco na spadek nasiąkliwości betonu średnio o około 30%, natomiast zaobserwowano niewielki, bo tylko 3% wzrost jego gęstości. Wzrost zawartości spoiwa z recyklingu z 10% do 30% masy cementu spowodował znaczne obniżenie parametrów wytrzymałościowych betonu średnio o około 27% po 7 dniach dojrzewania i o około 17% po 90 dniach dojrzewania, przy czym wraz ze wzrostem klasy cementu w spoiwie straty te są mniejsze. Obecność spoiwa z recyklingu wpłynęła również na około 18% wzrost nasiąkliwości kompozytu i nieznaczny spadek jego gęstości rzędu 2%. W porównaniu z serią kontrolną wszystkie betony zawierające spoiwo z recyklingu wykazały pogorszenie analizowanych właściwości, natomiast straty te są mniejsze wraz ze wzrostem klasy cementu w tym spoiwie.

5. Podsumowanie

W procesie recyklingu konstrukcji betonowych uzyskuje się zwykle grube frakcje kruszywa > 4 mm stosowane, na przykład jako częściowy zamiennik kruszywa naturalnego w betonach oraz frakcje drobne do 4 mm, traktowane jako materiał odpadowy między innymi ze względu na ich wysoką nasiąkliwość i niską gęstość. W pracy podjęto próbę sprawdzenia możliwości zagospodarowania tego odpadu jako częściowego zamiennika cementu w betonach drobnziarnistych o zawartości cementu zbliżonej do betonów z proszków reaktywnych. Do tego celu przygotowano beleczki z zaprawy normowej zawierające różne klasy cementów CEM I, które rozdrabniano wieloetapowo po upływie 1, 2 i 3 miesięcy od zaformowania do uzyskania frakcji 0/0,063 mm. Następnie zaformowano próbki betonowe, w których zastępowano odpowiednio 10, 20 i 30% masy cementu uzyskanym spoiwem z recyklingu. W tym celu wykonano 11 serii badawczych zawierających również serię kontrolną pozbawioną spoiwa recyklingowego. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w przyjętych zakresach zmienności czynników obecność spoiwa z recyklingu spowodowała znaczne

pogorszenie parametrów betonu. Zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie w granicach 30-49% wraz ze wzrostem zawartości spoiwa z recyklingu oraz wzrost nasiąkliwości nawet o 46% i około 6% spadek gęstości w porównaniu z betonem kontrolnym. Natomiast wpływ ten zmniejszał się istotnie wraz ze wzrostem klasy cementu obecnego w spoiwie recyklingowym. Tak więc wysoka jakość użytego materiału potwierdzona wytrzymałością na ściskanie i zginanie przekłada się bezpośrednio na właściwości produktu finalnego. Należy podkreślić, że jedyną stosowaną w badaniach metodą aktywacji spoiwa było jego domielanie do frakcji pyłowej, w związku z czym zdolności wiążące tego materiału były nieznaczne. Spełniał on raczej funkcję prawie obojętnego wypełniacza, a nie spoiwa. Kolejnym planowanym etapem badań będzie stosowanie wstępnego wyprażenia materiału recyklingowego w temperaturze umożliwiającej dehydratację cementu i przynajmniej częściowe przywrócenie mu zdolności wiążących. Wysoka nasiąkliwość betonu, pomimo poddania go prasowaniu z siłą 250 kN, wskazuje na konieczność poprawy gęstości upakowania cząstek.

Według szacunków drobne frakcje stanowią przynajmniej 30% betonowych materiałów odpadowych, dlatego też coraz częściej są przedmiotem zainteresowania badaczy, dążących do zagospodarowania tej znaczącej masy materiału do produkcji nowych kompozytów cementowych.

Literatura

- Aitcin P.C. (2000). Trwały wysokowartościowy beton – sztuka i wiedza. Beton na progu nowego milenium. *Polski Cement*, Kraków.
- Behera M., Bhattacharyya S.K., Minocha A.K., Deoliya R., Maiti S. (2014). Recycled aggregate from C&D waste & its use in concrete – A breakthrough towards sustainability in construction sector: A review. *Construction and Building Materials*, Vol. 68, 501-516.
- Duan Z.H., Poon C.S. (2014). Properties of recycled aggregate concrete made with recycled aggregates with different amounts of old adhered mortars. *Materials and Design*, Vol. 58, 19-29.
- Ferrari G., Miyamoto M., Ferrari A. (2014). New sustainable technology for recycling returned concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 67, 353-359.
- Gastaldi D., Canonico F., Capelli J., Buzzi L., Boccaleri E., Irico S. (2015). An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 61, 29-35.
- Grodzicka A., Siemaszko-Lotkowska D., Wolska-Kotańska Cz. (2002). Wybrane aspekty charakterystyki kruszyw pochodzących z recyklingu betonu i ich wykorzystanie. W: *Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Budownictwo spełniające wymagania zrównoważonego rozwoju”*. Mrągowo, 141-150.
- Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T. (2008). Betony ultrawysokowartościowe – właściwości technologiczne, zastosowania. *Polski Cement*, Kraków.

- Jin R., Chen Q. (2015). Investigation of concrete recycling in the U.S. construction industry. *Procedia Engineering*, Vol. 118, 894-901.
- Lotfi S., Eggimann M., Wagner E., Mróz R., Deja J. (2015). Performance of recycled aggregate concrete based on a new concrete recycling technology. *Construction and Building Materials*, Vol. 95, 243-256.
- Pacheco-Torgal F., Tam V., Labrincha J., Ding Y., de Brito J. (2013). Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste. *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge.
- Schoon J., Buysse K., Driessche I., Belie N. (2015). Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 58, 70-80.
- Thomas C., Setién J., Polanco J.A., Alaejos P., Sánchez de Juan M. (2013). Durability of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 40, 1054-1065.
- Zajac B., Gołębiewska I. (2010). Ewolucja technologii recyklingu betonu. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, Vol. 49, Nr 5, 134-135.
- Zajac B., Gołębiewska I. (2014). Zagospodarowanie odpadów budowlanych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, Vol. 53, Nr 6, 393-395.
- Zdeb T., Śliwiński J. (2010). Beton z proszków reaktywnych – właściwości mechaniczne i mikrostruktura. *Budownictwo, Technologie, Architektura*, 3/2010, 51-55.

USE OF RECYCLED BINDER FOR PRODUCTION OF SMALL GRAIN SIZE CONCRETE

Abstract: The paper presents the results of research concerning the applicability of the recycled binder as a partial substitute of cement in the small grain size concrete. The binder is obtained in the process of multi-stage crushing of laboratory samples from the standard mortar. In the research experiment the influence of three factors on selected physical and mechanical properties of concrete was established. These factors were: age of recycled binder (1, 2, 3 months), a cement class used in recycled binder (32.5; 42.5; 52.5) and the recycled binder content (10, 20, 30% by cement mass). The tested properties were as follows: compressive strength of concrete after 7, 28 and 90 days of curing, water absorption, and density of the concrete. The research results indicate that in adopted ranges of factor variability the presence of recycled binder significantly deteriorated of concrete parameters, and therefore it is necessary to continue research using thermal treatment recycled material.

PROBLEMY USTALANIA OBCIĄŻENIA WIATREM W NIETYPOWYCH KONSTRUKCJACH BUDOWLANYCH

Marcin SZKOBODZIŃSKI*, Czesław MIEDZIAŁOWSKI

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

Streszczenie: W artykule zaprezentowano problematykę ustalania obciążenia wiatrem w przypadku nietypowych konstrukcji budowlanych o złożonych kształtach. Podano główne podejścia obliczeniowe według normy Eurokod oraz Polskiej Normy. Przedstawiono ponadto przegląd metod określania obciążenia wiatrem obejmujący badania w tunelach aerodynamicznych i symulacje komputerowe, ze wskazaniem sposobów realizacji. Na zakończenie podano porównanie wartości charakterystycznych ciśnień prędkości dla stref wiatrowych określonych w normach.

Słowa kluczowe: obciążenie wiatrem, modele normowe, tunel aerodynamiczny, komputerowa mechanika płynów.

1. Wprowadzenie

Wśród wielu czynników środowiskowych oddziałujących na konstrukcje budowlane istotne znaczenie odgrywa obciążenie wiatrem. Problematyka określania rozkładu ciśnienia na poszczególne elementy konstrukcyjne jest zjawiskiem powszechnie znanym w zakresie typowych kształtów analizowanych obiektów. Wytoczne w tym zakresie podaje norma PN-77/B-02011 *Obciążenia w obliczeniach statycznych. Obciążenie wiatrem* oraz Eurokod 1 części 1-4. W dobie różnorodnych rozwiązań architektonicznych charakteryzujących się nowoczesną formą określenie obciążenia wiatrem w wielu przypadkach, których nie obejmują normy, może stanowić istotną trudność. Podobna sytuacja dotyczy specyficznych, na przykład zabytkowych, obiektów budowlanych charakteryzujących się długim czasem eksploatacji, w przypadku wykonywania analizy ich nośności. Istotne staje się więc, aby zdefiniować w jak największym stopniu zbliżone do rzeczywistego obciążenie wiatrem. Pozwala to na właściwe określenie wartości sił wewnętrznych w elementach konstrukcyjnych. Zagadnienia tego typu wykraczają poza podstawowe schematy obliczeniowe zawarte w normach i wymagają zastosowania odrębnego podejścia polegającego na przeprowadzeniu analiz w tunelu aerodynamicznym lub symulacji za pomocą wyspecjalizowanych programów komputerowych.

W poniższym opracowaniu zaprezentowano przegląd normowych modeli określania obciążenia wiatrem konstrukcji na przełomie lat w Polsce ze wskazaniem sposobów ich adaptacji do konstrukcji nietypowych. Ponadto, przedstawiono problematykę badań w tunelu aerodynamicznym oraz symulacji przepływu powietrza za pomocą programów komputerowych.

2. Ustalanie obciążenia wiatrem według norm projektowych

2.1. Eurokod 1 część 1-4

Norma europejska Eurokod 1 część 1-4 w 2005 roku zastąpiła dotychczas obowiązującą normę polską PN-77/B-02011. Dokonano tym samym procesu standaryzacji wytycznych określania obciążenia wiatrem z innymi krajami europejskimi.

W przedstawionym modelu fundamentalną wielkością definiującą oddziaływanie wiatru jest wartość podstawowa bazowej prędkości wiatru $v_{b,0}$. Stanowi ona wartość średnią 10-minutową o prawdopodobieństwie przewyższenia 0,02 co odpowiada średniemu okresowi powrotu 50 lat. Warunki terenowe, w jakich wartość podstawowa bazowej prędkości wiatru jest określana bezpośrednio z pomiarów, opisano jako teren wiejski, otwarty. Podstawą do prowadzenia obliczeń jest pomiar dokonany na wysokości 10 m, niezależnie od kierunku działania wiatru (Cook, 2007).

Powyższe warunki pomiarowe zdefiniowano jako teren kategorii II i jest to tak zwany teren odniesienia dla pozostałych warunków sytuacyjnych budowli. Uwzględniając kierunek działania wiatru oraz porę roku prędkość bazowa opisana jest wzorem:

$$v_b = c_{dir} \cdot c_{season} \cdot v_{b,0} \quad (1)$$

gdzie: c_{dir} jest współczynnikiem kierunkowym, a c_{season} jest współczynnikiem sezonowym.

Uogólniając proces określania obciążenia wiatrem budowli w zależności od zasytuowanych warunków sytuacyjnych w normie przedstawiono pięć kategorii

* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: m.sz kobodzinski@doktoranci.pb.edu.pl

terenu. Różnorodność czynników wpływających na wzrost wyhamowania powietrza w warstwie przyziemnej (tarciowej troposfery), bezpośrednio wpływająca na prędkość średnią, uwzględniono za pomocą współczynnika chropowatości terenu. Spadek prędkości w stosunku do wartości prędkości wiatru gradientowego jest podyktowany występowaniem przeszkód napotkanych na drodze poruszającego się powietrza. Jest to jak podaje Żurański (1978) efekt zaburzeń wywołanych nie pojedynczą przeszkodą terenową, lecz ich dużą ilością wspólnie wpływającą na zmiany w rozkładzie prędkości.

Współczynnik chropowatości zaproponowano w postaci funkcji logarytmicznej zależnej od wysokości nad poziomem terenu. Jeżeli rozpatrywany problem dotyczy wysokości w zakresie od minimalnej (określonej według tablicy normowej PN-EN 1991-1-4) do maksymalnej równej 200 m, to współczynnik chropowatości opisuje wzór:

$$c_r(z) = k_r \cdot \ln\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (2)$$

gdzie: k_r jest współczynnikiem terenu, a z_0 jest wymiarem chropowatości przyjętym z tablicy normowej PN-EN 1991-1-4.

Norma wskazuje możliwość wyznaczenia współczynnika chropowatości według załącznika krajowego, w którym szukaną wartość wyrażono jako funkcję potęgową w zależności od wysokości.

Po zlokalizowaniu budowli w planie może dojść do sytuacji, że obiekt będzie narażony na zwiększone oddziaływanie wiatru ze względu na warunki wysokościowe obiektu oraz otaczającego go terenu. Występowanie pojedynczych wzgórz i skarp, mogących wpływać na zwiększanie prędkości wiatru oddziałującego na konstrukcję, zostało sprowadzone do zastosowania współczynnika rzeźby terenu $c_o(z)$. Szczegółową procedurę jego obliczania zamieszczono w załączniku A.3 normy PN-EN podając sposób wyznaczania współczynnika orografii jako funkcji nachylenia stoku nawietrznego Φ oraz współczynnika miejsca s . Jednocześnie zaznaczono, że w przypadku średniego nachylenia terenu nawietrznego (10 wysokości wzniesienia) o wartości mniejszej niż 3° wpływ działania rzeźby terenu może zostać pominięty.

Struktura wiatru wymaga opisu tego zjawiska meteorologicznego za pomocą pewnych uproszczeń związanych z zastosowaniem uśredniania czasowego. Dzięki takiemu podejściu możliwe jest zdefiniowanie prędkości wiatru za pomocą dwóch składowych: wielkości średniej i fluktuacyjnej inaczej nazywanej również pulsacyjną. Według przedstawianego modelu normowego wartość średnia prędkości jako funkcja wysokości nad poziomem terenu jest opisana zależnością:

$$v_m(z) = c_r(z) \cdot c_o(z) \cdot v_b \quad (3)$$

gdzie: $c_r(z)$ jest współczynnikiem chropowatości, $c_o(z)$ jest współczynnikiem rzeźby terenu, a v_b jest prędkością bazową wiatru.

Wartości fluktuacyjne działania wiatru na konstrukcję są definiowane za pomocą intensywności turbulencji, która stanowi iloraz średniej wartości kwadratowej fluktuacji (czyli średnie odchylenie standardowe prędkości chwilowej) i prędkości średniej. Ponadto przyjmuje się, że składowe pulsacyjne posiadają średnią wartość równą 0. Intensywność turbulencji jest określona wzorami:

$$I_v(z) = \frac{k_1}{c_o(z) \cdot \ln\left(\frac{z}{z_0}\right)} \quad \text{dla } z_{\min} \leq z \leq z_{\max} \quad (4)$$

$$I_v(z) = I_v(z_{\min}) \quad \text{dla } z < z_{\min} \quad (5)$$

gdzie: k_1 jest współczynnikiem turbulencji, a z_{\min} jest wysokością minimalną przyjętą z tablicy normowej PN-EN 1991-1-4.

Mając wartość średnią prędkości oraz składowe pulsacji możliwe staje się wyznaczenie szczytowego ciśnienia prędkości $q_p(z)$. Jak podają Żurański i Gaczek (2011) jest to ciśnienie odpowiadające prędkości wiatru z uśredniania czasowego 1-3 sekund. Ogólną postać zależności przedstawia wzór:

$$q_p(z) = c_e(z) \cdot q_b \quad (6)$$

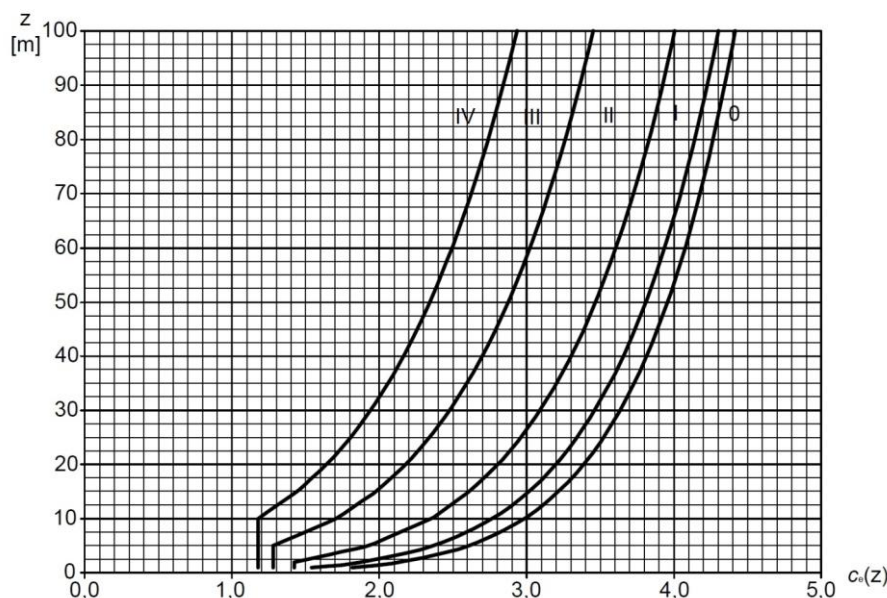
gdzie: $c_e(z)$ jest współczynnikiem ekspozycji, natomiast q_b jest bazowym ciśnieniem prędkości

Współczynnik ekspozycji rozdziela całkowite obciążenie ciśnieniem wiatru na dwie składowe. Pierwsza z nich odpowiada obciążeniu jakie wywiera wiejący wiatr na pewnej odległości przed napotkaną przeszkodą. Druga natomiast definiuje część obciążenia opisującego porywistą naturę wiatru, czyli zwiększanie prędkości w skutek działania krótkotrwałych zmian fluktuacyjnych. Wartość szczytowego ciśnienia prędkości może być więc zapisana jako:

$$\begin{aligned} q_p(z) &= [1 + 7 \cdot I_v(z)] \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_m^2(z) = \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_m^2(z)}_{\text{ciśnienie}} + \underbrace{7 \cdot I_v(z) \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_m^2(z)}_{\text{ciśnienie wynikające z porywistości}} \end{aligned} \quad (7)$$

Wartość współczynnika ekspozycji może być odczytana bezpośrednio z wykresu zawartego w normie dla $c_o = 1,0$ i $k_1 = 1,0$ (rys. 1).

Gęstość występującą we wzorze (7) zalecono przyjmować jako $1,25 \text{ kg/m}^3$. Jest to wartość, jak podaje Żurański (1978), odpowiadająca temperaturze powietrza 10°C .



Rys. 1. Normowy wykres współczynnika ekspozycji według Eurokodu 1 część 1-4

Określenie wartości ciśnienia działającego na poszczególne powierzchnie konstrukcji zakłada przemnożenie ciśnienia szczytowego prędkości przez współczynniki ciśnienia zewnętrznego lub wewnętrznego. Norma szczegółowo wskazuje sposób definiowania pól obciążenia wiatrem w zależności od wysokości lub wymiaru prostopadłego do kierunku działania wiatru. Charakterystyczne ciśnienie wiatru na powierzchni zewnętrzne lub wewnętrzne można obliczyć według ogólnego wzoru:

$$w_k = q_p(z_k) \cdot c_{pk} \quad (8)$$

gdzie: c_{pk} jest współczynnikiem ciśnienia zewnętrznego c_{pe} albo wewnętrznego c_{pi} , z_k jest wysokością odniesienia dla ciśnienia zewnętrznego z_e albo ciśnienia wewnętrznego z_i .

W przypadku nietypowych konstrukcji powyższe podejście może być zastosowane, gdy istnieje możliwość dokonania racjonalnego podziału obiektu na schematy normowe i analizowania każdej części oddzielnie. Wydzielony segment konstrukcji jest rozpatrywany niezależnie jako schemat prosty według wytycznych zawartych w normie. Całkowity rozkład ciśnienia na powierzchniach budowli otrzymuje się przez połączenie schematów. Takie podejście obliczeniowe pozwala na oszacowanie obciążenia wiatrem, jednak w przypadku niektórych pól ciśnienia znacząco zawyża rezultaty. Szczególnie uwidacznia się to w przypadku miejsc, w których działa znaczne podciśnienie, czyli zazwyczaj w obrębie krawędzi konstrukcji. Nie zawsze też istnieje możliwość adaptacji schematów normowych do zastanej sytuacji projektowej. Skomplikowana forma analizowanego obiektu niekiedy wymaga podziału na kilka takich schematów co z kolei wymaga od projektanta czasochłonnego podejścia obliczeniowego.

W przypadku niektórych konstrukcji wygodniejsze jest obliczenie całkowitej siły wypadkowej lub kilku składowych sił wypadkowych obciążenia wiatrem działających na budowlę. Wartość takiej siły można

obliczyć korzystając ze wzoru:

$$F_w = c_s c_d \sum c_f \cdot q_p(z_e) \cdot A_{ref} \quad (9)$$

gdzie: c_s jest współczynnikiem rozmiarów, c_d jest współczynnikiem dynamicznym, c_f jest współczynnikiem oporu aerodynamicznego, a A_{ref} jest powierzchnią odniesienia elementu lub segmentu konstrukcji.

Współczynnik rozmiarów umożliwia redukcję szczytowego ciśnienia prędkości z uwagi na jednoczesne niewystąpienie takiej wartości na całej powierzchni A_{ref} konstrukcji. Współczynnik dynamiczny zaś uwzględnia właściwości aeroelastyczne budowli.

Eurokod podaje szereg współczynników oporu aerodynamicznego, które pozwalają wyznaczyć obciążenie wiatrem dla takich przekrojów poprzecznych, jak wielokąty foremne, walce kołowe czy kształty kuli i konstrukcji kratowych. Podobnie jak w przypadku ciśnienia działającego na powierzchnie, obliczenie obciążenia wiatrem konstrukcji o skomplikowanym kształcie sprowadza się do wyznaczenia wartości sił na poszczególne elementy, a następnie ich zsumowanie. Niestety takie podejście do problemu nie pozwala na uwzględnienie interakcji elementów, a dokładniej turbulentnego wzrostu lub spadku ciśnienia, gdy elementy znajdują się blisko siebie. Wprowadzenie wspomnianego uproszczenia może prowadzić do błędnego oszacowania obciążenia wiatrem, szczególnie w przypadku elementów znajdujących się w strefie zawietrznej, gdzie następuje silne zaburzenie poruszającego się powietrza. Niemniej jednak, celowe i bardziej niekorzystne przyłożenie obciążenia do konstrukcji sprawia, że projektant korzystając z tej metody w przypadku nowo projektowanych obiektów jest w stanie bezpiecznie przeprowadzić obliczenia statyczne. Problem niestety komplikuje się, gdy chodzi o budowle istniejące, które wymagają zdefiniowania poziomu wyężenia przekrojów (na przykład obiekty zabytkowe). Znaczące zawyżenie obciążenia jest tutaj zjawiskiem niepożądanym i ustalenie

zbliżonego do rzeczywistości obciążenia wymaga zastosowania innych metod obliczeniowych.

2.2. Polska Norma PN-77/B-02011

Podstawowym założeniem normy PN-77/B-02011 *Obciążenia w obliczeniach statycznych. Obciążenie wiatrem* było wprowadzenie uśredniania dziesięciominutowego prędkości wiatru. Otrzymana w ten sposób wartość prędkości jest zmienną losową stanowiącą podstawową wielkość podczas obliczania obciążenia wiatrem. Okres podstawowy powrotu wynosi 50 lat. W podobny sposób jak w obowiązującej normie europejskiej dokonywano pomiarów, a mianowicie prędkość mierzono na wysokości 10 m nad poziomem terenu o charakterze otwartym (Żurański i Gaczek, 2011).

Pomiary były prowadzone w 36 stacjach Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMiGW) rozmieszczonych w różnych miejscach Polski. W każdej z nich przez okres 7 lat dokonywano pomiarów średnich dwuminutowych oraz wartości chwilowych, gdy wartość prędkości przekroczyła 5 m/s. Mierzono również kierunek działania wiatru tworząc tak zwane róże wiatrów, dzięki którym wskazano jednoznacznie, że najsilniejsze z nich to wiatry zachodnie i górskie.

Ostatecznie kraj podzielono na trzy strefy ze wskazaniem dwóch dodatkowych podstref w rejonie nadmorskim. Największy obszar Polski zajmuje strefa I obejmując zasięgiem centralną część kraju z pominięciem pasma Łysogór, gdzie obciążenie wiatrem wskazano przyjmować jak dla strefy II nadmorskiej. W części południowej kraju zdefiniowano obciążenie wiatrem jako strefę III, która opisuje w większej części prędkość wiatru halnego występującego okresowo w tych regionach (Żurański, 1978). Charakterystyczną wartość ciśnienia prędkości wiatru w tej strefie należy obliczać korzystając z funkcji liniowej zależnej od wysokości położenia budowli nad poziomem morza.

Charakterystyczna wartość obciążenia wiatrem określona jest wzorem:

$$p_k = q_k \cdot C_e \cdot C \cdot \beta \quad (10)$$

gdzie: q_k jest charakterystycznym ciśnieniem prędkości wiatru, C_e jest współczynnikiem ekspozycji, C jest współczynnikiem aerodynamicznym, a β współczynnikiem działania porywów wiatru.

Charakterystyczne ciśnienie prędkości wiatru opisuje wartość ciśnienia jakie panuje podczas przepływu w stanie niezaburzonym, czyli przed napotkaniem na swojej drodze jakiegokolwiek przeszkody. Według zaleceń wspomniana wartość powinna być przyjmowana według tablicy normowej PN-77/B-02011. Natomiast jeżeli budowla z racji na swój charakter eksploatacyjny jest szczególnie narażona na oddziaływanie wiatru zaleca się, aby korzystać z danych bardziej szczegółowych, zaczerpniętych z IMGiW. Charakterystyczne ciśnienie prędkości wiatru określa wzór:

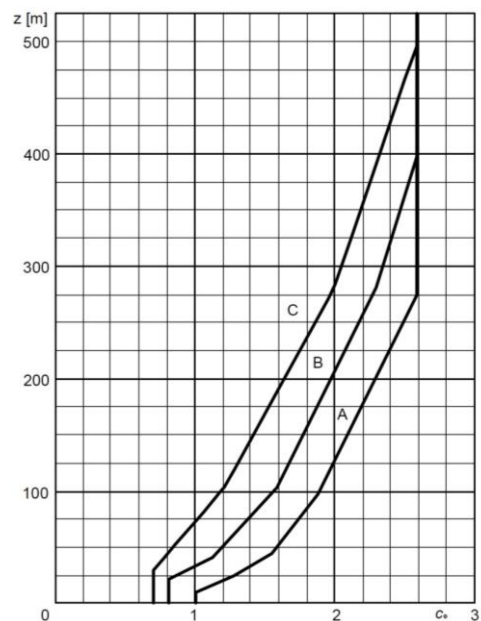
$$q_k = \frac{\rho \cdot V_k^2}{2} \quad (11)$$

gdzie: V_k jest charakterystyczną prędkością wiatru, a ρ jest gęstością powietrza.

Gęstość powietrza w odróżnieniu od obowiązującej normy europejskiej zalecono przyjmować równą $1,23 \text{ kg/m}^3$, a w strefie III różnicować ją w zależności od wysokości nad poziomem morza.

Odmienne podejście w stosunku do Eurokodu 1 jest widoczne w przypadku określania rodzajów terenu definiującego w tym przypadku wraz z wysokością budowli nad terenem współczynnik ekspozycji. W normie PN-77/B-02011 wyróżniono trzy rodzaje terenu A, B i C. Pierwszym z nich jest teren odpowiadający pomiarom wartości prędkości wiatru i nazwany został otwartym z nielicznymi przeszkodami. Teren B opisuje warunki usytuowania budowli w sąsiedztwie zabudowań przy ich wysokości do 10 m lub terenu zalesionego. Ostatni teren C odnosi się do zabudowy o wysokości powyżej 10 m znajdujących się w pobliżu analizowanej budowli. Jednocześnie zaznaczono, że obiekt może być zaliczony do terenu A już wtedy, kiedy w promieniu nie mniejszym niż 30 wysokości budowli nie znajdują się ani zabudowania, ani teren zalesiony. Jeżeli wspomniane przeszkody znajdują się bliżej należy dokonać wyboru terenu B lub C w zależności od sytuacji projektowej.

Współczynnik ekspozycji C_e jest odczytywany z wykresu (rys. 2) lub na podstawie funkcji zależnej od przyjętego rodzaju terenu i wysokości z ponad poziomem gruntu. W przypadku usytuowania budowli na nasypach, skarpach o nachyleniu większym niż 1:3, dodatkowo należy przyjmować umowny poziom gruntu powodujący pozorny wzrost wysokości budowli.



Rys. 2. Normowy wykres współczynnika ekspozycji według PN-77/B-02011

Współczynnik porywów β we wzorze (10) obecnie nie występuje bezpośrednio w Eurokodzie 1. Norma PN-77/B-02011 dokonuje podziału budowli ze względu na odpowiedź dynamiczną na dwie kategorie: podatne

na dynamiczne działanie wiatru oraz niepodatne na dynamiczne działanie wiatru. W przypadku budowli niepodatnych zalecane jest przyjęcie współczynnika β o wartości 1,8 odpowiadającej zamianie ciśnienia prędkości wiatru otrzymanej z uśredniania czasowego 10-minutowego na ciśnienie prędkości z uśredniania z czasu 10-15 s (Żurański, 2010). Odmienne podejście zastosowano do konstrukcji podatnych, gdzie wartość współczynnika należy uzależnić od oddziaływania turbulentnego w zakresie częstotliwości rezonansowych i pozarezonansowych, warunków terenowych oraz częstości drgań własnych budowli.

Współczynnikiem definiującym rozkład ciśnienia na poszczególnych powierzchniach w zależności od rodzaju konstrukcji lub elementu konstrukcyjnego jest współczynnik oporu aerodynamicznego. W załączniku do normy podano wartości tego współczynnika w zależności od rodzaju analizowanej konstrukcji. Pomimo, iż zamieszczono w tym miejscu niezbędne podstawowe informacje projektowe to wytyczne normowe jednoznacznie wskazują, że w przypadku obiektów o dużym znaczeniu lub kształtach wyraźnie odbiegających od podanych schematów należy każdą z takich konstrukcji rozpatrywać indywidualnie. Warunek ten może zostać spełniony poprzez wykonanie badań aerodynamicznych lub bazowanie na wytycznych zaczerpniętych z uznanych źródeł literaturowych.

Określenie rozkładu obciążenia wiatrem według normy polskiej jest niewątpliwie procesem łatwiejszym i bardziej przyjaznym dla projektanta w stosunku do normy europejskiej. Dotyczy to przede wszystkim określania charakterystycznego ciśnienia prędkości z uwzględnieniem, kategorii terenu oraz działania porywów wiatru, odpowiadającego w Eurokodzie szczytowemu ciśnieniu prędkości. Pomimo, iż obecnie wskazane jest korzystanie z wytycznych europejskich ujednolicających proces projektowania w Europie, to norma polska stanowi doskonały środek weryfikacyjny, pozwalający na oszacowanie potencjalnego błędu obliczeniowego.

2.3. Porównanie wartości charakterystycznych ciśnień prędkości dla stref wiatrowych określonych w normach

W celu zobrazowania różnic wartości charakterystycznych ciśnień prędkości dla stref wiatrowych według norm PN-EN 1991-1-4:2008 i PN-77/B-02011 przeprowadzono obliczenia, które przedstawiono w formie tabelarycznej (tab. 1). Kalkulacje wykonano przy założeniu, że obiekt znajduje się na wysokości poniżej 300 m nad poziomem morza, a gęstość powietrza wynosi odpowiednio $1,25 \text{ kg/m}^3$ w przypadku Eurokodu 1 i $1,23 \text{ kg/m}^3$ w przypadku normy PN-77/B-02011.

Tab. 1. Zestawienie wartości charakterystycznego ciśnienia prędkości według przedstawionych norm

Norma	Strefa wiatrowa		
	I	II	III
	[N/m ²]		
Eurokod 1-1-4:2008	303	423	303
PN-B/77-02011	246	354	354
Różnica [%]	23,0	19,3	-14,6

Uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują, że w strefach I i II obciążenia wiatrem norma Eurokod 1 część 1-4 podaje wyższe wartości charakterystycznego ciśnienia prędkości w stosunku do normy PN-77/B-02011 sięgające 23% (strefa I) i 19,3% (strefa II z wyłączeniem stref IIa i IIb normy PN-B). Odwrotnie sytuacja przedstawia się w strefie III gdzie to norma polska wskazuje wybór wyższej wartości ciśnienia. Z uwagi zaś na specyfikę wiatrów wiejących w tej strefie bardziej istotne staje się analizowanie obiektów położonych powyżej 300 m nad poziomem morza, gdzie w miarę wzrostu wysokości rosną również wartości otrzymane według jednej, jak też drugiej normy.

3. Inne metody ustalania obciążenia wiatrem

3.1. Tunele aerodynamiczne

Rozwój nowoczesnych trendów architektonicznych i związane z nim tworzenie skomplikowanych kształtów budowli oraz lokalizowanie ich w istniejącej zabudowie pociąga za sobą problemy powstające podczas ustalania obciążenia wiatrem. Stosowanie modeli normowych staje się niewystarczające do racjonalnego opisu oddziaływania wiatru na konstrukcję, a niekiedy jest wręcz niemożliwe. Zestawienie współczynników ciśnienia dla typowych schematów obliczeniowych nie pozwala na opisanie obciążenia wiatrem w przypadku budowli unikalnych, nietypowych w swoim rodzaju, przykładowo pokazano na rysunku 3 (Kimbar, 2013).



Rys. 3. Przykład modelu badawczego. Stadion Miejski w Poznaniu (Kimbar, 2013)

Początki analiz w tunelu aerodynamicznym skupiają się wokół konstruowania pierwszych aeroplanów. Uznaje się, że pierwszy tunel aerodynamiczny został zbudowany przez Wenhama i Browninga w 1871 roku. Natomiast pierwszą próbę analizy budynku w tunelu aerodynamicznym jak podaje Holmes (2001) podjął Kernot w 1893 roku. Wykorzystanie tuneli aerodynamicznych do opisu opływu powietrza stało się możliwe po uświadomieniu sobie możliwości wprowadzenia w ruch powietrza przy stacjonarności obiektu badań. Pozwoliło to na łatwiejszą obserwację zjawisk zachodzących wokół modelu niż przy jego poruszaniu względem przestrzeni powietrza (Baals i Corliss, 1981). Pomimo iż początkowo większość działań doświadczalnych była prowadzona w zagadnieniach dotyczących lotnictwa, to w połowie XX wieku podjęto próbę adaptacji badań tunelowych na potrzeby budownictwa i ogólnie zdefiniowanej inżynierii wiatrowej (Flaga, 2008). Obecnie badania aerodynamiczne dotyczą ponadto, między innymi, samochodów, składowych części maszyn, możliwości opływowych strojów sportowych, jak też zagadnień o większej skali, na przykład urbanistycznego planowania zabudowy miast i roślinności oraz ich wzajemnego wpływu na siebie.

Można wyróżnić kilka rodzajów tuneli ze względu na ich sposób użycia. Na potrzeby opisu przepływu powietrza wokół konstrukcji stosuje się tunele aerodynamiczne z warstwą przyścienną, tak zwane *boundary layer wind tunnels*. Tunele tego typu w stosunku do tuneli lotniczych charakteryzują się dłuższą sekcją roboczą pozwalającą na wytworzenie w jak największym stopniu zbliżonej do rzeczywistości warstwy przyściennej. Długość sekcji roboczej zazwyczaj wynosi 20-30 m. Jeden z pierwszych takich tuneli powstał w Kanadzie w 1965 roku gdzie projektantem był Davenport (Dyrbye i Hansen, 1999).

Przeprowadzenie badań w tunelu aerodynamicznym ze względu na znaczące gabaryty konstrukcji uniemożliwia testy na egzemplarzach rzeczywistych, zastępując je modelami. W celu umożliwienia prowadzenia doświadczeń stosuje się kryteria wywodzące się z analizy wymiarowej i teorii podobieństwa. Możliwość odzwierciedlenia zjawiska wiąże się przede wszystkim z zachowaniem podobieństwa geometrycznego. Ponadto zjawiska można uznać za zbliżone do siebie jedynie wtedy, gdy w tym samym punkcie oraz tej samej chwili wartości wielkości charakteryzującej te zjawiska są do siebie proporcjonalne (Walden, 1991). W odniesieniu do analizy ruchu powietrza spełnienie powyższych warunków wiąże się z zachowaniem identycznych wartości, tak zwanych liczb kryterialnych w równaniach Naviera-Stokesa opisujących badane zjawisko. Liczby kryterialne przedstawiono poniżej (Flaga, 2008):

$$St = \frac{L_*}{v_* t_*} = idem \quad (12)$$

$$Fr = \frac{v_*^2}{gL_*} = idem \quad (13)$$

$$Eu = \frac{p_*}{\rho_* v_*^2} = idem \quad (14)$$

$$Re = \frac{v_* L_*}{\nu_*} = idem \quad (15)$$

gdzie: St jest liczbą Strouhala, Fr jest liczbą Froude'a, Eu jest liczbą Eulera, Re jest liczbą Reynoldsa, v_* , L_* , ν_* , p_* , ρ_* , t_* , g są wielkościami odniesienia.

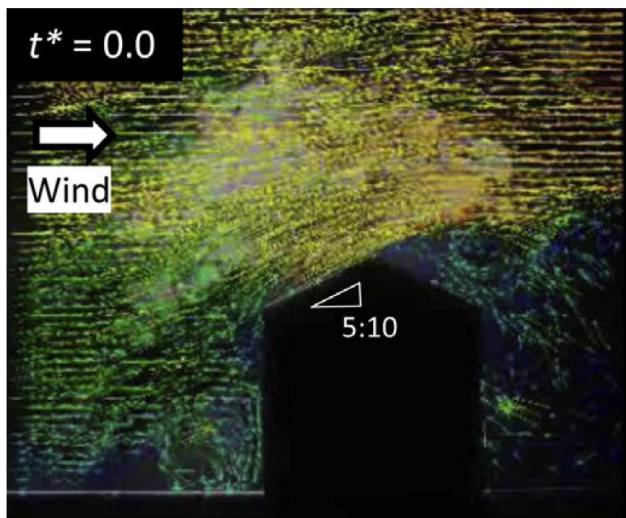
Zapewnienie pełnego podobieństwa przepływów wymaga spełnienia zarówno wzorów (12-15), jak również warunków brzegowych. W rzeczywistości zachowanie wszystkich kryteriów podobieństwa jest niemożliwe, jak też niewymagane, gdyż w zależności od potrzeb badawczych tylko niektóre muszą być spełnione. Wynika to z różnego wagowego wpływu poszczególnych części wzoru Naviera-Stokesa na opis ruchu (Żurański, 1978; Flaga, 2008; Błazik-Borowa, 2008).

Przy realizacji badań w tunelu aerodynamicznym niezwykle trudnym zadaniem jest odwzorowanie profilu działania wiatru w dolnej warstwie troposfery, to znaczy najniższej warstwy atmosfery ziemskiej. Flaga (2008) podaje dwie metody symulacyjne. Pierwszą z nich jest metoda bierna polegająca na odwzorowaniu warstwy przyściennej poprzez zastosowanie różnego rodzaju przeszkód (modele budynków, drzew) oraz wykładzin nadających chropowatość powierzchni. Pozwala to na generację turbulencji przepływu niezwykle istotnej w przypadku takich badań. Ponadto, stworzenie dobrych warunków symulacyjnych wymaga posiadania dłuższej sekcji roboczej, gdyż dopiero wtedy przepływ jest miarodajnie zbliżony do rzeczywistego. Jeżeli długość sekcji roboczej jest niewystarczająca to w celu wytworzenia należynej turbulencji przy wlocie stosuje się przeszkody w postaci siatek, płyt perforowanych lub poprzecznych listew o różnym przekroju. Takie przeszkody są również wykorzystywane w tunelach dłuższych, aby wywołać pulsacje prędkości. Różnica polega na tym, że w tunelach krótszych odczyty pomiarów mogą być niekiedy obciążone znaczącym błędem badawczym. Dobór odpowiednich przeszkód jest indywidualnym problemem każdego tunelu aerodynamicznego (Flaga, 2008).

Druga metoda polega na symulacji warstwy przyściennej za pomocą ruchomych przeszkód na wlocie, które definiują przepływ turbulentny i fluktuacje prędkości. Stosowane są też sposoby tworzenia strumienia powietrza przez kilka niezależnych źródeł sterowanych niezależnie. Jest to metoda rzadko spotykana, a większość badań jest oparta na metodzie biernej. Jednocześnie Flaga (2008) wskazuje na możliwość uzyskania wysokiej jakości rezultatów poprzez zastosowanie metody hybrydowej. Ze względów ekonomicznych metoda hybrydowa nie jest stosowana.

Analiza przepływu powietrza w tunelu aerodynamicznym różni się w zależności od wielkości wymagających zbadania. A mianowicie, przygotowane modele do pomiarów rozkładu ciśnienia, częstości drgań własnych czy rozkładu prędkości wiatru wokół obiektu

będą różniły się między sobą. Wynika to z faktu niemożliwości zapewnienia wszystkich kryteriów podobieństwa modelu. W przypadku pomiarów prędkości wokół obiektu kierunek wiatru może być zobrazowany na przykład za pomocą metody PIV (ang. *Particle Image Velocimetry*). Światło lasera ulegające rozproszeniu na drobnych kropkach substancji przenoszonych przez powietrze tworzy obraz opływu wokół napotkanego ciała, co pokazano na rysunku 4 (Tominaga i in., 2015).



Rys. 4. Przykład zastosowania techniki PIV podczas badań w tunelu aerodynamicznym (Tominaga i in., 2015)

Badania dotyczące zagadnień z zakresu aeroelastyki wymagają natomiast stworzenia modelu wyposażonego w zestaw akcelerometrów badających drgania w jednym, dwóch lub trzech kierunkach przestrzeni w zależności od potrzeb. Ciśnienie wywierane na powierzchni modelu obecnie może być określane, na przykład za pomocą nowoczesnej metody PSP (ang. *Pressure Sensitive Paint*). Technika wykorzystuje właściwości fluorescencyjne specjalnej powłoki, którą zostaje pokryty badany obiekt. Pod wpływem ciśnienia wywieranego na powierzchnię i oświetleniu ich światłem o określonej długości fali, uzyskiwany jest kolorowy obraz stref bardziej i mniej obciążonych.

Przebieg badań w tunelu aerodynamicznym jest niewątpliwie najdokładniejszym sposobem opisanego oddziaływania wiatru na budowlę. Niestety przeprowadzenie testów wymaga dużych nakładów finansowych związanych przede wszystkim z wykonaniem modelu i symulacji w tunelu otoczenia budowli. Wadą jest ponadto słaba dostępność tuneli aerodynamicznych.

3.2. Komputerowa mechanika płynów (CFD)

W dobie ciągle rozwijającego się potencjału sprzętu komputerowego pomysł zaimplementowania metod numerycznych do rozwiązań równań ruchu płynu stał się zagadnieniem realnie możliwym. Komputerowa mechanika płynów jest dziedziną odnoszącą się do wielu dyscyplin technicznych, między innymi, zdobywa uznanie w medycynie czy naukach przyrodniczych.

Opis ruchu dokonywany jest poprzez rozwiązanie

układu równań różniczkowych, czyli równania ciągłości oraz równań Naviera-Stockesa (N-S). Płynem poruszającym się w tym przypadku jest powietrze, które jest traktowane jako ośrodek ciągły. Obliczenie pola prędkości i ciśnienia w analizowanym obszarze obliczeniowym ruchu turbulentnego powietrza wymaga zastosowania hipotezy uśredniania Reynoldsa, polegającej na wprowadzeniu sumy wartości średniej oraz wartości fluktuacyjnych odpowiedniej wielkości fizycznej. Włączenie powyższych założeń do równania ciągłości i równań N-S oraz przyjęcie, że powietrze poruszające się z niskimi prędkościami może być traktowane jako ośrodek nieściśliwy, pozwala zapisać równanie ciągłości w postaci wskaźnikowej (Jamińska, 2012):

$$\rho \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (16)$$

Równania N-S przyjmują w tym przypadku formę (Jamińska, 2012):

$$\rho \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} = \rho \bar{f}_i - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_m} (2\mu s_{im} - \rho \overline{u'_i u'_m}) \quad (17)$$

gdzie: u_i jest składową wektora prędkości, x_i są współrzędnymi układu globalnego, ρ jest gęstością powietrza, μ jest dynamiczną lepkością płynu, a_i są składowymi wektora sił zewnętrznych.

Dodatkowy element we wzorze (17) jest nazywany tensorem naprężeń turbulentnych. Dodatkowe naprężenia będące niewiadomymi powodują, że niemożliwe staje się rozwiązanie układu równań różniczkowych ruchu. Z uwagi na symetryczność tensora naprężeń turbulentnych powstaje 6 niewiadomych, które wymagają wyznaczenia za pomocą tak zwanych hipotez zamykających lub inaczej nazywanych modelami turbulencji.

W większości programów komercyjnych do opisu przepływów stosowany jest model $k-\varepsilon$ zaliczany do modeli dwurównaniowych i to jemu dalej poświęcono uwagę. Model pozwala na analizowanie przypadków, w których ośrodek można uznać jako nieściśliwy, poruszający się z niewielkimi prędkościami, co odpowiada badaniu ruchu powietrza w warstwie przyziemnej. Pomimo, iż metoda posiada wiele modyfikacji, przedstawiono wersję standardową, powszechnie występującą w programach komputerowych.

Model turbulencji $k-\varepsilon$ w wersji standardowej oprócz równań ciągłości i N-S dla całkowitego zapisu układu równań różniczkowych przepływu ma również tak zwane równania zamykające transportu energii kinetycznej turbulencji oraz transportu szybkości dyssypacji energii kinetycznej turbulencji (Jamińska, 2012):

$$\frac{d}{dt}(\rho k) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_m} \right] + 2\mu_t \overline{s_{ij} s_{ij}} - \rho \varepsilon \quad (18)$$

$$\frac{d}{dt}(\rho \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_m} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_m} \right] + 2C_{1\varepsilon} \mu_t \overline{s_{ij} s_{ij}} \frac{\varepsilon}{k} - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (19)$$

gdzie: s_{ij} jest składowymi tensora prędkości odkształcenia liniowego, σ_k jest liczbą Prandtla odpowiadającą energii kinetycznej turbulencji, σ_ϵ jest liczbą Prandtla odpowiadającą dyssypacji energii kinetycznej turbulencji, a $C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$ są stałymi modelu.

Stałe modelu w wersji $k-\epsilon$ w wersji standard są następujące:

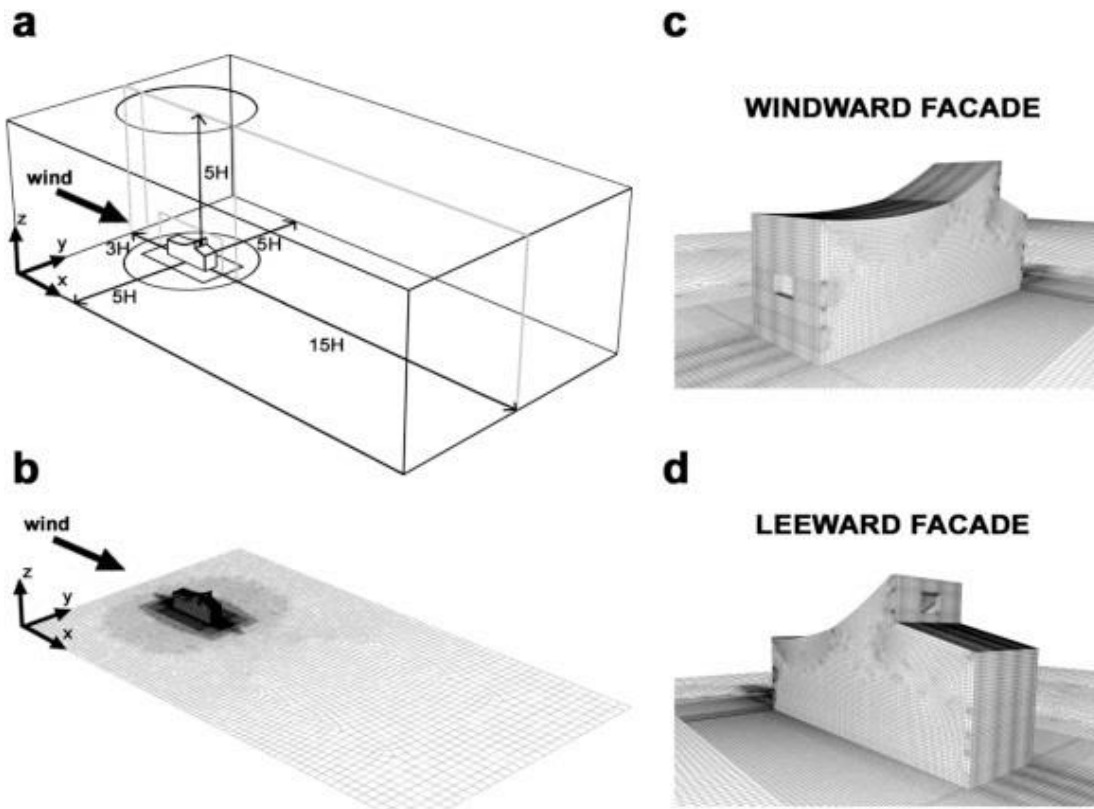
$$C_\mu = 0,09; \sigma_\epsilon = 1,30; \sigma_k = 1,00; C_{1\epsilon} = 1,44; C_{2\epsilon} = 1,92$$

Stała C_μ dotyczy dynamicznego współczynnika lepkości turbulencji μ_t .

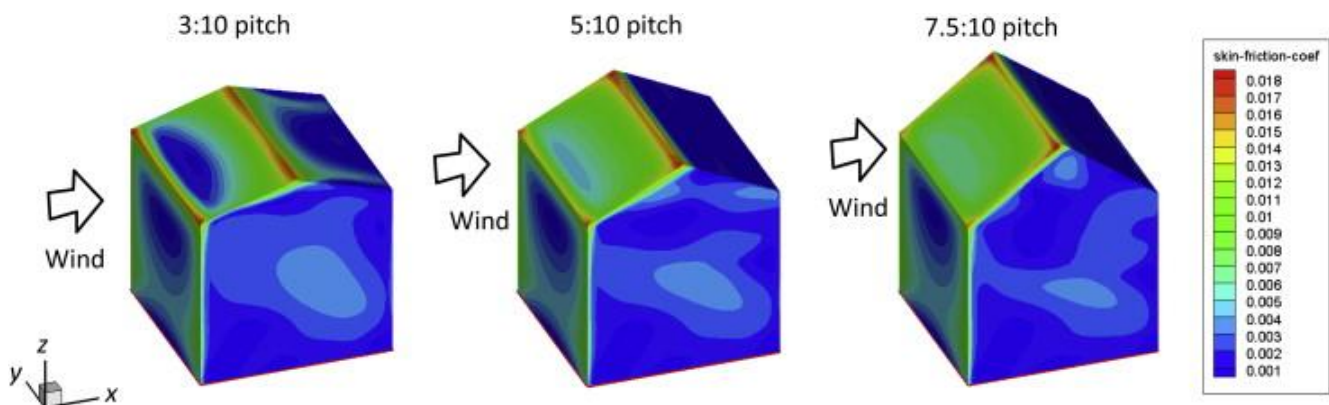
Przeprowadzenie symulacji komputerowej wymaga w pierwszej kolejności wykonania modelu, który zostaje

umieszczony w domenie obliczeniowej pełniąc funkcję poruszającego się otoczenia obiektu, w tym przypadku powietrza. Proces obliczeniowy wymaga ponadto zdefiniowania warunków brzegowych, które obejmują zadanie na wlocie podstawowych profili opisujących działanie wiatru (V , k , ϵ) oraz na wylocie ciśnienia o wartości zerowej. Ponadto, ściany i sufit domeny są opisane warunkiem poślizgu. Przykład przestrzeni obliczeniowej, tak zwanej domeny, pokazano na rysunku 5.

W wyniku przeprowadzonej symulacji komputerowej uzyskiwany jest między innymi rozkład ciśnienia na poszczególnych powierzchniach modelu (rys. 6), jak też rozkład prędkości wokół analizowanej konstrukcji.



Rys. 5. Przykładowa domena obliczeniowa z modelem budowli o nietypowym kształcie (Peren i in., 2015)



Rys. 6. Rozkład ciśnienia na powierzchniach przykładowego modelu po przeprowadzeniu symulacji komputerowej (Tominaga i in., 2015)

4. Podsumowanie

Ustalanie obciążenia wiatrem dla konstrukcji nietypowych jest zagadnieniem złożonym i skomplikowanym. Wpływ na wartości ciśnienia na poszczególnych powierzchniach konstrukcji ma wiele czynników o charakterze losowym, które zwiększają poziom złożoności poruszanego problemu. Przyjęcie prawidłowej wartości ciśnienia jest sprawą niezwykle ważną, gdyż bezpośrednio wpływa na przekroje elementów konstrukcyjnych, a to z kolei zapewnia należyte bezpieczeństwo budowli.

Wcześniejsze i obowiązujące normy projektowe obejmują swoim zakresem jedynie typowe kształty konstrukcji, co znacząco ogranicza możliwości ich stosowania w szczególnych przypadkach projektowych. Przeprowadzanie procesu zbierania obciążenia wiatrem z zastosowaniem schematów typowych może być wykorzystywane do opisu złożonych kształtów budowli, jednakże jest obciążone znaczącym błędem obliczeniowym. Powoduje to zawyżenie wyników, co mija się z inżynierskim podejściem do projektowania konstrukcji. W wytycznych normowych znajduje się zapis o możliwości rozpatrywania konstrukcji nietypowych z wykorzystaniem badań w tunelu aerodynamicznym. Jest to podejście najbliższe rzeczywistości określeniu obciążenia wiatrem, jednak wymaga stworzenia specjalnego modelu oraz dostępności tuneli aerodynamicznych, co wiąże się z dużymi nakładami finansowymi. Próba zastąpienia badań eksperymentalnych jest zastosowanie rozwiązań komputerowej mechaniki płynów do analizy przepływu powietrza wokół bryły konstrukcji. Stosowanie tej metody wiąże się z kolei z trudnościami przy opisie struktury wiatru za pomocą odpowiednich warunków brzegowych dla domeny obliczeniowej, jednak znacząco redukuje koszty realizacji badania.

Zagadnienie określania obciążenia wiatrem nietypowych budowli jest procesem trudnym, wymagającym od projektanta posiadania wiedzy wykraczającej poza branżę budownictwa i skupiającą się wokół dziedziny nazywanej inżynierią wiatrową. Nawet w przypadku podstawowych typów konstrukcji, podczas wyznaczania obciążenia wiatrem według różnych modeli normowych, występują znaczące rozbieżności, które w zakresie charakterystycznego ciśnienia prędkości oscylują w granicach około 15 do 23%. W dobie różnorodnych rozwiązań architektonicznych obiektów, jednoznaczne wskazanie bezpiecznej i efektywnej wartości obciążenia wymaga znajomości podstawowych danych o tym zjawisku, a przede wszystkich dostępnych możliwości rozwiązania problemu projektowego.

Literatura

- Baals D. D., Corliss W. R. (1981). Wind tunnels of NASA. *National Aeronautics and space administration*, Waszyngton.
- Błazik-Borowa E. (2008). Problemy związane ze stosowaniem modelu turbulencji $k-\epsilon$ do wyznaczania parametrów opływu budynków. *Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej*, Lublin.
- Cook N. (2007). Designers' Guide to EN 1991-1-4 Eurocode 1: Actions on structures, general actions part 1-4. Wind actions. *Thomas Telford Publishing*, Londyn.
- Dyrbye C., Hansen S. O. (1999). Wind loads on structures. *John Wiley & Sons*, Chichester.
- Elsner J.W. (1987). Turbulencja przepływów. *Państwowe Wydawnictwo Naukowe*, Warszawa.
- Flaga A. (2008). Inżynieria wiatrowa. Podstawy i zastosowania. *Arkady*, Warszawa.
- Holmes J. D. (2001). Wind loading of structures. *Spon Press*, Londyn.
- Jamińska P. (2012). Wpływ sposobu zdefiniowania struktury wiatru w modelu turbulencji $k-\epsilon$ w wersji standard na rozkład współczynnika ciśnienia na powierzchni ścian prostopadłością. *Budownictwo i Architektura*, 10/2012 93-104.
- Kimbar G. (2013). Symulowanie w tunelu aerodynamicznym wpływu wiatru na rozkład obciążenia ściegiem dachów. *Budownictwo i Architektura*, 12(2), 119-126.
- Peren J. I., van Hooff T., Leite B. C. C., Blocken B. (2015). CFD simulation of wind-driven upward cross ventilation and its enhancement in long buildings: Impact of single-span versus double-span leeward sawtooth roof and opening ratio. *Building and Environment*, Vol. 85, 263-266.
- Tominaga Y., Akabayashi S., Kitahara T., Arinami Y. (2015). Air flow around isolated gable-roof buildings with different roof pitches: Wind tunnel experiments and CFD simulations. *Building and Environment*, Vol. 84, 204-213.
- Walden H. (1991). Mechanika płynów. *Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej*, Warszawa.
- Żurański J. A. (1978). Obciążenia wiatrem budowli i konstrukcji. *Arkady*, Warszawa.
- Żurański J. A., Gaczek M. (2011). Oddziaływania klimatyczne na konstrukcje budowlane według Eurokodu. *Instytut Techniki Budowlanej*, Warszawa.
- Żurański J. A. (2010). Oddziaływania wiatru na konstrukcje budowlane w ujęciu nowej normy PN-EN 1991-1-4:2008. *Inżynieria i Budownictwo*, R. 66, Nr 7, 360-367.

PROBLEMS OF ESTABLISHING WIND LOAD IN UNTYPICAL BUILDING STRUCTURES

Abstract: In times of advanced and modern architectural solutions, prediction of wind load can be a significant problem. This paper presents the issues of establishing wind load affecting untypical building structures. The elaboration includes an overview of methods used in determining the wind load, especially those related to wind tunnel research, computer analysis of the air flow and normative models.