PRACE NAUKOWE
Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie

SCIENTIFIC ISSUES
Jan Długosz University in Częstochowa

TECHNIKA, INFORMATYKA, INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA

TECHNOLOGY, COMPUTER SCIENCE, SAFETY ENGINEERING

IV

Częstochowa 2016

Redaktor naczelny / *Editor-in-chief*: dr inż. Marcin SOSNOWSKI
Redaktor pomocniczy / *Coeditor*: dr Tomasz PRAUZNER

Recenzenci współpracujący / *Reviewers:*

prof. Jan BUZALKA – *Academy of the Police Force in Bratislava, Slovakia*
prof. Tomas KOZIK – *University of Constantine the Philosopher in Nitra, Slovakia*
prof. Jozef METEŇKO – *Academy of the Police Force in Bratislava, Slovakia*
prof. Josef REITŠPÍS – *University of Security Management in Košice, Slovakia*
assoc. prof. Radomir ŠČUREK – *Technical University of Ostrava, Czech Republic*
prof. Ivana TUREKOVA – *University of Constantine the Philosopher in Nitra, Slovakia*
assoc. prof. Samuel UHRIN – *Academy of the Police Force in Bratislava, Slovakia*
dr hab. inż. Wioletta BAJDUR – *Politechnika Częstochowska*
dr hab. inż. Adam GNATOWSKI – *Politechnika Częstochowska*
prof. Jerzy KWAPULIŃSKI – *Śląski Uniwersytet Medyczny*
dr hab. inż. Marek LIS – *Politechnika Częstochowska*
dr hab. Henryk NOGA – *Instytut Techniki*
dr hab. inż. Stanisław SZWAJA – *Politechnika Częstochowska*

Redaktorzy tematyczni / *Topic Editors*

dr hab. inż. Jerzy PISAREK, dr hab. inż. Andrzej ROMAN
dr hab. Mikhail SELIANINAU, dr hab. Jacek DWORZECKI

Przygotowanie techniczne do druku: Katarzyna CIESIELSKA

Korekta: Andrzej MISZCZAK

Projekt okładki: Damian RUDZIŃSKI

© Copyright by Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
Częstochowa 2016

Czasopismo indeksowane w: / *Journal indexed in:*

- BazTech http://baztech.icm.edu.pl
- Index Copernicus Journal Master List http:// indexcopernicus.com

Pismo recenzowane
Podstawową wersją periodyku jest wersja papierowa

ISSN 2300-5343

Wydawnictwo im. Stanisława Podobińskiego
Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
42-200 Częstochowa, ul. Waszyngtona 4/8
Tel. (34) 378-43-29, fax (34) 378-43-19
www.ajd.czest.pl
e-mail: wydawnictwo@ajd.czest.pl

SPIS TREŚCI

Wstęp ..... .11

Wioletta M. Bajdur, Marcin Mrówczyński

Analiza zagrożeń środowiska pracy w elektrowniach cieplnych-węglowych 13

Teresa Bajor, Marlena Krakowiak

Czynniki psychospołeczne a ocena ryzyka zawodowego w pracy strażaka 25

Agnieszka Bąbelewska, Renata Musielińska, Wojciech Ciesielski

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi kory sosny zwyczajnej Załęczańskiego Parku Krajobrazowego – ocena zagrożenia 33

Szymon Berski, Radosław Szatan

Zastosowanie klastra wysokiej dostępności w bezpieczeństwie relacyjnych baz danych 49

Borys V. Bolibrukch, I.M. Krasutska

Prognozowanie występowania sytuacji kryzysowych na instalacjach wykorzystujących amoniak 59

Łukasz Budny, Marcin Sosnowski, Tomasz Dembiczak, Piotr Sawicki, Krzysztof Gospodarek, Katarzyna Ciesielska, Marek Orkisz

Projekt i analiza ruchu silnika z wirującym tłokiem 69

Anna Caban, Paweł Stradomski

Podstawowe obowiązki pracodawcy w zakresie występowania czynników rakotwórczych i/lub mutagennych w środowisku pracy 77

Małgorzata Deska, Tomasz Girek, Barbara Herman

Środki konserwujące w preparatach kosmetycznych i bezpieczeństwo ich stosowania 87

Renata Dobrzyńska

Wpływ produktów pożaru na zdrowie i życie człowieka 109

Jacek Dworzecki, Grzegorz Gudzbeler

System eCall jako nowy instrument poprawy bezpieczeństwa ruchu drogowego w Unii Europejskiej 119

Jacek Dworzecki, Marcin Sosnowski

Dokumenty strategiczne oraz regulacje prawne OECD oraz UE dotyczące ujawniania i zwalczania przestępczości podatkowej 129

Alina Gil, Krzysztof Senderecki

Mechanizmy zabezpieczania transakcji elektronicznych 147

Adam Gnatowski, Mateusz Chyra

Analiza wpływu kontroli parametrów technologicznych i środowiska pracy na jakość rur wytwarzanych w procesie wytłaczania 163

Adam Gnatowski, Mateusz Chyra

Właściwości termomechaniczne kompozytu polietylenu z napełniaczem pochodzącym z przemiału dywaników samochodowych 173

Agnieszka Godela, Monika Lewańska, Dominika Olszewska, Magdalena Myga-Nowak

Bezpieczeństwo żywności w Polsce - przegląd najważniejszych zagadnień 183

Marek Hütter, Radomir Ščurek

Możliwości wykorzystania bezzałogowych statków powietrznych do celów terrorystów 195

Adam Idzikowski, Anna Makowska

Ocena bezpieczeństwa pracy na stanowiskach administracyjnych w jednostkach samorządu terytorialnego 203

Józef Iwaszko

Płyty azbestowo-cementowe - badania mikrostrukturalne włókien azbestu 215

Marcin Janik

Dynamika rozwoju epidemii w zamkniętej populacji dla wybranych patogenów 225

Joanna Kończyk, Agnieszka Sobianowska-Turek, Katarzyna Sobianowska

Odzysk niklu, kadmu i kobaltu ze zużytych baterii 233

Paweł Łukaszczuk, Daria Olszewska

Wpływ czasu użytkowania na temperaturę zapłonu wybranych olejów spożywczych 247

Jozef Meteňko

Wiedza kryminalistyczna zespołów identyfikujących ofiary katastrof 259

Renata Musielińska, Agnieszka Bąbelewska, Wojciech Ciesielski

Ocena zagrożenia ołowiem i kadmem borówki czernicy (Vaccinium myrtillus L.) z terenu Załęczańskiego Parku Krajobrazowego 279

Mariusz Ożóg

Mieszanina hydroksymetylowych pochodnych melemu jako potencjalny komponent termopęczniejących powłok stosowanych w ochronie przeciwpożarowej 295

Katarzyna Pach, Jacek Filipecki, Bartosz Zawada, Edmund Golis, Małgorzata Hyla, Jarosław Krasowski, Leszek Kokot, Agnieszka Dymarek

Badania strukturalne materiałów stosowanych do ochrony przed zagrożeniami pyłami w środowisku pracy za pomocą spektroskopii czasu życia pozytonów 309

Michał Pałęga, Wiesław Kulma

Organizacja i funcjonowanie Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego w świetle działań ratowniczych na obszarze wybranej jednostki samorządowej 319

Jerzy Pisarek

Wieloczynnikowa analiza gazowych zanieczyszczeń powietrza 333

Tomasz Prauzner

Deterministyczne programy symulacyjne jako narzędzie projektowania systemów technicznych 351

Paweł Ptak, Tomasz Prauzner

Diagnostyka powłok ochronnych w badaniach i dydaktyce 359

Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Damian Kulawik, Andrzej Holi, Anna Żurkowska, Katarzyna Serdiuk, Marek Ożarowski, Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz

Zastosowanie nanorurek węglowych w nanoelektronice i materiałach akumulujących energię 367

Henryk Radomiak, Korneliusz Łukasiak, Hubert Matysiak, Dorota Musiał, Agnieszka Bala-Litwiniak

Wygaszanie płomienia falą akustyczną 377

Andrzej Roman

Wpływ zjawiska wypierania prądu na straty mocy w anizotropowych materiałach magnetycznych 389

Joanna Rut, Tomasz Wołczański

Ocena stanu technicznego i działań organizacyjnych w dziale produkcyjnym wybranego przedsiębiorstwa 397

Mikhail Selianinau

Zastosowanie modularnej technologii obliczeniowej do tworzenia kryptograficznych systemów ochrony informacji 415

Joanna Świątek-Prokop, Ewelina Nowak, Ryszard Prokop

Analiza stanu wiedzy mieszkańców środowiska wiejskiego w zakresie możliwych zagrożeń ekologicznych 427

Joanna Świątek-Prokop, Marcin Skirucha

Wykorzystanie diagramu Ishikawy do identyfikacji zagrożeń pieszych w ruchu miejskim 441

Agnieszka Tomaszewska

Mikroskopia sił atomowych jako narzędzie do oceny jakości powierzchni soczewek kontaktowych 455

Agnieszka Tomaszewska

Badania STM nanostruktur utworzonych na powierzchni Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ po naparowaniu 8.7 ML Ni 469

Agnieszka Ubowska, Marcin Kotrys

Zagrożenia podczas magazynowania kwasu siarkowego w Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. 477

Monika Zajemska, Henryk Radomiak, Dorota Musiał, Anna Poskart, Александр Олегович Ерёмин, Monika Jarnecka, Anna Chamara, Kamila Śpiewak, Przemysław Rajca, Magdalena Kocyba, Maciej Janicki, Kinga Boroń

Wykorzystanie techniki obliczeniowej do modelowania bezpiecznej pracy przemysłowej komory grzewczej 491

CONTENTS

Introduction……11

Wioletta M. Bajdur, Marcin Mrówczyński

Analysis of work environment hazards at the thermal power plants - coal-based 13

Teresa Bajor, Marlena Krakowiak

Psychosocial factors and occupational risk assessment for fireman work 25

Agnieszka Bąbelewska, Renata Musielińska, Wojciech Ciesielski

Pollution of scots pine bark with heavy metals in the Załęcze Landscape Park – assessment of the risk..... 33

Szymon Berski, Radosław Szatan

Application of high availability cluster for security of relational databases 49

Borys V. Bolibrukch, I.M. Krasutska

Forecasting of emergency situation at facilities with ammonia presence 59

Łukasz Budny, Marcin Sosnowski, Tomasz Dembiczak, Piotr Sawicki, Krzysztof Gospodarek, Katarzyna Ciesielska, Marek Orkisz

Design and motion analysis of rotary engine 69

Anna Caban, Paweł Stradomski

Main obligations of the employer in terms of occurrence carcinogenic and/or mutagenic substances in environmental work..... 77

Małgorzata Deska, Tomasz Girek, Barbara Herman

Preservatives in cosmetic preparations and safety of their applications..... 87

Renata Dobrzyńska

Influence products of fire on health and human life..... 109

Jacek Dworzecki, Grzegorz Gudzbeler

System eCall as a new instrument to improve road safety in the European Union..... 119

Jacek Dworzecki, Marcin Sosnowski

Strategic documents and regulations OECD and EU used for the identification and fight against tax fraud..... 129

Alina Gil, Krzysztof Senderecki

Mechanisms for securing electronic transactions 147

Adam Gnatowski, Mateusz Chyra

Analysis of the impact of technological parameters control and work environment on the quality pipes made in extrusion technology 163

Adam Gnatowski, Mateusz Chyra

Thermal and mechanical properties of the polyethylene composite with filler derived from the milling of car carpets..... 173

Agnieszka Godela, Monika Lewańska, Dominika Olszewska, Magdalena Myga-Nowak

Food safety in Poland - overview of the most important issues..... 183

Marek Hütter, Radomir Ščurek

Possibilities of misuse of unmanned aerial vehicles (UAV) to terrorist targets 195

Adam Idzikowski, Anna Makowska

Assessment of occupational safety at administrative positions in local government units 203

Józef Iwaszko

Asbestos-cement panels – microstructural investigations of asbestos fibres..... 215

Marcin Janik

Dynamics of development of epidemic in a closed population for some pathogens..... 225

Joanna Kończyk, Agnieszka Sobianowska-Turek, Katarzyna Sobianowska

Nickel, cadmium and cobalt recovery from spent batteries 233

Paweł Łukaszczuk, Daria Olszewska

Influence of time of use on the flash point of selected vegetable oils..... 247

Jozef Meteňko

Knowledge of criminalistics for after catastrophe teams 259

Renata Musielińska, Agnieszka Bąbelewska, Wojciech Ciesielski

Assessment of risk of lead and cadmium contamination to bilberry (Vaccinium myrtillus L.) from the area of the Załęcze Landscape Park..... 279

Mariusz Ożóg

The mixture of hydroxymethyl derivatives of melem as potential component of intumescent coatings for fire protection..... 295

Katarzyna Pach, Jacek Filipecki, Bartosz Zawada, Edmund Golis, Małgorzata Hyla, Jarosław Krasowski, Leszek Kokot, Agnieszka Dymarek

Study structural materials used for protection against risks dust environmental work with life time spectroscopy positron 309

Michał Pałęga, Wiesław Kulma

The organization and functioning of national emergency and fire system in the field of rescue activities in the area of a selected self-government unit..... 319

Jerzy Pisarek

The multifactorial analysis of gaseous pollutions of the air..... 333

Tomasz Prauzner

Deterministic simulation programs as a tool for designing technical systems 351

Paweł Ptak, Tomasz Prauzner

Diagnostics of protective coatings in research and teaching..... 359

Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Damian Kulawik, Andrzej Holi, Anna Żurkowska, Katarzyna Serdiuk, Marek Ożarowski, Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz

Application of carbon nanotubes for nanoelectronics and energy storage materials 367

Henryk Radomiak, Korneliusz Łukasiak, Hubert Matysiak, Dorota Musiał, Agnieszka Bala-Litwiniak

Flame extinguishing by the acoustic wave..... 377

Andrzej Roman

The influence of the skin effect on power losses in anisotropic magnetic materials 389

Joanna Rut, Tomasz Wołczański

Evaluation of technical condition and organizational activities in the production department of the company 397

Mikhail Selianinau

Application of modular computing technology for creating a cryptographic information security system 415

Joanna Świątek-Prokop, Ewelina Nowak, Ryszard Prokop

State of the art among rural community residents in possible environmental hazards..... 427

Joanna Świątek-Prokop, Marcin Skirucha

Ishikawa diagram use to identify hazards of pedestrians in urban traffic 441

Agnieszka Tomaszewska

Atom force microscopy as a tool for the evaluation of the quality of contact lenses surface..... 455

Agnieszka Tomaszewska

STM study of nanostructures grown on Ag/Si(111)-√3×√3 surface evaporated by 8.7 ML Ni 469

Agnieszka Ubowska, Marcin Kotrys

Hazards during the storage of sulfuric acid in the Grupa Azoty Zakłady Chemiczne "Police" S.A. 477

Monika Zajemska, Henryk Radomiak, Dorota Musiał, Anna Poskart, Александр Олегович Ерёмин, Monika Jarnecka, Anna Chamara, Kamila Śpiewak, Przemysław Rajca, Magdalena Kocyba, Maciej Janicki, Kinga Boroń

Application of computational techniques to model the safe operation of industrial heating chamber..... 491

WSTĘP

Instytut Techniki i Systemów Bezpieczeństwa (dawniej Instytut Edukacji Technicznej i Bezpieczeństwa) funkcjonujący w ramach Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie przekazuje w ręce Czytelników czwarty tom czasopisma naukowego „***Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa***". Z przyjemnością informujemy, iż znajduje się ono w części B ujednoliconego wykazu czasopism naukowych, z przydzielonymi 7 punktami za umieszczoną w nim publikację. Redakcja zamierza czynić aktywne starania zmierzające do dalszego zwiększenia punktacji w latach kolejnych.

Aktualny tom, podobnie jak poprzednie, charakteryzuje się dużą interdyscyplinarnością, niemniej opublikowane artykuły naukowe merytorycznie ściśle powiązane są z techniką, informatyką i szeroko rozumianą inżynierią bezpieczeństwa.

Dobitnym przykładem artykułów prezentujących treści ściśle techniczne są publikacje dotyczące m.in. analizy wpływu kontroli parametrów technologicznych i środowiska pracy na jakość rur wytwarzanych w procesie wytłaczania, właściwości termomechanicznych kompozytu polietylenu z napełniaczem pochodzącym z przemiału dywaników samochodowych, badań strukturalnych materiałów za pomocą spektroskopii czasu życia pozytonów, projektu i analizy ruchu silnika z wirującym tłokiem, badań mikrostrukturalnych włókien azbestu w płytach azbestowo-cementowych, wieloczynnikowej analizy gazowych zanieczyszczeń powietrza, diagnostyki powłok ochronnych, zastosowania nanorurek węglowych w nanoelektronice i materiałach akumulujących energię, wygaszania płomienia falą akustyczną, wpływu czasu użytkowania na temperaturę zapłonu olejów spożywczych, zjawiska wypierania prądu i jego wpływu na straty mocy w anizotropowych materiałach magnetycznych, mikroskopii sił atomowych jako narzędzia do oceny jakości powierzchni soczewek kontaktowych oraz badań STM nanostruktur.

Licznie reprezentowane są też prace dotyczące wykorzystania nowoczesnych narzędzi informatycznych w zagadnieniach technicznych. Wymienić tu można artykuły prezentujące mechanizmy zabezpieczenia transakcji elektronicznych, zastosowanie klastra wysokiej dostępności w bezpieczeństwie relacyjnych baz danych, programy symulacyjne jako narzędzia projektowania systemów technicznych, zastosowanie modularnej technologii obliczeniowej do

tworzenia kryptograficznych systemów ochrony informacji czy wykorzystanie techniki obliczeniowej do modelowania bezpiecznej pracy przemysłowej komory grzewczej.

Bardzo szeroko omawiane są również kwestie bezpośrednio związane z bezpieczeństwem, czego dowodem są teksty prezentujące stan wiedzy na temat analizy zagrożeń środowiska pracy w elektrowniach cieplnych-węglowych, oceny ryzyka zawodowego w kontekście czynników psychospołecznych, oceny zagrożeń wynikających z zanieczyszczenia metalami ciężkimi, prognozowania występowania sytuacji kryzysowych, obowiązków pracodawcy w zakresie występowania czynników rakotwórczych i mutagennych w środowisku pracy, środków konserwujących i bezpieczeństwa ich stosowania w preparatach kosmetycznych, bezpieczeństwa żywności, oceny bezpieczeństwa pracy, innowacyjnych powłok stosowanych w ochronie przeciwpożarowej, organizacji i funkcjonowania krajowego systemu ratowniczo-gaśniczego, oceny stanu bezpieczeństwa technicznego w przedsiębiorstwach, wpływu produktów pożaru na organizm człowieka, dynamiki rozwoju epidemii czy zagrożeń podczas magazynowania kwasu siarkowego.

W świetle narastających zagrożeń związanych z przestępczością oraz w związku z rozszerzeniem zainteresowań naukowych pracowników Instytutu, jak również współpracujących z nim naukowców, w aktualnym tomie znalazły się też prace dotyczące kryminalistycznych aspektów bezpieczeństwa. Wymienić tu należy artykuły traktujące o działaniach zespołów identyfikujących ofiary katastrof, możliwości wykorzystania bezzałogowych statków powietrznych do celów terrorystycznych oraz przedstawiające uregulowania prawne dotyczące przestępczości podatkowej.

Interesujące są również prace dotyczące odzysku niklu, kadmu i kobaltu ze zużytych baterii, analizy stanu wiedzy mieszkańców środowisk wiejskich w zakresie możliwych zagrożeń ekologicznych, bezpieczeństwa ruchu drogowego oraz wykorzystania diagramu Ishikawy do identyfikacji zagrożeń pieszych w ruchu miejskim.

Wszystkie zamieszczone w tomie czwartym prace, prezentują oryginalny dorobek naukowy w określonych dziedzinach lub stanowią istotną wartość w obszarze zastosowań praktycznych, jak i upowszechniania wiedzy.

Marcin Sosnowski

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 13–23

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.01

Wioletta M. Bajdur, Marcin Mrówczyński
Katedra Systemów Technicznych i Bezpieczeństwa
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: wiolawb@poczta.onet.pl

ANALIZA ZAGROŻEŃ ŚRODOWISKA PRACY W ELEKTROWNIACH CIEPLNYCH-WĘGLOWYCH

Streszczenie. Jednym z najważniejszych zagadnień dotyczących środowiska pracy jest identyfikacja i analiza zagrożeń. Zagrożenia określamy na podstawie pomiaru częstości i ilości różnorodnych czynników występujących w środowisku pracy. Pracodawca wskazuje czynniki szkodliwe po przeprowadzeniu rozpoznania źródeł emisji oraz warunków wykonywania pracy, które mają wpływ na poziom stężeń lub natężeń tych czynników lub na poziom narażenia na oddziaływanie tychże. W elektrowniach cieplnych produkujących energię elektryczną z paliw kopalnych (węgiel) prowadzi się badania i pomiary praktycznie większości czynników z grup czynników fizycznych i chemicznych, na które może być narażony pracownik w środowisku pracy. W artykule przedstawiono identyfikację zagrożeń w elektrowni cieplnej i dokonano ich analizy z uwzględnieniem metod eliminacji tych zagrożeń.
Słowa kluczowe: czynniki chemiczne, fizyczne i psychofizyczne, elektrownie cieplne, eliminacja zagrożeń.

ANALYSIS OF WORK ENVIRONMENT HAZARDS AT THE THERMAL POWER PLANTS - COAL-BASED

Abstract. One of the most essential issue regarding work environment is identification and analysis of hazards. Hazards are defined based on measurement of frequency and number of various factors occurring at the work environment. The employer specifies harmful factors after recognizing sources of emission and work conditions, which influence levels of concentrations or intensity of the mentioned factors, or level of exposure to the mentioned factors. Tests and measurements of practically all physical and chemical factors, to which the worker at the work environment may be exposed, are carried out in thermal power plants which generate electric energy of fossil fuels (coal). The

article covers identification of hazards at the thermal power plant and their analysis considering methods of their elimination.
Keywords: chemical factors, physical and psycho-physical factors, thermal power plants, hazards elimination.

Wstęp

Przemysł energetyczny należy do sektorów gospodarki o szkodliwym wpływie na środowisko naturalne (zanieczyszczenia i zmiany w krajobrazie) i zdrowie. W Unii Europejskiej podejmuje się skoordynowane działania na rzecz ograniczenia tego szkodliwego wpływu poprzez integrację polityki energetycznej z polityką ekologiczną.

Bezpieczeństwo energetyczne jest kwestią strategiczną dla każdego państwa. System wytwarzania i przesyłania energii elektrycznej, obok systemu transportowego, warunkuje sprawne funkcjonowanie jego gospodarki [1].

W elektrowniach cieplnych produkujących energię elektryczną z paliw kopalnych (węgiel) prowadzi się badania i pomiary praktycznie większości czynników z grup czynników fizycznych i chemicznych, na które może być narażony pracownik w środowisku pracy. Badania i pomiary czynników występujących w środowisku pracy należą do pracodawcy.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. nr 33) określa:

- tryb, metody, rodzaj i częstotliwość wykonywania badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia występujących w środowisku pracy,
- przypadki, w których konieczne jest prowadzenie pomiarów ciągłych,
- wymagania, jakie powinny spełniać laboratoria wykonujące badania i pomiary,
- sposoby rejestrowania i przekazywania wyników badań i pomiarów,
- wzory dokumentów oraz sposób udostępniania wyników badań i pomiarów pracownikom.

Od pracodawcy wymagane jest również wskazanie czynników szkodliwych, po przeprowadzeniu rozpoznania źródeł emisji oraz warunków wykonywania pracy, które mają wpływ na poziom stężeń lub natężeń tych czynników lub na poziom narażenia na oddziaływanie tychże. Szczególnie należy uwzględnić:

- rodzaj tych czynników,
- procesy technologiczne,

- wyposażenie techniczne, w tym maszyny, urządzenia, instalacje i narzędzia, które mogą być źródłem emisji czynników szkodliwych, z uwzględnieniem wyników pomiarów tej emisji dostarczonych przez producentów,
- środki ochrony zbiorowej i dane dotyczące ich użytkowników,
- rzeczywisty czas narażenia na oddziaływanie czynników szkodliwych dla zdrowia, z uwzględnieniem obowiązującego u pracodawcy systemu i rozkładu czasu pracy.

Analizie podlega także organizacja pracy i sposoby jej wykonywania. Działania dotyczące rozpoznania i typowania czynników szkodliwych oraz ich badania, mierzenia i pobierania próbek muszą być ponadto konsultowane z pracownikami lub ich przedstawicielami (w trybie przyjętym w zakładzie pracy) [3].

W artykule przedstawiono krótką charakterystykę przemysłu energetycznego w Polsce i na świecie oraz identyfikację zagrożeń w elektrowni cieplnej. Dokonano także ich analizy, z uwzględnieniem metod eliminacji tych zagrożeń.

Przemysł energetyczny w Polsce i na świecie

Rozwój gospodarczy państw jest uzależniony od dostępu do energii. Prognozuje się, że do 2040 r. gospodarka światowa będzie rosła w średnim tempie 2,8% rocznie. Uwzględniając przewidywane stałe zwiększanie efektywności w wytwarzaniu energii, wzrost globalnego sektora energetycznego będzie wynosić 1,1% rocznie. Przewiduje się, że spadać będzie znaczenie źródeł konwencjonalnych (energia z węgla i ropy naftowej – przewidywany wzrost o 0,4% rocznie), przy jednoczesnym wzroście udziału źródeł odnawialnych (energia słoneczna, wiatrowa, wodna i geotermalna – wzrost o 7,4% rocznie). Rozwój energetyki odnawialnej powinien się przyczynić do osiągnięcia udziału około 20% globalnie wytwarzanej energii w 2040 roku [6].

Przedstawiony w tabeli 1 udział procentowy elektrowni atomowych w produkcji energii elektrycznej w Belgii, Chinach i Francji oraz elektrowni wodnych we wszystkich wymienionych krajach potwierdza wyraźny rozwój alternatywnych źródeł pozyskiwania energii, głównie ze źródeł odnawialnych. Energetyka w skali światowej jest to sektor, który budzi duże zainteresowanie inwestorów. Projekty związane z zaopatrzeniem w gaz, wodę i energię elektryczną stanowią około 8–10% wszystkich światowych inwestycji w ostatnich latach.

Tab. 1. Procentowy udział produkcji energii elektrycznej według typów elektrowni w wybranych państwach

Państwo	Elektrownie cieplne	Elektrownie wodne	Elektrownie atomowe
Belgia	42,1	1,6	56,3
Brazylia	6,8	93,2	-
Chiny	80,4	18,1	1,5
Francja	7,3	17,0	75,7
Norwegia	0,5	99,5	-
Polska	97,2	2,8	-

Źródło: Opracowanie własne: www.wikipedia.pl: *Energetyka na świecie.*

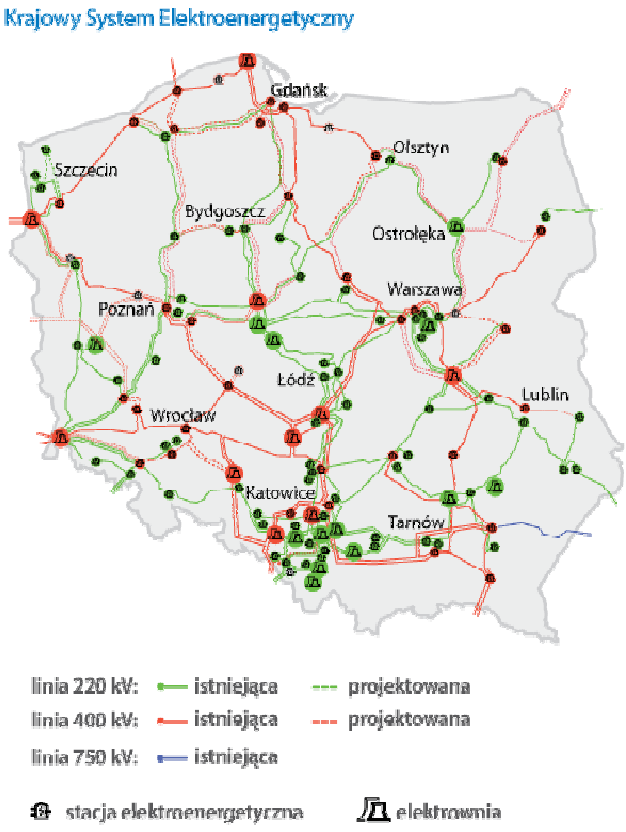
Skutkiem zmian strukturalnych w przemyśle energetycznym w Polsce jest jego konsolidacja w grupy kapitałowe. Według danych URE, trzej najwięksi wytwórcy dysponowali ponad połową mocy zainstalowanych i odpowiadali za prawie 2/3 produkcji energii elektrycznej w kraju. Do największych firm w sektorze należą obecnie [7]:

- **Grupa kapitałowa (GK) PGE –** firma zarządzająca ponad 40 elektrowniami i elektrociepłowniami, 8 operatorami sieci dystrybucyjnych, 7 przedsiębiorstwami sprzedaży detalicznej i 3 kopalniami węgla brunatnego. Produkuje około 40% energii elektrycznej i ma zainstalowaną moc na poziomie 13,1 GW.
- **GK Tauron –** posiada elektrownie węglowe o łącznie zainstalowanej mocy 5,3 GW, 35 elektrowni wodnych (132 MW) i dwie farmy wiatrowe (61 MW), wytwarza 14% energii elektrycznej i 16% energii cieplnej w kraju.
- **GK Enea –** operator elektrowni węglowej w Kozienicach (2,9 GW) i dystrybutor energii w zachodniej Polsce, łączna moc zainstalowana grupy to 3,1 GW.
- **EDF –** operator m.in. elektrowni w Rybniku, posiada moc zainstalowaną 3,5 GW i odpowiada za 10% produkcji energii elektrycznej oraz 15% energii cieplnej w Polsce. Grupa ta należy do francuskiego inwestora.
- **ZE PAK –** drugi co do wielkości podmiot produkujący energię z węgla brunatnego, z mocą zainstalowaną 2,9 GW. Jest producentem 12% energii elektrycznej w Polsce.

– **GK Energa –** jest operatorem 47 elektrowni wodnych i elektrowni węglowej w Ostrołęce.

Dystrybucja energii elektrycznej opiera się na **sieci przesyłowej**, której właścicielem i nadzorcą w Polsce jest spółka PSE Operator. PSE realizuje zadania operatora systemu przesyłowego, w oparciu o posiadaną sieć przesyłową najwyższych napięć, którą tworzą:

1. 242 linie o łącznej długości 13 396 km, w tym:
   – jedna linia o napięciu 750 kV o długości 114 km,
   – 74 linie o napięciu 400 kV o łącznej długości 5340 km,
   – 167 lini o napięciu 220 kV o łącznej długości 7942 km
2. 100 stacji najwyższych napięć (NN),
3. podmorskie połączenie dla prądu stałego 450 kV Polska – Szwecja o całkowitej długości 254 km [10].



Rys. 1. Krajowy System Elektroenergetyczny
Źródło: PSE S.A.

Całkowita zdolność przepustowa połączeń polskiego systemu elektroenergetycznego z krajami Unii Europejskiej wynosi 2000–3000 MW (w zależności od konfiguracji pracy systemu) i jest ograniczona zdolnościami przesyłowymi wewnątrz krajowego systemu. Obecna moc połączeń transgranicznych spełnia cel uznany przez Radę Europy, mówiący o minimum 10% zdolności przesyłowej połączeń transgranicznych w stosunku do mocy zainstalowanej w krajowym systemie elektroenergetycznym.

Analiza zagrożeń w elektrowniach cieplnych - węglowych

W środowisku pracy możemy spotkać się z różnymi czynnikami szkodliwymi dla zdrowia, niebezpiecznymi bądź uciążliwymi. Przedstawiono tu przyjęty powszechnie podział tych czynników, ze względu na sposób i rodzaj zagrożeń, jaki powodują one w środowisku pracy.

Czynniki niebezpieczne (urazowe), które działając na człowieka w sposób najczęściej nagły, mogą spowodować u niego uraz (wypadek przy pracy). Do grupy tej zaliczamy kilka podstawowych typów zagrożeń:

- zagrożenia elementami ruchomymi i luźnymi,
- zagrożenia elementami ostrymi i wystającymi,
- zagrożenia związane z przemieszczaniem się ludzi,
- zagrożenia porażeniem prądem elektrycznym,
- zagrożenia poparzeniem,
- zagrożenia pożarem lub/i wybuchem.

Czynniki szkodliwe i uciążliwe działające na pracownika przez dłuższy okres mogą spowodować obniżenie sprawności fizycznej i psychicznej pracownika lub zmiany w stanie jego zdrowia, a w konsekwencji doprowadzić do choroby zawodowej.

Czynniki te dzielimy na cztery podstawowe typy: czynniki fizyczne, chemiczne, biologiczne i psychofizyczne. Najczęściej w przemyśle energetycznym występują czynniki fizyczne, do których zaliczamy: hałas (ustalony i nieustalony, hałas infradźwiękowy, hałas ultradźwiękowy), mikroklimat, promieniowanie optyczne (widzialne, podczerwone i ultrafioletowe), promieniowanie jonizujące, promieniowanie laserowe, pole elektromagnetyczne (niskiej i wysokiej częstotliwości), pole elektrostatyczne, pyły przemysłowe i wibrację (ogólną i miejscową, oddziałującą na organizm człowieka przez kończyny górne). Często spotykaną grupą czynników są czynniki chemiczne, które są w zależności od działania na organizm ludzki, dzielą się na: substancje toksyczne, substancje drażniące, substancje uczulające, substancje rakotwórcze, substancje mutagenne, substancje upośledzające układ rozrodczy. Rzadziej spotykane są czynniki biologiczne, obejmujące drobnoustroje komórkowe, pasożyty

wewnętrzne, jednostki bezkomórkowe zdolne do replikacji lub przenoszenia materiału genetycznego, w tym zmodyfikowane genetycznie hodowle komórkowe, które mogą być przyczyną zakażenia, alergii lub zatrucia. Do czwartej grupy zalicza się obciążenia psychofizyczne oraz fizyczne (statyczne i dynamiczne). Jak wynika z analiz dotyczących identyfikacji zagrożeń, w elektrowniach cieplnych możemy spotkać się praktycznie z wszystkimi rodzajami zagrożeń istniejącymi w środowisku pracy. Wynika to głównie ze specyfiki zakładu, jakim jest elektrownia, która powoduje, że niektóre działania i czynności, np.: oczyszczanie ścieków, uzdatnianie wody, remonty urządzeń i maszyn, magazynowanie paliw są bardziej opłacalne i bezpieczniejsze na terenie zakładu niż poza nim. Ponadto część wymienionych zagrożeń występuje sporadycznie lub ma charakter incydentalny, wynikający choćby z wymiany elementów bądź urządzeń, po której to czynności dane zagrożenie zostaje zlikwidowane, np. wymiana rynien areacyjnych wyłożonych azbestem w instalacji odpopielania na rynny wyłożone włóknami kompozytowymi itp.

Metody eliminacji zagrożeń

Eliminację lub ograniczenie wpływów czynników szkodliwych, niebezpiecznych i uciążliwych występujących w procesie pracy możemy realizować poprzez wprowadzenie i przestrzeganie następujących zasad [9]:

1. Wyeliminowanie źródeł czynników niebezpiecznych i szkodliwych:
   - dobór nieszkodliwych lub mniej szkodliwych surowców jeśli to możliwe;
   - dobór procesów technologicznych, maszyn i urządzeń nie stwarzających zagrożeń czynnikami fizycznymi;
   - eliminowanie nieprawidłowych zachowań pracowników przez zastosowanie bezpiecznych rozwiązań technicznych;
2. Odsunięcie człowieka z obszaru działania czynników szkodliwych i niebezpiecznych:
   - robotyzacja procesów produkcyjnych;
   - mechanizacja, automatyzacja (zdalne sterowanie i obserwowanie procesu);
   - wydzielenie lub optymalne rozmieszczenie uciążliwych urządzeń;
   - zastosowanie sygnalizacji stanów niebezpiecznych lub uniemożliwienie człowiekowi wejścia w strefę zagrożenia;
3. Ograniczenie wpływu czynników szkodliwych i niebezpiecznych poprzez zastosowanie ochron osobistych:
   - dobór i właściwe stosowanie ochron osobistych;
   - dbanie o dobry stan i konserwacja ochron osobistych;
   - egzekwowanie od pracowników stosowania środków ochrony osobistej;

- szkolenie pracowników z zasad prawidłowego stosowania środków ochrony indywidualnej;
- przestrzeganie zasad przydziału ochron indywidualnych;
- umieszczanie w odpowiednim miejscu znaków nakazujących stosowanie ochron osobistych;

4. Ograniczenie wpływu czynników szkodliwych i niebezpiecznych na człowieka przez osłonięcie strefy narażenia
   - stosowanie odpowiednich kubatur budynków i pomieszczeń;
   - hermetyzacja procesów produkcyjnych;
   - stosowanie zbiorowych środków ochrony w pomieszczeniach;
   - stosowanie środków ochrony przed przenikaniem emitowanych czynników;
5. Odpowiedni dobór pracowników:
   - przestrzeganie przeciwwskazań zdrowotnych do zatrudnienia na danym stanowisku;
   - zatrudnianie na danym stanowisku pracowników o odpowiednich kwalifikacjach;
   - dobór psychologiczny;
   - odpowiednia organizacja procesu pracy;
   - uprawnienia kwalifikacyjne;
   - szkolenia bhp i zawodowe, system nagród i kar;
   - ostrzeganie o zagrożeniach i zakazie wykonywania pewnych czynności;
6. Optymalizacja organizacji pracy:
   - opracowanie i wdrożenie procedur obejmujących bezpieczne metody pracy;
   - organizacja pracy w taki sposób, aby ograniczyć przebywanie pracownika w strefie zagrożenia;
   - zaangażowanie pracowników w kształtowanie bezpiecznych warunków pracy i dbanie o środowisko naturalne;
   - szkolenia i ćwiczenia;
   - świadomość istoty bezpieczeństwa;
   - uprawnienia kwalifikacyjne pracownika;
   - nadzór nad pracownikami i wykonywanymi pracami;
   - system znaków i sygnałów ostrzegawczych o zagrożeniach i zakazie wykonywania pewnych czynności;
   - konkursy wiedzy o bhp;
   - wizualizacja problematyki bhp i ochrony środowiska - plakaty, plansze o tematyce bhp;

7. Monitorowanie czynników szkodliwych:
   - badania i pomiary czynników szkodliwych;
   - porównanie wyników badań i pomiarów z wartościami dopuszczalnymi;
   - podjęcie działań ograniczających oddziaływanie czynników szkodliwych na pracownika;
   - informowanie pracowników o wynikach pomiarów i badań;
8. Badania profilaktyczne:
   - badania wstępne przed przystąpieniem do pracy;
   - badania okresowe;
   - badania kontrolne;
   - badania dodatkowe wynikające ze specyfiki stanowiska np.: badania sanitarne;
9. Ergonomia stanowisk pracy:
   - dostosowanie stanowisk i procesów pracy do psychofizycznych możliwości pracowników, w celu polepszenia warunków i wyników pracy;
   - zmniejszanie istniejących obciążeń a także poprawę wydajności i jakości pracy;
   - ergonomiczne zaprojektowanie narzędzi, maszyn, urządzeń a także całego obiektu przemysłowego.

W przypadku, gdy nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie czynników szkodliwych, niebezpiecznych i uciążliwych w procesie pracy, pracodawca obowiązany jest do zaopatrzenia pracowników w środki ochrony indywidualnej oraz środków ochrony zbiorowej w obiektach i instalacjach na terenie zakładu pracy [4]. Środki ochrony zbiorowej w takich przypadkach stanowią najważniejszy element w zapewnieniu bezpiecznych warunków pracy.

Podsumowanie

Pracodawca jest zobowiązany zapewnić pracownikom bezpieczeństwo i ochronę zdrowia na każdym stanowisku pracy, we wszystkich związanych z pracą aspektach. Aby móc ten obowiązek zrealizować konieczne jest przeprowadzenie oceny stanu bezpieczeństwa oraz analiza wszystkich aspektów środowiska pracy, które na ten stan bezpieczeństwa mogą wpływać. Jedną z metod oceny stanu bezpieczeństwa jest wykonanie oceny ryzyka zawodowego. Ocena ryzyka ma za zadanie, między innymi, zapobiegać skutkom zagrożeń. W środowisku pracy, jakim jest elektrownia cieplna przedstawiono zagrożenia powodowane czynnikami niebezpiecznymi i uciążliwymi. Sposób prowadzenia badań czynników szkodliwych dla zdrowia ściśle związany jest z wymogami zawartymi w Polskich Normach dotyczących przeprowadzania badań, pomiarów

oraz sposobu obliczania wyników. W laboratoriach elektrowni tworzone są procedury badawcze lub instrukcje robocze zawierające opis i techniki przeprowadzania poszczególnych badań i pomiarów w środowisku pracy. Procedury tworzone w oparciu o normy ułatwiają wykonywanie badań i pomiarów, ponieważ zawierają cały proces postępowania, od sposobu przeprowadzania pomiarów i badań, poprzez obliczanie, na prezentacji ich wyników kończąc. Przeprowadzając badania i pomiary czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy należy stosować się do wytycznych zawartych w Polskich i Europejskich Normach, procedurach i instrukcjach [2]. Po wykonaniu badań i pomiarów oraz dokonaniu obliczeń przygotowywane są sprawozdania z badań (pomiarów).

Identyfikacja zagrożeń, niezależnie od zastosowanej metody oceny ryzyka zawodowego, wymusza systematyczne gromadzenie informacji o zagrożeniach dla wszystkich czynników w środowisku pracy. Prowadzi to do weryfikacji zagrożeń oraz ich źródeł dla poszczególnych stanowisk, urządzeń produkcyjnych na wszystkich etapach ich użytkowania. Dla zweryfikowanych zagrożeń można sprawdzić, czy oceniono związane z nimi ryzyko zawodowe [8]. Wynikiem oceny ryzyka zawodowego jest zastosowanie środków ochrony w celu ograniczenia lub wyeliminowania zagrożeń na stanowisku pracy.

Literatura

[1] Bajdur W., Idzikowski A.: *Analiza wpływu zagrożeń środowiskowych na wypadkowość w elektrowniach*, [w:] *Zarządzanie bezpieczeństwem i higieną pracy. Techniczne problemy zapewnienia bezpieczeństwa pracy w przemyśle.* WZ PCz 2010.

[2] Bonanowicz J., Ligęza A., Frydrych A., Wójcik A.: *Elektrownia Bełchatów,* PGE 2015.

[3] Idzikowski A., Bajdur W.: *Analiza funkcjonowania systemu zarządzania bezpieczeństwem pracy i ochroną środowiska w wybranych przedsiębiorstwach produkcyjnych,* [w:] *Bezpieczeństwa systemu człowiek – obiekt techniczny – otoczenie.* Red. nauk. Sz. Salamon, wyd. WZ PCz, Częstochowa 2011.

[4] Koradecka D.: *Bezpieczeństwo Higiena Pracy.* Centralny Instytut Ochrony Pracy – Instytut Badawczy, Warszawa 2008.

[5] Majchrzycka K. Pościk A.: *Dobór środków ochrony indywidualnej,* Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa 2007.

[6] Polska Agencja Informacji i Inwestycji Zagranicznych: *Sektor Energetyczny w Polsce* 2013.

[7] Sprawozdanie z działalności Prezesa URE 2011 r, s. 23.

[8] http://www.asystentbhp.pl
[9] https://www.bhptorun.cba.pl
[10] http://www.pse-operator.pl

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 25–32

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.02

Teresa Bajor, Marlena Krakowiak
Instytut Przeróbki Plastycznej i Inżynierii Bezpieczeństwa
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: tbajor@wip.pcz.pl

CZYNNIKI PSYCHOSPOŁECZNE A OCENA RYZYKA ZAWODOWEGO W PRACY STRAŻAKA

Streszczenie. Dobór czynników i metody oceny ryzyka zawodowego na stanowisku pracy stanowią bardzo ważny element kształtowania bezpiecznych warunków pracy dla każdego zatrudnionego w przedsiębiorstwie produkcyjnym, usługowym czy w jednostkach administracji publicznej. Świadomość dotycząca zaistnienia zdarzeń należących do grupy niebezpiecznych jest elementem bardzo istotnym dla każdego pracownika, również pracującego w jednostkach Straży Pożarnej.
Określenie warunków, w których istnieje możliwość wystąpienia zagrożeń jest niewątpliwie zadaniem pracodawcy. Do zadań osób zajmujących się organizacją warunków pracy należy również dobór środków ochrony indywidualnej i zbiorowej, w taki sposób, aby ewentualny poziom zagrożenia był minimalny, a praca była bezpieczna. Nie należy jednak zapominać o pracowniku, gdyż to umiejętność dostosowania się do zasad funkcjonujących w zakładzie pracy, predyspozycje osobiste oraz umiejętność przyswajania informacji ma rolę zasadniczą. Wystąpienie takich czynników, jak: pośpiech, rutyna, znużenie czy wypalenie zawodowe jest niejednokrotnie elementem wpływającym na pojawienie się sytuacji niebezpiecznej dla pracownika i wpływa na obniżenie poziomu bezpieczeństwa pracy.
Problemy dotyczące sposobów edukacji osób dorosłych oraz organizowania bezpiecznych miejsc pracy są ciągle aktualne i muszą być rozpatrywane wielopłaszczyznowo.
Słowa kluczowe: czynniki psychospołeczne, strażak, Risk Score, ryzyko zawodowe.

PSYCHOSOCIAL FACTORS AND OCCUPATIONAL RISK ASSESSMENT FOR FIREMAN WORK

Abstract. Selection of factors and methods of occupational risk assessment at working place is an important element for each of employed workers at industrial enterprise,

services and public administration units. A consciousness of occurrence the events that belongs to the dangerous group is very important element for each employed worker.
Determination of the conditions that give possibility to hazards occurrence is undoubtedly task of the employer. Among the tasks of those involved in the organization of working conditions should also be selection of individual and collective protection measures, in such a way that the potential hazard level would be minimal and the work safe. However, do not forget about the employee, because the ability to adapt to the rules that functioning in the workplace, personal predispositions and the ability to assimilation of information have an essential role. The occurrence of such factors as: the rush, routine, fatigue or burnout is often the element that influence the emergence of a dangerous situation for the employee and reduction of working safety level.
The problems that concerns the way of adults education and organizing safe workplaces are still actual and must be consider on many levels.
Keywords: psychosocial factors, firefighter, Risk Score, occupational risk.

Wprowadzenie

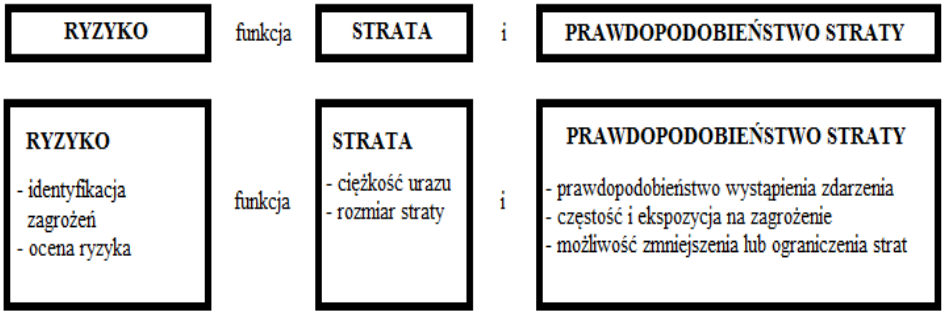
Ryzyko zawodowe jest jednym z ważniejszych elementów analizowanych podczas organizowania stanowisk pracy w zakładach. Pod pojęciem ryzyka kryje się najczęściej ocena zagrożenia, niebezpieczeństwo powstałego zdarzenia będące następstwem możliwych nieuzależnionych od nas wydarzeń lub prawdopodobieństwo następstw podjęcia określonych decyzji. Uogólniając, ryzyko jest indeksem zdarzenia bądź stanu prowadzącego do straty, a mianowicie posiada określoną wartość. W literaturze przedmiotu można spotkać kilka definicji *ryzyka zawodowego.* Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 roku w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy definiuje ryzyko zawodowe jako: „*prawdopodobieństwo wystąpienia niepożądanych zdarzeń związanych z wykonywaną pracą, powodujących straty, w szczególności wystąpienia u pracowników niekorzystnych skutków zdrowotnych w wyniku zagrożeń zawodowych występujących w środowisku pracy lub sposobu wykonywania pracy”* [9].

W ustawie z dnia 27 czerwca 1997 r. „O służbie medycyny pracy” ryzyko zawodowe zdefiniowano jako: „*możliwość wystąpienia niepożądanych, związanych z wykonywaną pracą zdarzeń powodujących straty, w szczególności niekorzystnych skutków zdrowotnych będących wynikiem zagrożeń zawodowych występujących w środowisku pracy lub związanych ze sposobem wykonywania pracy”* [8].

Natomiast w normie PN-N-18001:2004: „*Ryzyko zawodowe to prawdopodobieństwo wystąpienia niepożądanych zdarzeń związanych z wykonywaną pracą, powodujących straty, w szczególności wystąpienia u pracowników nie-*

korzystnych skutków zdrowotnych, w wyniku zagrożeń zawodowych występujących w środowisku pracy lub sposobu wykonywania pracy" [7].

Najważniejsze parametry ryzyka zawodowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Elementy ryzyka zawodowego [4]

Samo zidentyfikowanie ryzyka jest niewystarczające do określenia bezpiecznych warunków pracy w zakładzie. Koniecznym elementem staje się przeprowadzenie procesu analizy i wyznaczenia poziomu dopuszczalności ryzyka. Jedną z procedur dokonania ocena ryzyka zawodowego jest przedstawiona w normie PN-N 18002. Natomiast proces obejmujący ocenę i eliminowanie bądź ograniczanie ryzyka określa się jako zarządzanie ryzykiem.

Na podstawie uzyskanych wyników analizy, jeżeli jest to możliwe, zagrożenia są eliminowane lub ograniczane przez zastosowanie środków ochrony ograniczających lub eliminujących ryzyko. Analiza ryzyka ulega zakończeniu, gdy oszacowany poziom ryzyka osiąga poziom dopuszczalny [4, 7].

Bardzo często pomijanym aspektem podczas prowadzenia oceny ryzyka jest element czynników psychospołecznych. Międzynarodowa Organizacja Pracy definiuje psychospołeczne zagrożenia zawodowe jako: „*aspekty organizacji i zarządzania w pracy, wraz z ich kontekstem społecznym i środowiskowym, które potencjalnie mogą powodować szkody psychiczne, społeczne lub fizyczne"* [10]. Typologię psychospołecznych zagrożeń społecznych zestawiono w tabeli 1.

Gdy mowa o zagrożeniach psychospołecznych, trzeba pamiętać o tym, iż wiążą się one nierozerwalnie ze stresem. Te dwa pojęcia są ze sobą tak silnie sprzężone. Ze względu na bodźce go wywołujące, stres można podzielić na dwa rodzaje – eustres oraz dystres.

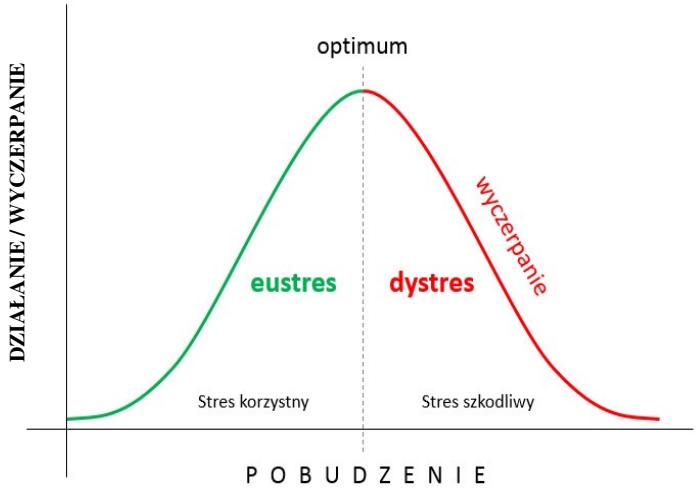
Tab. 1. Typologia psychospołecznych zagrożeń zawodowych [3]

Psychospołeczne zagrożenia zawodowe	
Wynikające z treści pracy	**Wynikające z kontekstu pracy**
Warunki pracy - Godziny pracy - Umowa - Wynagrodzenie - Charakter pracy	**Kultura i funkcjonowanie organizacji** - Atmosfera w pracy - Niejasne zadania - Porozumiewanie się
Czynniki fizyczne - Oświetlenie - Hałas - Temperatura	**Rola w organizacji** - Konflikt i niejednoznaczność roli
Zadania - Szybkie tempo pracy - Zbyt dużo - Presja odnośnie czasu wykonania	**Rozwój zawodowy** - Możliwość rozwoju osobistego - Awans
Narzędzia i technologia - Zbyt złożona technologia - Brak umiejętności obsługi urządzeń	**Relacje interpersonalne** - Nieporozumienia - Konfrontacje - Brak wsparcia

Eustres jest to rodzaj stresu, który jest organizmowi potrzebny, gdyż dzięki niemu człowiek jest pobudzony do działania w pozytywny sposób, ze względu na to, że usprawnia on reakcje, motywuje do dalszego działania, aby zmierzać do życiowych osiągnięć [5].

Natomiast dystres występuje wtedy, gdy bodźce, które wpływają na człowieka, przekraczają jego indywidualną granicę odporności, którą posiada (rys. 2.).

Zagrożenia wiążące się z obciążeniem psychospołecznym można podzielić na trzy grupy: fizjologiczne, psychiczne oraz konsekwencje na poziomie zachowania. Pierwsze z nich, czyli zagrożenia fizjologiczne, objawiają się zmianami w układzie nerwowym i hormonalnym, a co za tym idzie również w układzie krwionośnym, oddechowym i pokarmowym.



Rys. 2. Zależność działania w funkcji pobudzenia [5]

Narażenie fizjologiczne można podzielić ze względu na czas: na krótkotrwałe oraz długotrwałe. Do zagrożeń krótkotrwałych należą między innymi symptomy mięśniowe, takie jak: spięta postawa, napięte mięśnie, oraz płytki i szybki oddech, migrena, biegunka, zaparcia czy nerwowe ruchy. Zagrożenia fizjologiczne długotrwałe to: zaburzenia snu, depresja, otyłość, cukrzyca, problemy dermatologiczne, nadciśnienie itp. Do grupy zagrożeń psychicznych zalicza się natomiast w większości niegroźne zakłócenia, które prowadzą przede wszystkim do dyskomfortu. Zmiany zachodzące podczas narażenia psychicznego są w większości przypadków odwracalne, chociaż jeśli utrzymują się przez dłuższy okres czasu mogą wpływać na bezpieczeństwo pracy. Do zagrożeń psychicznych możemy zaliczyć lęk, złość, nieśmiałość, zniecierpliwienie, impulsywność, depresję, izolację, ale również problemy z pamięcią, obniżenie koncentracji, trudność z podejmowaniem decyzji czy rozproszenie uwagi. Trzecim typem obciążenia psychospołecznego są zagrożenia związane z zachowaniem pracownika. Ze względu na indywidualność każdego organizmu i człowieka zachowania wynikające z obciążenia psychospołecznego są bardzo różne, można zaliczyć do nich: absencję w pracy, wysoki poziom błędów, wypadki, nadużywanie używek, nerwowe nawyki, izolacja społeczna, zakłócenia snu itp. [1].

Zatem zagrożenia psychospołeczne, są to wszystkie, niekorzystne dla pracownika działania zarówno ze strony relacji z pracodawcą, organizacji pracy czy też sposobu zarządzania, które wywołują u niego stres, czyli szkodę psychiczną, społeczną lub fizyczną.

Każdy organizm ludzki na stres reaguje zupełnie inaczej, dlatego niemal niemożliwym jest sporządzenie stałej, uniwersalnej dla wszystkich jednostek, listy występujących zagrożeń, która mogłaby bez trudu określić, co wywołuje poczucie zestresowania u każdego człowieka w tych samych okolicznościach [2, 5].

W środowisku pracy strażaka występuje wiele czynników, które mogą stanowić zagrożenie zaliczane do zagrożeń psychofizycznych, występujących przede wszystkim podczas traumatycznych widoków, które towarzyszą działaniom ratowniczym. Przykładem bardzo traumatycznego zdarzenia jest np. katastrofa kolejowa, która miała miejsce 3 marca 2012 roku nieopodal miejscowości Szczekociny, w której doszło do kolizji dwóch pociągów osobowych. W akcji ratowniczej udział brało około 500 ratowników Państwowej i Ochotniczej Straży Pożarnej oraz 100 funkcjonariuszy Policji. W wyniku kolizji pociągów osobowych zginęło 16 osób, a 57 zostało rannych. Obrazy towarzyszące ratowaniu poszkodowanych były tragiczne i wielu z ratowników nie mogło sobie poradzić z tym, co widzieli.

Ochrona przeciwpożarowa jest bardzo ważna, dlatego istotne jest, aby systematycznie wykonywać ocenę ryzyka zawodowego, w celu zapewnienia należytego bezpieczeństwa na stanowiskach pracy ratowników. Praca strażaka przede wszystkim wiąże się z ryzykiem, co może pośrednio lub bezpośrednio zagrażać jego zdrowiu lub utracie dóbr materialnych.

Strażak podczas akcji ratowniczo-gaśniczych używa sprzętu takiego, jak:

- nożyce i rozpieraki hydrauliczne,
- pilarki spalinowe do drewna i betonu,
- agregaty prądotwórcze,
- aparaty ochrony dróg oddechowych,
- drabiny,
- środki pianotwórcze,
- torby medyczne PSP-1 oraz deski ortopedyczne,
- poduszki pneumatyczne,
- różnego rodzaju pompy wodne,
- siekiery, łopaty,
- aparaty do nurkowania.

Przeprowadzona ocena ryzyka zawodowego pracy strażaka metodą RISK SCORE wykazała, iż w przypadku czynników psychospołecznych nie ma znaczenia czy zostaną zastosowane środki ochrony indywidualnej. Fragment przeprowadzonej oceny ryzyka zawodowego przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Ocena ryzyka zawodowego pracy strażaka

Ocena ryzyka zawodowego strażaka Państwowej Straży Pożarnej metodą Risk Score						
Czynniki	**Zagrożenia**	**Skutki**	**P**	**E**	**S**	**R**
Czynniki psychofizyczne	Stres		10	10	3	300
	Odpowiedzialność za poszkodowanych		10	6	3	180
	Świadomość zagrożenia		10	10	7	700
	Nadmierny wysiłek	Przeciążenie układu mięśniowego	6	6	7	252
	Praca w trybie dyżurowym		6	6	3	108
	Traumatyczne zdarzenia		10	6	3	180

Źródło: Opracowanie własne.

Narażenie pracowników na zagrożenia psychospołeczne skutkuje negatywnym oddziaływaniem na ich stan zdrowia zarówno psychicznego, jak i somatycznego. Wpływa to na ich zdrowie w sposób bezpośredni i pośredni. Konieczność niezmiennej współpracy z innymi ludźmi powoduje odczuwanie wysokiego stresu, co skutkuje negatywnym wpływem na zdrowie oraz na stosunki rodzinne. Badania prowadzone w tym zakresie wykazują, że konsekwencją odczuwalności wysokiego poziomu stresu może być depresja, rozdrażnienie, a nawet agresja w stosunku do osób bliskich. Przeciążenie pracą prowadzi do nagłych zgonów spowodowanych chorobami sercowo-naczyniowymi albo sercowo-mózgowymi zwanymi w Kraju Kwitnącej Wiśni „karoshi", czyli „śmiercią z przepracowania". Każdy czynnik zaliczający się do zagrożeń psychospołecznych, w mniejszym lub większym stopniu, negatywnie oddziałuje na zdrowie, skutkami mogą być choroby alergiczne czy choroby skóry. Rezultatem mogą być również zaburzenia w sferze emocjonalnej lub umysłowej.

Podsumowanie

W przypadku czynników psychospołecznych, środki ochrony osobistej nie mają wpływu na wartość oceny ryzyka zawodowego i poprawę stanu bezpieczeństwa, dlatego w tym przypadku koniecznym jest zastosowanie innych elementów poprawiających komfort pracy strażaków. Do najczęściej stosowanych środków zapobiegawczych należą: warsztaty antystresowe dla strażaków, rozmowy z psychologami, urlopy antystresowe, kursy z zakresu walki ze stresem oraz traumatycznymi zdarzeniami. Stosowanie wysokiej jakości środków ochrony indywidualnej podnosi poziom poczucia bezpieczeństwa pracy w trudnych warunkach i pośrednio podnosi komfort pracy. Ocena ryzyka zawodowego strażaka jest istotnym elementem systemu bezpieczeństwa pracy ratowników, który powinien być nieustannie rozwijany i udoskonalany, ze względu na rolę jednostek Straży Pożarnej w społeczeństwie.

Literatura

[1] Mościcka-Teske A., Potocka A., *Skala ryzyka psychospołecznego. Budowa i zasady stosowania*, Łódź–Gdańsk 2014.
[2] Orlak K., *Stres w pracy oraz jego wpływ na występowanie wypadków przy pracy i stan zdrowia osób pracujących,* Wydawnictwo Stowarzyszenie Zdrowa Praca, Warszawa 2014.
[3] Potocka A. „*Co wiemy o psychospołecznych zagrożeniach w środowisku pracy? Część I. Rozważania teoretyczne*", Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera w Łodzi, Medycyna Pracy 2010; 61, 3, s. 341–352.
[4] Słomka A., *Ryzyko zawodowe*, Wydawnictwo Ośrodek Szkolenia Państwowej Inspekcji Pracy, Wrocław 2005.
[5] Terelak J.F. „*Stres psychologiczny*", Oficyna Wydawnicza „Branta", Bydgoszcz 1995.
[6] www.psychostreswpracy.pl, (data dostępu: 12.2015)
[7] Polska norma PN-N-18002, *Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higiena pracy. Ogólne wytyczne oceny ryzyka zawodowego*.
[8] Dz. U. 1997 nr 96 poz. 593
[9] Dz. U. 1997 nr 129 poz. 844
[10] www.psychostreswpracy.pl, (data dostępu: 12.2015)

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 33–48

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.03

Agnieszka Bąbelewska, Renata Musielińska, Wojciech Ciesielski
Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: a.babelewska@gmail.com

ZANIECZYSZCZENIE METALAMI CIĘŻKIMI KORY SOSNY ZWYCZAJNEJ ZAŁĘCZAŃSKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO – OCENA ZAGROŻENIA

Streszczenie. Celem badań było określenie poziomu zanieczyszczenia metalami ciężkimi: Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego oraz próba określenia stanu ich zagrożenia. Na terenie parku wyznaczono 10 równomiernie rozmieszczonych stanowisk zbioru prób bioindykatora typu kumulującego - kory sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (L.). Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu VARIAN AA 240.
Analizy zawartości metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w korze sosny zwyczajnej wykazały niskie stężenia badanych metali ciężkich. Najwięcej kora sosny zgromadziła żelaza (18,5–22,9 µg/g s.m.), najmniej kobaltu (0,003-0,007 µg/g s.m.), chromu (0,008-0,010 µg/g s.m.), kadmu (0,027–0,059 µg/g s.m.) i miedzi (0,013–0,048 µg/g s.m.). Kumulacja niebezpiecznego dla organizmów ołowiu na wszystkich stanowiskach badawczych była zbliżona i wynosiła: 1,154–1,458 µg/g s.m. Analiza stężeń dziewięciu badanych pierwiastków w korze *P. sylvestris* na 10 stanowiskach parku, przedstawiona jako sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi, wykazała najwyższe jego wartości w północnej części ZPK, co oznacza, że ten obszar jest silniej obciążony metalami ciężkimi w porównaniu do jego części południowej. Powyższy fakt jest związany z napływem zanieczyszczeń wraz z wiatrami z kierunków zachodniego i południowo-zachodniego, głównie z aglomeracji opolskiej. Odczyn pH kory martwicowej z ZPK wahał się w granicach 2,51–3,05. Najniższą wartość odnotowano dla kory pobranej na stanowisku 3, a wartość największą na stanowiskach 10 i 6 (odpowiednio 3,05; 3,02).
Słowa kluczowe: bioindykacja, metale ciężkie, kora sosny *Pinus sylvestris* (L.), pH kory, Załęczański Park Krajobrazowy.

POLLUTION OF SCOTS PINE BARK WITH HEAVY METALS IN THE ZAŁĘCZE LANDSCAPE PARK – ASSESSMENT OF THE RISK

Abstract: The aim of this study was to determine the level of contamination of forest communities in the Załęcze Landscape Park with heavy metals Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe and an attempt to determine the level of risk. In the park there were chosen 10 evenly spaced positions from which samples of the accumulation bioindicator - the bark of *Pinussylvestris* (L.) pine- were collected . The content of the selected elements was determined by atomic absorption spectrometry (AAS) using the camera VARIAN AA 240.

Analyses of the heavy metals: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co in the pine bark showed low concentrations of heavy metals. The pine bark accumulated the biggest amounts of iron (18,5–22,9 µg/g s.m.), the smallest amounts of cobalt (0,003–0,007 µg/g s.m.), chromium (0,008–0,010 µg/g s.m.), cadmium (0,027–0,059 µg/g s.m.) and copper (0,013–0,048 µg/g s.m.). Accumulation of dangerous for organisms lead in the all study positions was similar and amounted to: 1,154–1,458 µg/g s.m. The analysis of concentrations of the tested nine elements in P. *sylvestris* bark in the 10 positions, presented as the summary index of heavy metals, showed the highest values in the northern part of the ZPK, which means that this area is more exposed to the pollution with heavy metals compared to its southern part. This fact is associated with the influx of contaminants along with winds from the south-west, mainly from the Opole agglomeration. Reaction of necrotic bark of the ZPK ranged from 2,51–3,05. The lowest value was recorded for the bark taken from the position 3, and the greatest value in the positions 10 and 6 (3.02; 3.05).

Keywords: bioindication, heavy metals, bark of the pine *Pinus sylvestris* (L.), pH bark, Załęcze Landscape Park.

Wstęp

Oceny stanu obciążenia ekosystemów leśnych zanieczyszczeniami przemysłowymi, tj. związkami metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co można dokonać dzięki zastosowaniu metod biologicznych (bioindykacyjnych), polegających na analizie stopnia kumulacji w tkankach organizmów żywych (bioindykatorów) powyższych toksyn na podstawie oznaczeń nowoczesnymi technikami instrumentalnymi. Jednym z najczęściej wykorzystywanych bioindykatorów jest kora sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (L.), która gromadzi zanieczyszczenia w ciągu całego roku na drodze depozycji suchej i mokrej. Najczęściej jest ona poddawana analizom określającym poziom zanieczyszczeń, między innymi stężenia metali ciężkich [30, 21, 22] lub ocenie stopnia jej zakwaszenia (pH) [8, 11, 15, 19, 26, 31]. Średnia naturalna kwasowość kory sosny wynosi 3,3 pH. Martwa tkanka okrywająca dojrzałego drzewa posiada

grubość często kilku centymetrów (zależnie od gatunku), a podstawową jej funkcją jest ochrona drzewa przed zmiennymi warunkami atmosferycznymi (głównie termicznymi) w ciągu całego roku oraz czynnikami chorobotwórczymi, np. insektami, grzybami. W obecnej sytuacji szybkiego tempa rozwoju przemysłu i dużego zanieczyszczenia atmosfery, tkanka ta zyskała także na znaczeniu jako bariera chroniąca przed niekorzystnymi składnikami chemicznymi zawartymi w powietrzu pochodzenia antropogenicznego. Największe ilości zanieczyszczeń gromadzone są w najbardziej zewnętrznej części kory drzewa - na głębokości do ok. 3 mm [8]. Kora drzew należy do najodporniejszych na wymywanie bioindykatorów, zdolnych do długotrwałej i wysokiej kumulacji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych [2]. Zanieczyszczenia mogą dostawać się na jej powierzchnię bezpośrednio z atmosfery (na drodze sedymentacji cząstek pyłowych i gazowych) lub wraz z opadami atmosferycznymi (mgłą, deszczem, śniegiem) i wnikać do wnętrza tkanki na drodze wymiany gazowej za pośrednictwem przetchlinek. Między innymi z uwagi na jej dużą odporność możliwe jest funkcjonowanie zbiorowisk roślinnych w obszarach pasów ochronnych wokół uciążliwych zakładów przemysłowych. Wykorzystanie kory drzew daje możliwość oceny skutków oddziaływania na środowisko przyrodnicze, zarówno punktowych źródeł emisji [29], jak również oddziaływania dużych okręgów przemysłowych [9]. Użycie kory jako bioindykatora daje możliwość oceny stopnia zanieczyszczenia dużych obszarów leśnych objętych ochroną prawną, np. parków narodowych [19], puszcz [11, 15] czy parków krajobrazowych [26]. Z uwagi na długowieczność tej tkanki okrywającej oraz wysoką odporność na toksyny, możliwe jest wykorzystanie tego bioindykatora nawet w miejscach bardzo silnie zanieczyszczonych, gdzie występowanie innych, wrażliwszych biowskaźników, np. Porostów, jest niemożliwe, z uwagi na szybkie tempo obumierania.

Załęczański Park Krajobrazowy (ZPK) leży na styku trzech województw: łódzkiego, śląskiego i opolskiego. Pod względem geologicznym ZPK leży na pograniczu pasa wyżyn i nizin, obejmuje rejon przełomu Warty przez Wyżynę Wieluńską w krawędziowej strefie Jury Krakowsko-Wieluńskiej. Teren parku charakteryzuje się wysoką lesistością i występowaniem cennych przyrodniczo obszarów. Dominują siedliska borowe na ubogim, piaszczystym podłożu, w większości w postaci sosnowych monokultur. Obszar parku podlega stałym napływom zanieczyszczeń z terenów województw: śląskiego, opolskiego i łódzkiego. Powyższe województwa stanowią czołówkę obszarów emitujących (w skali każdego roku) największe ilości zanieczyszczeń pyłowych i gazowych w Polsce. Transport zanieczyszczeń nad ten obszar jest dokonywany przez wiatry o przewadze napływu w tym rejonie z kierunków: zachodniego i południowo-zachodniego. Teren parku nie był dotychczas przedmiotem analiz stopnia zdeponowania w zbiorowiskach leśnych metali ciężkich, a w szczególności niebezpiecznych dla organizmów toksyn, tj. kadmu i ołowiu.

Prawie każdy rodzaj działalności człowieka wiąże się z emisją różnych substancji do powietrza. Najczęściej występującymi zanieczyszczeniami powietrza są sedymentujące pyły, które zawierają metale ciężkie. Do pyłów szczególnie toksycznych należą te zawierające na swoich powierzchniach bardzo silnie toksyczne dla organizmów żywych jony metali ciężkich: Cd, Pb Hg, Sn, Cu, Zn, Cr,. Wysoki stopień zagrożenia dla organizmów żywych wykazują jony pierwiastków śladowych, tj.: Mo, Mn, Fe, Se; średni stopień zagrożenia: Ni, Co; a niski: Ta, Nb [13]. Metale śladowe występują naturalnie w określonych ilościach w tkankach organizmów żywych, i jeśli nie przekraczają normatywnych stężeń (fizjologicznych), wspomagają przebieg wielu procesów życiowych takich, jak: oddychanie, fotosynteza. Jednakże nawet niewielki wzrost ich stężeń może skutkować groźnymi dla organizmów zaburzeniami w ich rozwoju i wzroście - działać toksycznie. Ilość migrujących na cząstkach pyłowych metali ciężkich jest uzależniona od wielkości jej powierzchni. Im bardziej jest ona rozbudowana, tym większa ilość osadzonych w niej pierwiastków śladowych. Istotne znaczenie, zarówno w transporcie, jak i w oddziaływaniu na organizmy żywe (wnikanie do wnętrza tkanek przez aparaty szparkowe lub osadzanie się na powierzchniach organów roślinnych), ma średnica ziaren pyłów. Na jej podstawie wyróżnia się trzy rodzaje pyłów: pył koloidalny (0,1 μm), pył zawieszony (10 μm, tzw. PM 10) oraz pył o dużej średnicy (powyżej 10 μm, który opada szybciej od pyłu zawieszonego, na podłoże przy małych prędkościach wiatru). Depozycja cząstek pyłowych uzależniona jest od wielu czynników, jednakże najważniejszymi z nich są siła wiatru i opady. Zachodzi ona na drogach: sedymentacji (osadzanie się cząstek z atmosfery na powierzchni roślin), dyfuzji, turbulencji (zwłaszcza w pobliżu powierzchni roślin), usuwania przez deszcz lub depozycję ukrytą - mgły [4].

Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie poziomu zanieczyszczenia metalami ciężkimi: Cd, Cu, Cr, Co, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe zbiorowisk leśnych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego na podstawie oceny ich zawartości w korze sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (L.) oraz próba oceny stanu zagrożenia tych ekosystemów.

Na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego wyznaczono 10 równomiernie rozmieszczonych na całym jego terenie stanowisk zbioru prób (rys. 1.). Stanowiskiem badawczym była grupa drzew (2–4) rosnących w podobnych warunkach siedliskowych, między innymi w tym samym zbiorowisku leśnym - kontynentalnym borze mieszanym *Querco roboris - Pinetum* [18], z dominacją w drzewostanie sosny zwyczajnej. Powierzchnie zbioru materiału wytyczono w oparciu o mapy leśne Nadleśnictwa Wieluń.

Rys. 1. Rozmieszczenie stanowisk zbioru kory sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* (1-10) na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Przesłanką w wyborze stanowiska była obecność drzew sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* w wieku 60–105 lat z szorstką, spękaną korą o dużej powierzchni akumulującej zanieczyszczenia zawarte w powietrzu. Zbiór materiału prowadzono od strony nawietrznej pnia – południowo-zachodniej, na wysokości ok. 1,3 m. Przed przystąpieniem do zbioru kory, oczyszczono powyższe miejsce z glonów i porostów za pomocą ostrej szczotki, a następnie nożem zdjęto cienkie paski kory (o grubości ok. 3 mm) i umieszczono je w papierowych kopertach. Paski kory suszono w suszarce w temperaturze ok. 105ºC przez 24 h. Wysuszone próby mielono a następnie poddano mineralizacji z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego MARSXpress firmy CEM oraz przy użyciu 5 cm^3 HNO_3 (V) 65% cz.d.a. Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu VARIAN AA 240. W celu wskazania najsilniej obciążonych metalami ciężkimi stanowisk badawczych w ZPK dla każdego z nich wyliczono sumaryczny indeks zanieczyszczenia (S_j) dziewięcioma analizowanymi metalami, wg następującego wzoru [9]:

$$S_j = \sum_{i=1}^{9} y_{ij}$$

po uprzedniej standaryzacji danych według formuły:

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{\bar{x}_i}$$, gdzie:

y_{ij} - stężenie *i* - tego metalu ciężkiego w *j* - nym stanowisku badawczym transektu,

$\bar{x}_i$ - średnia zawartość *i* - tego metalu ciężkiego we wszystkich 10 stanowiskach badawczych

Wartości ujemne współczynnika świadczą o dużej względnej czystości punktu badawczego, natomiast wartości dodatnie, wskazują na obciążenie środowiska. Im wyższa wartość dodatnia współczynnika, tym kontaminacja kory danym metalem jest większa, a stanowisko podlega większej środowiskowej imisji.

W celu określenia pH kory martwicowej *Pinus sylvestris*, z każdej próby odważono po 2 g kory (w trzech powtórzeniach) oraz dodano po 8 ml wody demineralizowanej. Po upływie 48 godzin zmierzono odczyn, wykorzystując mikrokomputerowy pH-metr CP-251 firmy Elmetron. Wyniki uśrednionych pomiarów umieszczono w tabeli 1.

Wyniki

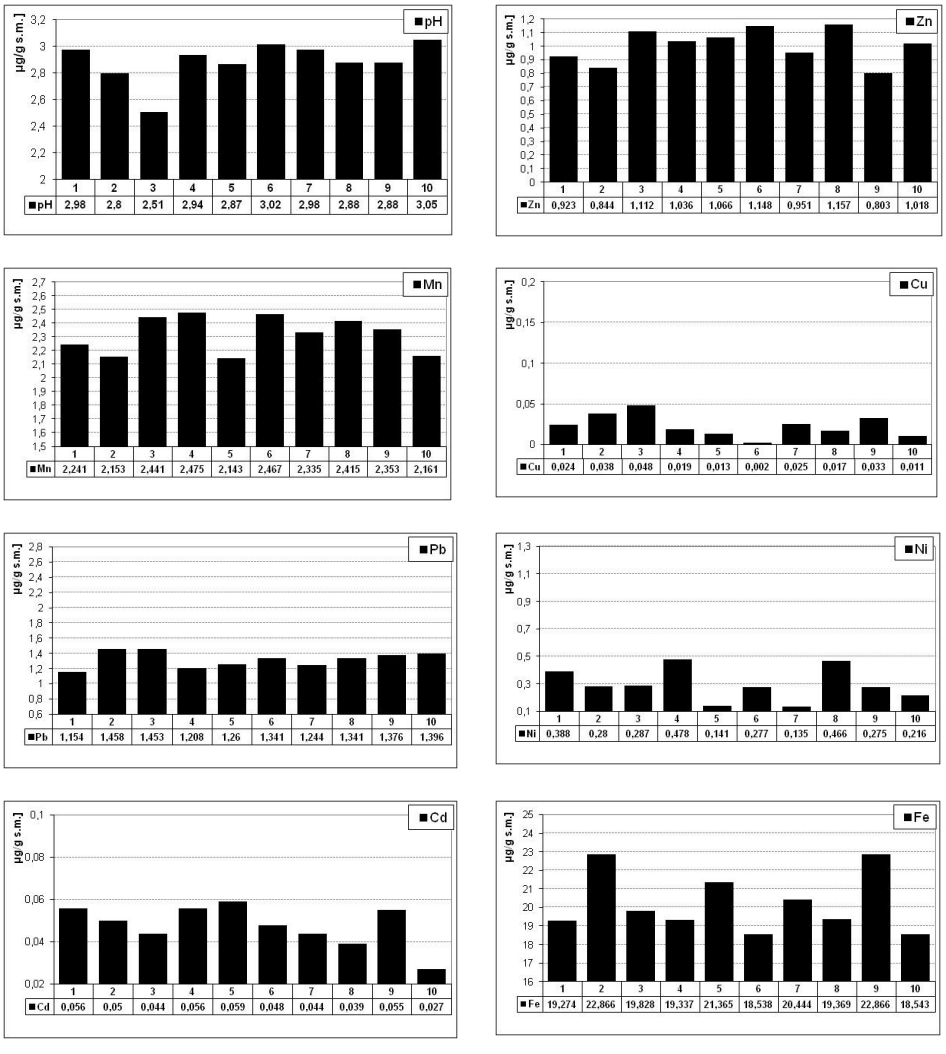
Analizy zawartości metali ciężkich: Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w korze sosny zwyczajnej na 10 stanowiskach badawczych w Załęczańskim Parku Krajobrazowym wykazały niskie stężenia badanych pierwiastków - tab. 1, rys. 2. Kora sosny zgromadziła najwięcej jonów żelaza (18,5–22,9 µg/g s.m.), najmniej jonów kobaltu (0,003–0,007 µg/g s.m.), chromu (0,008–0,010 µg/g s.m.), kadmu (0,027–0,059 µg/g s.m.) i miedzi (0,013–0,048 µg/g s.m.).
Kumulacja niebezpiecznego dla organizmów ołowiu na wszystkich stanowiskach badawczych była zbliżona i wynosiła: 1,154–1,458 µg/g s.m. W żadnym z badanych stanowisk nie stwierdzono ponadnormatywnych stężeń badanych pierwiastków.

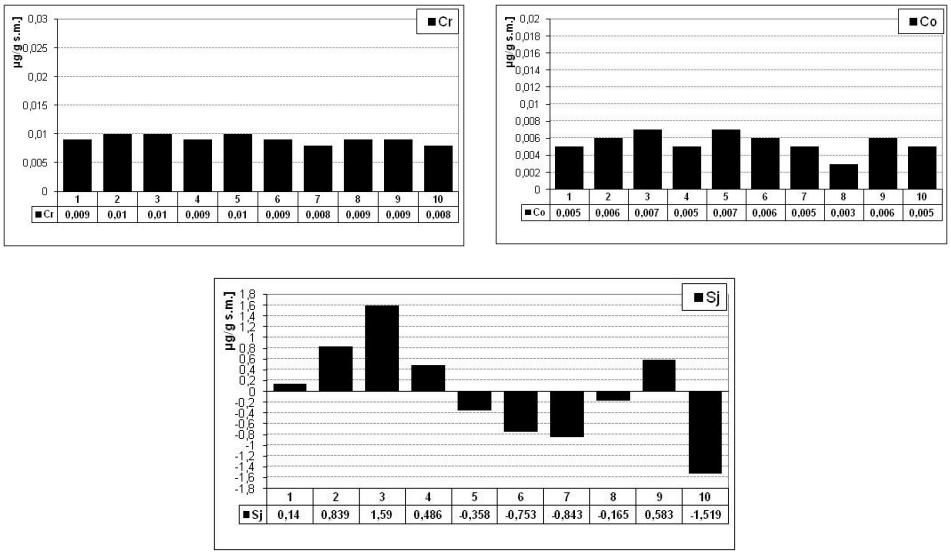
Odczyn kory martwicowej z ZPK wahała się w granicach 2,51–3,05. Najniższą wartość odnotowano dla kory pobranej na stanowisku 3, a wartość największą na stanowiskach 10 oraz 6 (odpowiednio: 3,05; 3,02).

Tab. 1. Kwasowość kory sosny (pH), stężenie metali ciężkich [µg/g s.m.] oraz sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (Sj) w korze sosny zwyczajnej *Pinus sylvestris* w 10-ciu stanowiskach Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Nr stan.	pH	Zn	Mn	Cu	Pb	Ni	Cd	Fe	Cr	Co	Sj
1	2,98	0,923	2,241	0,024	1,154	0,388	0,056	19,274	0,009	0,005	**0,140**
2	2,8	0,844	2,153	0,038	1,458	0,280	0,050	22,866	0,010	0,006	**0,839**
3	2,51	1,112	2,441	0,048	1,453	0,287	0,044	19,828	0,010	0,007	**1,590**
4	2,94	1,036	2,475	0,019	1,208	0,478	0,056	19,337	0,009	0,005	**0,486**
5	2,87	1,066	2,143	0,013	1,260	0,141	0,059	21,365	0,010	0,007	**-0,358**
6	3,02	1,148	2,467	0,002	1,341	0,277	0,048	18,538	0,009	0,006	**-0,753**
7	2,98	0,951	2,335	0,025	1,244	0,135	0,044	20,444	0,008	0,005	**-0,843**
8	2,88	1,157	2,415	0,017	1,341	0,466	0,039	19,369	0,009	0,003	**-0,165**
9	2,88	0,803	2,353	0,033	1,376	0,275	0,055	22,866	0,009	0,006	**0,583**
10	3,05	1,018	2,161	0,011	1,396	0,216	0,027	18,543	0,008	0,005	**-1,519**

Analiza stężeń dziewięciu badanych pierwiastków w korze *P. sylvestris* na 10 stanowiskach parku, przedstawiona jako sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi, wykazała, iż najwięcej badanych metali ciężkich zgromadziła kora sosny na stanowiskach nr 3 (S_j =1,59) i 2 (S_j = 0,84), zaś najmniej na stanowiskach 10 (S_j = - 1,52) i 7 (S_j = - 0,84) (rys. 1). Powyższe wyniki świadczą o wyższym obciążeniu metalami ciężkimi północnego obszaru ZPK w porównaniu do jego części południowej.





Rys. 2. Wartości pH kory sosny, stężenie metali ciężkich Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co [µg/g s.m.] oraz sumaryczny indeks obciążenia metalami ciężkimi (Sj) w 10-ciu stanowiskach Załęczańskiego Parku Krajobrazowego

Dyskusja

Wynikiem postępu cywilizacyjnego jest intensywna degradacja środowiska przyrodniczego, przejawiająca się w całkowitym lub częściowym przeobrażeniu wybranych ekosystemów. Zanieczyszczenia i skażenia środowiska będące skutkiem działalności ludzkiej stanowią zagrożenie dla równowagi przyrodniczej, nie tylko w aspekcie lokalnym i regionalnym, ale również w wielu przypadkach przyjmują rozmiary o większym zasięgu [13]. Monitoring środowiska przyrodniczego ma na celu ocenę jego stanu, kierunku zmian jakości poszczególnych elementów, a także opracowanie prognoz i wczesnego ostrzegania o przewidywanych przeobrażeniach w systemie ciągłych lub powtarzalnych pomiarów i obserwacji [7]. Pełną informację o emisji zanieczyszczeń można uzyskać tylko integrując system pomiarów fizyko-chemicznych z monitoringiem biologicznym [24]. Ta potrzeba połączenia powyższych pomiarów znalazła miejsce w systemie organizacyjnym Państwowego Monitoringu Środowiska jako jeden z podsystemów jego funkcjonowania.

Gromadzenie zanieczyszczeń przez organizmy i ich tkanki jest mierzalnym wskaźnikiem obciążenia środowiska różnymi zanieczyszczeniami, np. metalami ciężkimi. Gatunki posiadające możliwość gromadzenia (biokumulowania) szczególnie wysokich stężeń, jak np. kora sosny, są powszechnie używa-

ne w metodach bioindykacyjnych połączonych z analizą chemiczną. Wiedzę na temat toksyczności danych zanieczyszczeń względem organizmów żywych dają metody wykorzystujące bioindykatory. Pozwalają one ocenić stopień obciążenia ekosystemu. W odróżnieniu od metod chemicznych, metody biologiczne, których istotą jest ocena wpływu zanieczyszczeń na organizmy żywe, dają rzeczywisty obraz stanu środowiska naturalnego, często różny od prognoz na podstawie badań chemicznych. Są one bardziej wartościowe, gdyż same organizmy żywe rejestrują kumulatywne, toksyczne działanie zanieczyszczeń i odpowiadają na nie określoną reakcją [11]. Kora sosny gromadzi zanieczyszczenia w zewnętrznych pokładach peryderm w sposób bierny, w formie osadzania zanieczyszczeń na jej powierzchni, a także wnikania pewnej ich ilości przez przetchlinki w ciągu całego roku. Fakt ten umożliwia wykorzystanie tego bioindykatora do badań przez cały rok (także zimą), kiedy dostępność do badań innych bioindykatorów jest niemożliwa ze względu na kres wegetacyjny.

Poziom kumulacji Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Co w korze sosny z Załęczańskiego Parku Krajobrazowego kwalifikuje ten teren do grupy parków o stosunkowo niskim poziomie obciążenia metalami ciężkimi. W porównaniu, np. do parku krajobrazowego „Orle Gniazda" leżącego w sąsiedztwie aglomeracji częstochowskiej, kilkadziesiąt kilometrów na południe od ZPK, stężenia badanych metali ciężkich (za wyjątkiem niebadanego Co) były istotnie wyższe. Największe różnice w poziomie kumulacji badanych metali ciężkich w korze sosny z obu chronionych terenów badawczych dotyczyły takich metali, jak: Cu (różnica kilkusetkrotna), Cr, Cd i Zn (różnice kilkudziesięciokrotne), zaś mniejsze (kilkunastokrotne) dotyczyły: Ni, Pb, Mn i Fe [3].

Powszechnie wiadomo, że do pierwiastków najbardziej toksycznych dla organizmów żywych zaliczane są kadm i ołów. Na badanym terenie odnotowano niskie stężenia obu tych pierwiastków, Cd: 0,027–0,059 µg/g s.m., Pb: 1,154–1,458 µg/g s.m. Cd i jego związki należą do substancji najbardziej niebezpiecznych i znajdują się na tzw. czarnej liście (Zarządzenie Unii Europejskiej 76/464/EEC), natomiast pozostałe badane w niniejszej pracy metale ciężkie (Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn, Fe) zostały umieszczone na tzw. liście szarej. W przypadku roślin nie udowodniono pozytywnego wpływu kadmu na ich wzrost i fizjologię, jak ma to miejsce w przypadku innych metali ciężkich, np. Fe, Zn i in. [23]. Ponadto wzrost zawartości Cd w tkankach organów asymilujących, obok miedzi i cynku, powoduje spadek zawartości chlorofilu [14]. Kadm w roślinach z terenów niezanieczyszczonych występuje w śladowych ilościach od 0,12 do 0,5 µg g^{-1} s.m. [23], natomiast w roślinach z terenów silnie uprzemysłowionych zawartość tego metalu może dochodzić nawet do 50 µg g^{-1} [23]. W martwej korze sosny toksyczny Cd może być gromadzony przez długi czas, nie wywołując zmian, natomiast w przypadku wrażliwych bioindykatorów, np. plech porostów, pierwiastek ten oddziałuje na procesy fizjologiczne, prowadząc często do zamierania plechy i braku możliwości wykonania analiz ilościowych

[13]. Zanieczyszczenia kadmem pochodzą głównie z obszarów zurbanizowanych i przemysłu metalurgicznego, gdzie transportowane są na różne odległości na cząstkach aerozoli [1]. Obniżenie pobierania lub toksyczności kadmu występuje często przy podwyższonej zawartości Zn (interakcje antagonistyczne). Ołów, tak jak kadm, nie jest pierwiastkiem koniecznym dla rozwoju roślin, należy do grupy metali bardzo toksycznych i nawet niewielkie przekroczenia dopuszczalnego poziomu mogą stanowić zagrożenie. Ważnym źródłem zanieczyszczenia ekosystemów leśnych Pb, oprócz emisji z transportu samochodowego, jest także hutnictwo. Wszystkie związki Pb występują w stanie dużej dyspersji i łatwo podlegają sorpcji na powierzchni cząstek pyłu atmosferycznego. Część związków ołowiu opada na powierzchnię gleby lub podszycia wraz z opadającym pyłem i mokrym opadem, a pozostała ilość unoszona jest do górnych warstw atmosfery (Pb podlega tym procesom w większym stopniu niż inne pierwiastki), z którą zostaje przemieszczona na dalekie odległości [13]. We wszystkich punktach badawczych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego, największą ilość kora sosny zgromadziła żelaza (Fe) i manganu (Mn). Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska związkami żelaza i manganu jest przemysł metalurgiczny [27]. Ponadto Mn używany jest także w przemyśle chemicznym i w rolnictwie jako dodatek do nawozów.

Kwasowość kory drzew uważana jest za doskonały i bardzo czuły wskaźnik zanieczyszczenia środowiska. Wartość średnia pH (z trzech powtórzeń) kory sosen z ZPK mieściła się w granicach 2,51–3,05. Wyniki te były zbliżone do średniej kwasowości fizjologicznej kory *Pinus sylvestris (L.)* równej: 3,3. Najniższą wartość odnotowano na stanowisku nr 3 (2,51), które było jednocześnie stanowiskiem najsilniej obciążonym metalami ciężkimi (S_j =1,59). Zbliżone wartości uzyskano w badaniach [16] prowadzonych w Puszczy Białowieskiej, gdzie odnotowano 2,76 jednostki pH. Podobną kwasowość kory sosen (2,73–3,58) odnotowano w Ojcowskim Parku Narodowym [28], w Skawinie i Krakowie (2,98-3,59) [17] oraz analizując wybrane rezerwaty przyrody województwa śląskiego (2,16–2,91) [20]. Wyższe wartości odnotowano w korze *Pinus sylvestris* z Parku krajobrazowego Skałki Twardowskiego (średnia wartość pH: 3,71) [5] oraz w Lesie Mogilskim i Puszczy Niepołomickiej (odpowiednio: 3,53; 3,13) [6]. Wzrost zakwaszenia kory sosny w obszarach zurbanizowanych zależy od składu chemicznego zanieczyszczonego powietrza, głównie od zawartości SO_2. Niskie wartości pH zwiększają biodostępność metali ciężkich obecnych w środowisku, powodują utrudnienia w pobieraniu przez roślinę składników pokarmowych i uaktywniają transport metali ciężkich [12].

Sumaryczny indeks (S_j) obciążenia dziewięcioma badanymi metalami ciężkimi (Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn i Fe), pozwolił na określenie poziomu łącznego obciążenia tymi pierwiastkami śladowymi poszczególnych stanowisk badawczych Załęczańskiego Parku Krajobrazowego i wskazanie stanowisk najsilniej i najsłabiej obciążonych tymi metalami. Najniższe współczynniki (S_j),

oznaczające jednocześnie obszary najmniej obciążone metalami ciężkimi, stwierdzono w południowej części ZPK (stanowiska nr 10 i 7). Najwyższe wartości współczynników (S_j), oznaczające jednocześnie miejsca najbardziej obciążone metalami ciężkimi określono dla stanowisk położonych w części północno-wschodniej parku (stanowiska 3 i 2). W porównaniu do sumarycznych indeksów obciążeń metalami ciężkimi uzyskanych w badaniach parków narodowych Polski przez Grodzińską [8, 10] oraz Sawicką-Kapustę i in. [24, 25] uzyskane wskaźniki S_j na stanowiskach 3 i 2 Załęczańskiego Parku Krajobrazowego są stosunkowo niskie. Stan obciążenia ZPK jest wypadkową zanieczyszczeń pochodzących z emisji bliskiej (regionalnej), np. z terenu Wielunia oraz emisji dalekiej, napływającej głównie z województw ościennych, tj. województwa opolskiego, łódzkiego i śląskiego. Badany obszar chroniony usytuowany jest na pograniczu powyższych trzech województw, które także są głównymi obszarami emisji zanieczyszczeń w skali całego kraju. Interesujący był zatem fakt sprawdzenia stanu obciążenia metalami ciężkimi tego obszaru leśnego w tak niekorzystnym usytuowaniu.

Badania kumulacji metali ciężkich w korze sosny zwyczajnej wykazały, iż ekosystemy leśne Załęczańskiego Parku Krajobrazowego są obciążone w niewielkim stopniu tymi pierwiastkami i powyższe kumulacje nie stanowią zagrożenia dla ich rozwoju. Większe obciążenie metalami ciężkimi (Sj) północnej części parku może wynikać zarówno z emisji dalekiej pochodzącej głównie z województwa opolskiego, a także z emisji bliskiej pochodzącej z emitorów leżących w sąsiedztwie parku, głównie jego części północnej, np. w Wieluniu (Energetyka Cieplna sp. z o.o. - emisja 241,03 Mg/rok – 14 miejsce na liście) czy Działoszynie (Cementownia „Warta" SA - emisja 1233,35 Mg/rok – 4 miejsce na liście) [32]. Nad badanym terenem chronionym przeważają bowiem wiatry z kierunków zachodniego i południowo-zachodniego, które mogą transportować zanieczyszczenia z tych obszarów.

Wnioski

1. Obszar Załęczańskiego Parku Krajobrazowego należy do obszarów chronionych o stosunkowo niskim poziomie zanieczyszczenia emisją związków metali ciężkich, tj. Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn i Fe.
2. Wyższe wartości indeksów (S_j) charakteryzują północną część parku w porównaniu do jego części południowej i wskazują na silniejsze obciążenie badanymi metalami ciężkimi Cd, Cr, Cu, Co, Mn, Pb, Ni, Zn, Fe.
3. Ekosystemy leśne Załęczańskiego Parku Krajobrazowego były zanieczyszczone emisją związków metali z aglomeracji opolskiej.
4. Stopień ekotoksyczności metali dla kory sosny zwyczajnej odwzorowuje szereg występowania metali: Fe>Mn>Pb>Zn>Ni>Cd>Cu>Cr>Co.

5. Odczyn kory martwicowej z ZPK wahała się w granicach 2,51–3,05. Najsilniej zakwaszoną korę sosny odnotowano na stanowisku nr 3 (2,51).

Literatura

[1] Alloway B.J., Ayres D. C. *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska,* PWN, Warszawa 1999.

[2] Bąbelewska A., *Zakwaszenie kory drzew jako metoda bioindykacyjna oceny zanieczyszczenia środowiska*, [w:] Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Seria: Chemia I Ochrona Środowiska, XII, 2008, p.175–181.

[3] Bąbelewska A., *Zanieczyszczenie parków krajobrazowych ziemi częstochowskiej metalami ciężkimi (monografia)*, Wyd. Akademii im. J. Długosza w Częstochowie, Częstochowa 2011.

[4] Bell J.N.B., Treshow M., *Zanieczyszczenie powietrza a życie roślin*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.

[5] Chrzan A., Marko-Worłowska M., Łaciak T., *Zanieczyszczenie gleby i kory sosny metalami ciężkimi w Parku Krajobrazowym Skałki Twardowskiego w Krakowie,* [w:] Proceedings of ECOpole, Vol. 4(1), 2010, p. 116–119.

[6] Chrzan A., *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i korze sosny,* [w:] Proceedings of ECOpole, Vol. 7(2), 2013, p. 547–552.

[7] Greszta J., Gruszka A., Kowalkowska M., *Wpływ imisji na ekosystem*, Wydawnictwo Naukowe „Śląsk", Katowice 2002, p. 1–412.

[8] Grodzińska K., *Acidity of bark as a bioindicator of forest pollution in southern Poland*. First International Symposium on Acid Precipitation and Forest Ecosystem USDA, [w:] Forest Service General Technical Report NE, Vol. 23, 1976, p. 905–911.

[9] Grodzińska K., *Bioindykacja skażeń środowiska Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego związkami siarki i metalami ciężkimi*, [w:] Komisja Nauk o Ziemi, Oddz. we Wrocławiu, 1979, p. 299–308.

[10] Grodzińska K., *Zanieczyszczenie polskich parków narodowych metalami ciężkimi*, [w:] Ochrona Przyrody, Vol. 43, 1980, p. 9–27.

[11] Grodzińska K., *Zakwaszenie korowiny drzew Puszczy Niepołomickiej*, [w:] Studia Ośrodka Dokumentacji Fizjograficznej, Vol. 9, 1981, p. 303–312.

[12] Gworek B., Degórski M., *Borówka (Vaccinium myrtillus) oraz igły sosny (Pinus silvestris) wskaźnikami zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi w wybranych siedliskach borowych na obszarze Polski,* [in:] Roczn. Gleb., 51(1/2), 2000, p. 79–86.

[13] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
[14] Łukasik I., Palowski B., Ciepał R., *Correlation bet heavy metals contents and chlorophyll pigments concentration in plant tissues around power plant "Elektrownia Jaworzno SA"*, [w:] Chemia i Inżynieria, Vol. 11, 2004, p. 201–208.
[15] Malzahn E., Niedzielska U., *Zakwaszenie kory sosny zwyczajnej w Puszczy Białowieskiej jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska leśnego*, [w:] Parki Narodowe i Rezerwaty Przyrody, Vol. 7, 1986, p. 77–84.
[16] Malzahn E., *Bioindykacja środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej,* [w:] Siwecki R.(red.), Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe, SORUS, Poznań, 1996, p. 75–86.
[17] Marko-Worłowska M., Wątor G., Kozik R., Łaciak T., *Zawartość związków zakwaszających i metali ciężkich w korze martwicowej sosny pospolitej (Pinus sylvestris L.) oraz w glebie małych lasów w Skawinie i Krakowie,* [w:] Proceedings of ECOpole, Vol. 4(2), 2010, p. 459–463.
[18] Matuszkiewicz W., *Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski*, PWN, Warszawa 2001.
[19] Medwecka-Kornaś A., Kozłowska H., Gawroński S., Matysiak E., *Właściwości wyciągów kory (Pinus sylvestris L.) jako wskaźniki zanieczyszczenia atmosfery w Ojcowskim Parku Narodowym*, [w:] Fragmenta Floristica et Geobotanica, Vol. 34, 1989, p. 425–444.
[20] Palowski B., Ciepał R., Łukasik I., Moczurad M., *Ocena stanu ekosystemów wybranych rezerwatów przyrody województwa śląskiego (na podstawie badań bioindykacyjnych),* [w:] German K., Balon J. (red.), Przemiany środowiska przyrodniczego Polski a jego funkcjonowanie, IGiGP UJ, Kraków, 2001, p. 454–459.
[21] Pacheco A.M.G., Freitas M.C., Reis M.A., *Trace – element measurements in atmospheric biomonitor - A look at the relative performance of INAA and PIXE on olive – tree bark*, [in:] Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A., Vol. 505, 2003, p. 425–429, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01113-6
[22] Rusu A.-M., Jones G.C., Chimonides P.D.J., Purvis O.W., *Biomonitoring using the lichen Hypogymnia physodes and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant,* [in:] Environmental Pollution, Vol. 143, 2006, p. 81–88.
[23] Sawicka-Kapusta K., *Reakcja roślin na dwutlenek siarki i metale ciężkie w środowisku – bioindykacja,* [w:] Wiadomości ekologiczne, Vol. 36, 1990, p. 95–109.
[24] Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Idzi G., Jasińska K., *Ocena skażenia polskich parków narodowych metalami ciężkimi przy pomocy porostu*

Hypogymnia physodes jako biowskaźnika. [w:] Ogólnopolskie Sympozjum Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego, Kampinoski Park Narodowy, Wojskowa Akademia Techniczna, 1999, p. 66–68.

[25] Sawicka-Kapusta K., Zakrzewska M., Gdula-Argasińska J., Stochmal M., *Zanieczyszczenie metalami i SO_2 parków narodowych. Ocena narażenia środowiska obszarów chronionych*, [w:] Centrum Doskonałości Unii Europejskiej IBAES, Instytut Nauk o Środowisku UJ, Kraków, 2005, p. 1–110.

[26] Skalska B., Gierymska M., *Zakwaszenie kory sosny zwyczajnej Pinus sylvestris L. na terenie Parku Krajobrazowego „Orle Gniazda" i jego otuliny*, [w:] Ziemia Częstochowska, Vol. 18, 1992, p. 159–170.

[27] Strzałko J., Mossor-Pietraszewska T., *Kompendium wiedzy o ekologii*, Warszawa 2001.

[28] Szczepanowicz B., Gawroński S., 1999, *Wyciągi kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery,* [w:] Aura, 1, 1999, p. 27–28.

[29] Świeboda M., Kalemba A., *Zastosowanie wybranych testów biologicznych do oceny poziomu skażenia powietrza atmosferycznego związkami fluoru i dwutlenkiem siarki*, [w:] Bioindykacja skażeń przemysłowych i rolniczych, 1983, p. 87–105.

[30] van Dobben H.F., Wolterbeek H.Th., Wamelink G.W.W., Braak C.J.F., *Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants*, [in:] Environmental Pollution, Vol. 112, 2001, p. 163–169.

[31] van Herk C.M., *Bark pH and susceptibility to toxic air pollutants as independent causes of changes in epiphytic lichen composition in space and time,* [in:] Lichenologist, vol. 33, 2001, p. 419–441.

[32] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, *Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim*. Powietrze, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 2014.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 49–57

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.04

Szymon Berski[1], Radosław Szatan
[1] *Politechnika Częstochowska*
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa
e-mail: berski@wip.pcz.pl

ZASTOSOWANIE KLASTRA WYSOKIEJ DOSTĘPNOŚCI W BEZPIECZEŃSTWIE RELACYJNYCH BAZ DANYCH

Streszczenie. W pracy zaproponowano mechanizm zapewniania bezpieczeństwa danych poddanych zagrożeniom wynikającym z awarii systemu komputerowego lub sprzętu komputerowego. Przedstawione w pracy rozwiązanie polega na uruchomieniu klastra wysokiej dostępności dla bazy danych środków trwałych Instytutu Przeróbki Plastycznej i Inżynierii Bezpieczeństwa opartego o narzędzie do replikacji danych oraz narzędzie do kontroli dostępności poszczególnych węzłów klastra. W pracy zastosowano DRBD - narzędzie do replikacji urządzeń blokowych, które działa jako moduł jądra służący do mirrorowania systemów plików przez sieć [6]. DRBD umożliwia ochronę danych komputerowych poprzez zapis lustrzany w pamięciach dyskowych. Polega to na dublowaniu zapisu danych, w wyniku czego dwa urządzenia przechowują taką samą informację. Jako narzędzia kontroli dostępności poszczególnych węzłów klastra w pracy użyto z kolei systemu Heartbeat, który sprawdza operacje wejścia-wyjścia w celu zapewnienia spójności danych, a następnie przenosi zasoby na alternatywny węzeł [5].
Słowa kluczowe: bezpieczeństwo danych, replikacja danych, bazy danych.

APPLICATION OF HIGH AVAILABILITY CLUSTER FOR SECURITY OF RELATIONAL DATABASES

Abstract. In the work the security system of data subjected to risks arising from the failure of a computer system or computer equipment was presented. The analyzed solution is based on creation of high-availability cluster for database of fixed assets in Institute of Metal Forming and Safety Engineering. The proposed security system is based on DRBD software, replicated storage solution mirroring the content of hard disks, partitions, logical volumes etc. between hosts connected via Ethernet [6]. DRBD enables replication of selected services like MySQL server or http server to ensure mirroring of data managed by these servers. The Heartbeat service was used in the analyzed solution

as a tool to control availability of the several nodes of the cluster to check the input–output operations and decides when to transfer the selected resources to satellite node [5].
Keywords: data security, data replication, databases.

Cel pracy

Celem pracy jest zwiększenie bezpieczeństwa danych przechowywanych i zarządzanych przez relacyjny system zarządzania bazami danych (SZBD) MySQL® [1]. Zaproponowany model do badań to klaster zbudowany z dwóch serwerów: nadrzędnego i podrzędnego, oba serwery pracują w oparciu o system operacyjny Linux Gentoo [7]. Serwer nadrzędny realizuje funkcje systemu zaporowego oraz dostarcza działających usług, natomiast serwer podrzędny testuje funkcje serwera nadrzędnego i nieprzerwanie komunikuje się z nim poprzez protokół Heartbeat [1]. Na serwerze nadrzędnym zainstalowano i skonfigurowano system zarządzania bazą danych MySQL oraz, korzystając z narzędzi importu danych, utworzono i skonfigurowano bazę danych środków trwałych. Baza zawierająca niezbędne dane dotyczące środków trwałych oraz osób, które mają nad poszczególnymi środkami pieczę została zaimportowana z kopii bazy działającej w Instytucie Przeróbki Plastycznej i Inżynierii Bezpieczeństwa na serwerze z systemem operacyjnym Debian i SZBD MySQL. W przypadku, kiedy serwer nadrzędny ulegnie awarii, system automatycznie przejdzie w stan naprawy, przekazując funkcje systemu zaporowego serwerowi podrzędnemu, i wyłączy serwer nadrzędny. Do poprawnego działania zaproponowanego rozwiązania skonfigurowano usługi DRBD oraz Heartbeat [5, 6]. Weryfikacja poprawności działania zaproponowanego rozwiązania zostanie przeprowadzona poprzez zamodelowanie awarii serwera nadrzędnego i przejęcia funkcji gromadzenia i przetwarzania danych przez serwer podrzędny. Dane, które będą podlegać zabezpieczeniu to dane dotyczące środków trwałych, związanych z nimi dokumentów finansowych oraz wrażliwe dane osobowe.

Elementy systemu zapewniania zwiększonego bezpieczeństwa bazy danych

Proponowany system zapewniania zwiększonego bezpieczeństwa składa się z klastra dwóch serwerów pracujących pod kontrolą systemu operacyjnego Gentoo oraz narzędzi takich jak: MySQL, DRBD oraz Heartbeat.

Urządzenie DRBD oraz podstawowe parametry konfiguracyjne

DRBD (*Distributed Replicated Block Device*) jest to softwarowa wersja macierzy RAID1, w analizowanym przypadku dla dwóch komputerów połączonych siecią IP, realizowana jako moduł jądra systemu Linux [4]. Do badań wykorzystano dwie maszyny z zainstalowanym systemem operacyjnym Linux Gentoo. Na dysku utworzono urządzenie DRBD. W procesie konfiguracji ustalono podstawowe parametry usługi DRBD:

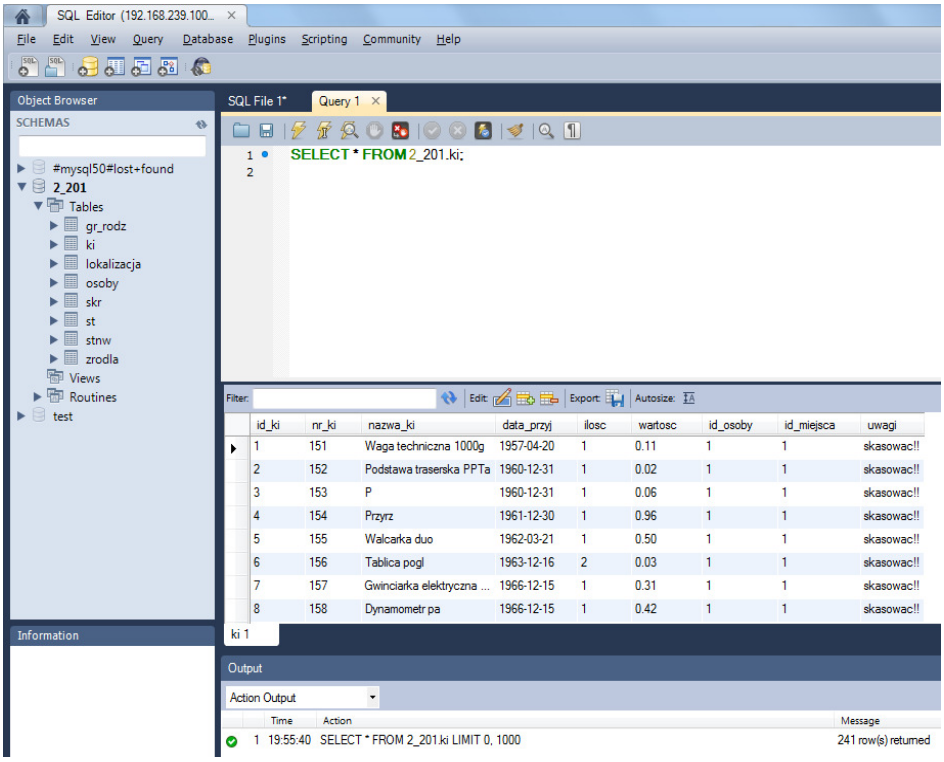
```
Vhandlers {pri-on-incon-degr "echo 'DRBD: primary requested but inconsistent!' | wall; /etc/init.d/heartbeat stop"; #"halt -f";pri-lost-after-sb "echo 'DRBD: primary requested but lost!' | wall; /etc/init.d/heartbeat stop"; #"halt -f";}
//definicja działania w przypadku niespójności danych lub utraty komunikacji//
startup {wfc-timeout 0; # 2 minutes degr-wfc-timeout 120; # 2 minutes.}
//określenie czasu oczekiwania na połączenie z węzłami//
syncer {rate 10M; # 10 MByte/s = 80 Mbit/s al-extents 257;} //definicja dopuszczalnej prędkości synchronizacji//
net {cram-hmac-alg "sha256"; shared-secret "Haslo"; after-sb-0pri discard-younger-primary; after-sb-1pri consensus; after-sb-2pri disconnect; rr-conflict disconnect;} //uwierzytelnianie
parametrów węzła ze wspólnego hasła poprzez skrót sha256//
disk {on-io-error pass_on;}} // Postępowanie na wypadek błędów I/O na dysku//
resource "drbd0" {device /dev/drbd0; disk /dev/sdb1; meta-disk internal; on serwer1 { address 10.0.0.1:7788; } on serwer2 { address 10.0.0.2:7788;}}
//Definicja urządzenia DRBD0 wraz z fizycznymi parametrami oraz adresami serwerów posiadających odpowiednie urządzenia DRBD//
```

Po skonfigurowaniu ustawień usługi DRBD na maszynach: ***serwer1*** i ***serwer2***, w razie awarii lub konieczności wyłączenia maszyny ***serwer1***, na maszynie ***serwer2*** istnieje gotowa do użycia kopia partycji/systemu plików.

Konfiguracja i import bazy danych

W celu uruchomienia bazy danych środków trwałych IMiAPPP o nazwie: ***2_201*** zainstalowano SZDB MySQL w systemie operacyjnym Gentoo. Dokonano podstawowej konfiguracji SZBD MySQL tj, założono uruchamianie usługi mysqld wraz ze startem systemu operacyjnego, określono położenie plików konfiguracyjnych (/etc/mysql/my.cnf), udostępniono nasłuchiwanie na wszystkich adresach określono podstawowych użytkowników oraz ich uprawnienia i sposób kontroli dostępu. Przy użyciu podstawowego narzędzia, jakim jest program MySQL, utworzono bazę testową o nazwie: ***gentoo.***

Do procesu importu bazy danych wykorzystano narzędzie MySQL Workbench. Następnie zweryfikowano poprawność zaimplementowania wszystkich danych w nowej bazie. Na rys. 1 przestawiono fragment danych z tabeli ***kartoteka ilościowa*** importowanej bazy.



Rys. 1. Struktura oraz fragment danych zaimportowanej bazy ***2_201***

Wszystkie istotne dane zostały poprawnie wprowadzone do nowej bazy, wystąpił jedynie problem z importem czcionek z polskimi literami diakrytyzowanymi. Problem został usunięty w następnej operacji importu, w której ujednolicono stronę kodową czcionek (utf8).

Konfiguracja Heartbeat

Klaster wysokiej dostępności wymaga dodatkowego połączenia między węzłami zwanego Heartbeat. Połączenie to służy węzłom do wzajemnej weryfikacji czy pracują poprawnie. W badanym przypadku usługa Heartbeat wykorzystuje interfejs sieciowy *ethernet* [2, 3]. Wybrane parametry konfiguracji przedstawiono na poniższych listingach z komentarzami:

```
# What interfaces to heartbeat over?#udp eth1bcast eth1 //Definicja trybu pracy na określonym interfejsie sieciowym, broadcast na eth1.//
# keepalive: how many seconds between heartbeats keepalive 2000ms //Określenie interwału w ms, co ile sprawdzany jest stan węzłów.//
```

```
# Time in seconds before issuing a "late heartbeat" warning in the logs.
warntime 10 //Liczba sekund, po której logowana jest informacja o opóźnieniu
odpowiedzi.//
# Node is pronounced dead after 15 seconds. deadtime 15 # With some configura-
tions, the network takes some time to start working after a reboot.# This is a
separate "deadtime" to handle that case. It should be at least twice the nor-
mal deadtime.initdead 30 //Czas, po którym węzeł jest uznawany za wyłączony.//
# Mandatory. Hostname of machine in cluster as described by uname -n. node
serwer1 node serwer2 //Określenie nazw hostów/serwerów tworzących klaster
heartbeat.//
# When auto_failback is set to on once the master comes back online, it will
take # everything back from the slave. auto_failback off //Ustawienie, które
stwierdza czy po awarii master ma zostać przywrócony poprzedniemu masterowi
czy następuje zmiana ról.//
# Some default uid, gid info, This is required for ipfail apiauth default
uid=nobody gid=nobody apiauth ipfail uid=nobody apiauth ping gid=nobody
uid=nobody //Określenie nazw użytkownika oraz identyfikatorów grup.//
# This is to fail over if the outbound network connection goes down. respawn
nobody /usr/lib/heartbeat/ipfail //Definicja tekstu określającego prawidłowe
połączenie z siecią - awaria jest nie tylko wyłączeniem węzła, ale także utratą
przez niego komunikacji ze światem.//
#debugfile /var/log/ha-debug # File to write other messages to #logfile
/var/log/ha-log # Facility to use for syslog()/logger #logfacility local0
//Określenie poziomu logowania działań serwera wraz ze ścieżkami do plików
dziennika.//
```

Bardzo istotnym elementem jest określenie, jakie usługi oraz zbiory danych mają być poddane replikacji. W badanym przypadku są to: system bazodanowy MySQL oraz serwer http:

```
serwer1 192.168.239.100 drbddisk::drbd0
Filesystem::/dev/drbd0::/var/hiavse/apache::ext4 apache2
serwer1 drbddisk::drbd1 Filesystem::/dev/drbd1::/var/hiavse/mysql::ext4 mysql
```

Analiza pracy usługi DRBD w badanym systemie

1. Zaproponowany model do badań to klaster zbudowany z dwóch serwerów o nazwach ***„serwer1”*** – nadrzędny, i „***serwer2***” - podrzędny. Zbudowany klaster pełni rolę wysoko dostępnej platformy, co oznacza, że jest odporny na awarię. W przypadku, kiedy ***serwer1*** zlokalizuje awarię, system automatycznie przejdzie w stan naprawy, przekazując funkcje systemu zaporowego ***serwerowi2*** i wyłączy ***serwer1***.

Uruchamiając polecenie na ***serwerze1***: # `rc-status` można uzyskać informację z listy usług, jakie zostały uruchomione, czyli: *DRBD*, *Heartbeat*, *MySQL* i *Apache2*, oraz w jakim trybie działają. W tym wypadku jest to "*runlevel: default*", co oznacza, że jest to serwer nadrzędny ponieważ na serwerze2 usługi *MySQL* i *Apache2* nie są uruchomione. Istotną częścią rozwiązania jest poprawna konfiguracja i kontrola działania usług sieciowych. Informacje o sieci wyświetlane są po wpisaniu komendy: # `ip a s`. Usługa umożliwia uzyskanie adresów wszystkich interfejsów sieciowych. "*Eth0*" i "*Eth1*" oraz identyfikację ich podstawowych parametrów takich jak adresy rozgłoszeniowe czy MAC.

Wyświetlenie statusu urządzeń *DRBD* możliwe jest po wpisaniu komendy: # `cat /proc/drbd` Po uruchomieniu obu maszyn rozpoczyna się proces synchronizacji danych z obu serwerów.

```
serwer1   # cat /proc/drbd
version: 8.3.11 (api:88/proto:86-96)
built-in
 0: cs:Connected ro:Primary/Secondary ds:UpToDate/UpToDate C r-----
    ns:9 nr:19 dw:25 dr:678 al:3 bm:4 lo:0 pe:0 ua:0 ap:0 ep:1 wo:f oos:0
 1: cs:Connected ro:Primary/Secondary ds:UpToDate/UpToDate C r-----
    ns:384 nr:416 dw:808 dr:4601 al:6 bm:7 lo:0 pe:0 ua:0 ap:0 ep:1 wo:f oos:0
```

Rys. 2. Status urządzenia DRBD w ***serwerze1***

Z danych przedstawionych na rys. 2 można zaobserwować, że ***serwer1*** jest serwerem nadrzędnym i został on poprawnie zsynchronizowany z ***serwerem2***, a z danych przedstawionych na rys. 3, że ustanowione jest połączenie ***serwera2*** podrzędnego z ***serwerem1***.

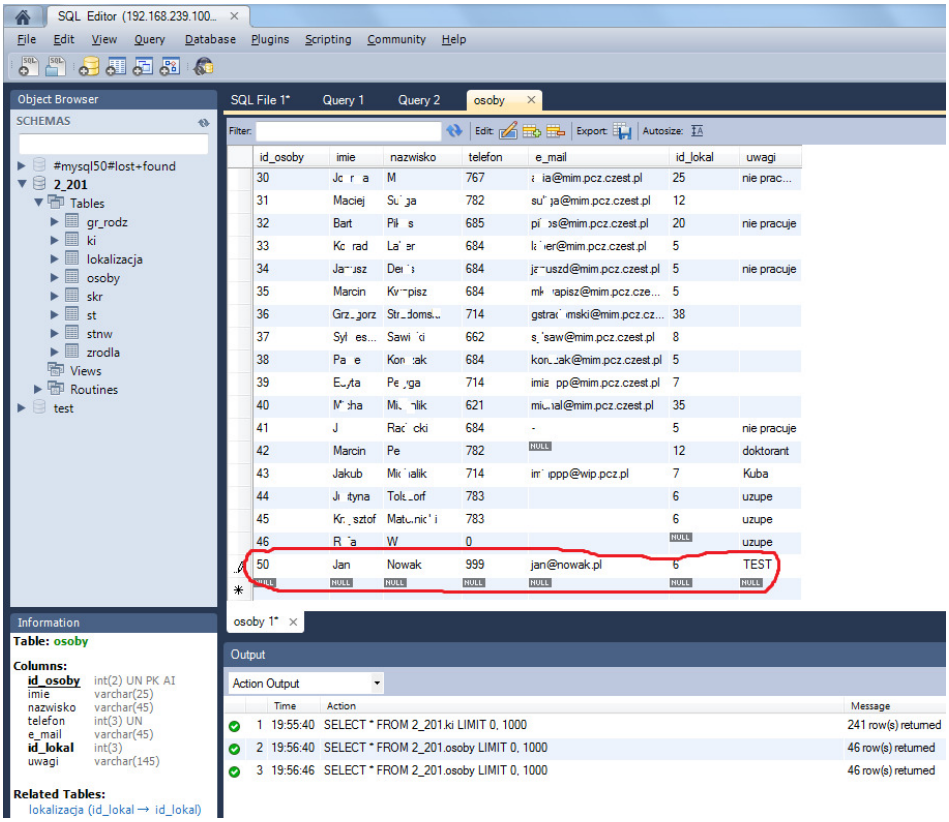
```
serwer2   # cat /proc/drbd
version: 8.3.11 (api:88/proto:86-96)
built-in
 0: cs:Connected ro:Secondary/Primary ds:UpToDate/UpToDate C r-----
    ns:0 nr:9 dw:9 dr:0 al:0 bm:1 lo:0 pe:0 ua:0 ap:0 ep:1 wo:f oos:0
 1: cs:Connected ro:Secondary/Primary ds:UpToDate/UpToDate C r-----
    ns:0 nr:384 dw:384 dr:0 al:0 bm:4 lo:0 pe:0 ua:0 ap:0 ep:1 wo:f oos:0
```

Rys. 3. Status urządzenia DRBD w ***serwerze2***

Synchronizacja danych następuje również w momencie wystąpienia awarii oraz wtedy, gdy naprawiony węzeł powraca do klastra. Węzły wykrywają się nawzajem i węzeł, który do tej pory odpowiedzialny był za zapewnianie dostępu do usług pozostanie, jako kontynuujący swoją pracę host, który dołączy do działającego klastra i stanie się zasobem funkcjonalnie niepotrzebnym do czasu wystąpienia kolejnej awarii. Po wykonaniu synchronizacji, system *DRBD* będzie gotowy do działania.

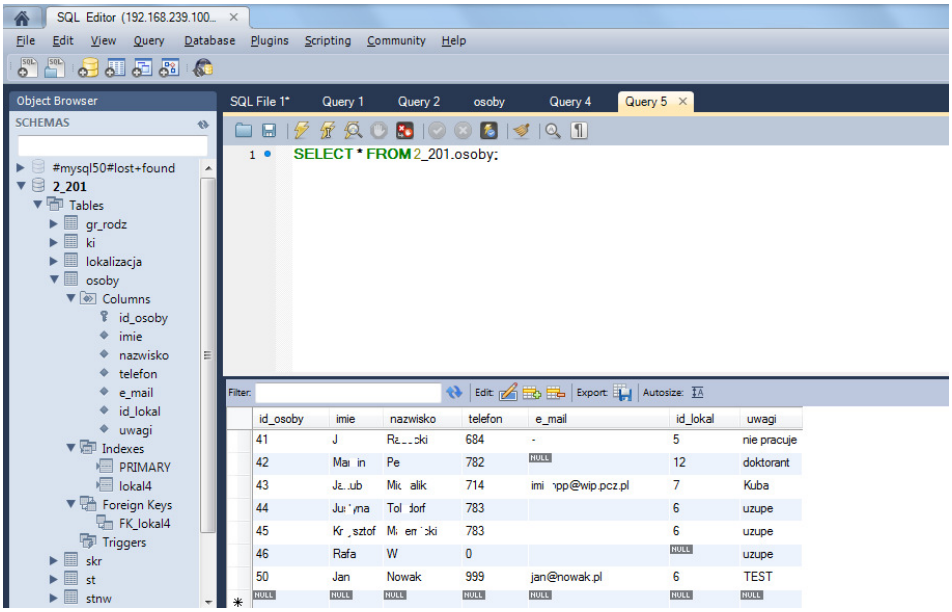
Modelowanie awarii jednego z serwerów

Przed awarią systemu do bazy danych zostały dodane nowe dane przestawione na rys. 4.



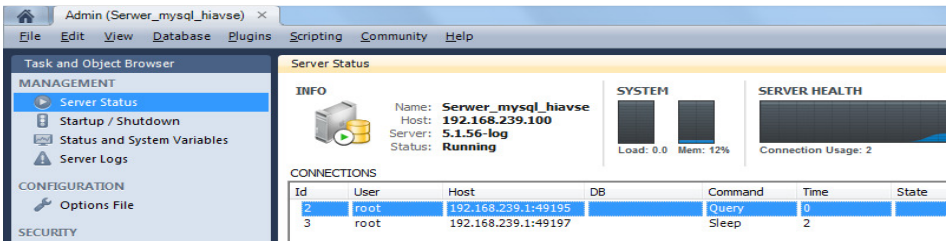
Rys. 4. Uzupełniona o dodatkowe dane testowe baza danych - kartoteka ilościowa

Poprzez wpisanie komendy # poweroff zamodelowano awarię serwera nadrzędnego. Po sprawdzeniu statusu ***serwera2*** można stwierdzić, że nastąpiło przejęcie funkcji serwera nadrzędnego, na którym została uruchomiona usługa MySQL oraz Apache, które pozwalają na dalsze zarządzanie spójną bazą oraz jej konfigurację. Na serwerze tym nie trzeba przeprowadzać tworzenia systemu plików. Proces replikacji podczas operacji synchronizacji przenosi wszystkie dokonywane dotychczas zmiany w głównym węźle (***serwer1***) na węzeł zapasowy (***serwer2***), co zostało przedstawione na rys. 5.



Rys. 5. Aktualna baza danych po awarii

Wszystkie aktualnie działające usługi na poziome systemu plików zostały przeniesione na serwer podrzędny i baza danych MySQL mogła być użytkowana bez ograniczeń (rys. 5). Usługa *Heartbeat* umożliwiła przełączenie wspólnego adresu IP pomiędzy serwerami klastra. Każdy z serwerów na interfejsie dostępnym dla klientów posiada zdefiniowany adres IP (np. 192.168.0.1 i 192.168.0.2). Serwer, który aktualnie świadczy usługi (***serwer1*** - nadrzędny) dodatkowo na tym samym interfejsie ma zdefiniowany drugi adres IP (192.168.239.100), z którym łączą się klienci. W sytuacji, gdy ***serwer1*** uległ awarii, usługa Heartbeat umożliwiła przypisanie do interfejsu sieciowego ***serwera2*** drugiego adresu IP (192.168.239.100), na który zgłaszają się klienci (rys. 6) oraz uruchomienie niezbędnych usług sieciowych i serwera baz danych.



Rys. 6. Ustanowione połączenia klientów do serwera baz danych po awarii

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące stwierdzenia i wnioski:

- Stworzono klaster wysokiej dostępności oraz dokonano replikacji przygotowanej bazy danych z ***serwera1*** na ***serwer2*** w warunkach awarii serwera głównego.
- Analiza ujawniła, że podczas awarii wszystkie dane z analizowanej bazy zostały poprawnie przeniesione (replikowane) na serwer zapasowy.
- Dzięki wykorzystaniu mechanizmu DRBD, pracując na niskim poziomie systemu, możliwe jest wykorzystanie go dla różnego typu usług nawet tych, które nie posiadają wprost obsługi serwerów zapasowych.
- Przedstawione rozwiązanie wykorzystuje otwarte oprogramowanie w środowisku Linux, dzięki czemu może być łatwo i szybko wdrażane bez ponoszenia niepotrzebnych kosztów związanych z zakupem specjalistycznego oprogramowania.
- Zbudowany przy pomocy DRBD system umożliwia zwiększenie bezpieczeństwa danych, może być stosowany jako jedno z narzędzi podnoszących niezawodność i dostępność platformy klastrowej, aczkolwiek w tego typu rozwiązaniach zalecane jest również korzystanie z redundancji na poziomie bazy danych.

Literatura

[1] Dudek W., *Bazy Danych MySQL. Teoria i praktyka*, Wydawnictwo Helion, 2006.
[2] Rochkind M.J., *Programowanie w systemie Unix dla zaawansowanych*, WNT, Warszawa, 2007.
[3] http://artemis.wszib.edu.pl/~rgorecki/swn.stara_strona/hb_appendix/node2.html (data dostępu: 15.05.2016).
[4] http://jakilinux.org/linux/debian/wirtualizacja-czyli-serwerownia-modnie-i-wygodnie/ (data dostępu: 15.05.2012).
[5] https://www.drbd.org/en/doc/users-guide-83/ch-heartbeat (data dostępu: 01.06.2016).
[6] http://www.drbd.org/en/doc/users-guide-90/about (data dostępu: 02.06.2016).
[7] https://www.gentoo.org/get-started/about/ (data dostępu: 02.06.2016).

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 59–68

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.05

Borys V. Bolibrukch[1], I.M. Krasutska[2]
[1]*Lviv State University of Vital Activity Safety*
e-mail: bolibrykh@ukr.net
[2]*Humanitarian Pedagogical Academy*

FORECASTING OF EMERGENCY SITUATION AT FACILITIES WITH AMMONIA PRESENCE

Abstract. The work is dedicated to the problem of forecasting of emergency situations (ES) risks appearance at the facilities with ammonia presence. The ES forecasting at certain conditions is observed. The ways of modeling crashes are proposed and the probability of emergency situations is determined to select the means of individual protection for the personnel of the fire-rescue units.
Keywords: forecasting, mathematical modeling, ammonia freezing equipment (AFE).

PROGNOZOWANIE WYSTĘPOWANIA SYTUACJI KRYZYSOWYCH NA INSTALACJACH WYKORZYSTUJĄCYCH AMONIAK

Streszczenie. Praca poświęcona jest problemowi przewidywania sytuacji kryzysowych (groźba katastrofy) na obiektach z amoniakiem. Omówiliśmy przewidywanie sytuacji kryzysowych w określonych warunkach. Omówiono niektóre metody symulacji wypadków i określenia prawdopodobieństwa wystąpienia sytuacji awaryjnej, zaproponowano wybór środków ochrony indywidualnej dla strażaków i jednostek ratowniczych.
Słowa kluczowe: prognozowanie, symulacje matematyczne, zamrażanie amoniaku.

Formulation of the problem

In order to ensure the effective protection of firefighters - rescuers during the emergency elimination on facilities with ammonia presence it is necessary to develop a model of emergency risks and the algorithm of realization of emergency responses. Determining the appropriate level of firefighters- rescuers protection depends on the presence of dangerous factors of man-made emergency (fire, depressurization and ammonia leakage, gas and air formation and explosion, etc.)

The problem of reliable protection of firefighters-rescuers during the emergency elimination on facilities with ammonia presence caused not only by its dangerous concentrations but, also, by the possibility of fires in specified objects, in particular, in ammonia-refrigerating systems (AFE) [1].

The compressors are located in a condenser section that increases the ammonia pressure from 1 MPa to 1.5 MPa. The temperature of ammonia in conditions of fire reaches 651° C.

The risk of fire appearance in the compression compartment consists of fire hazard in compressor installation and fire hazard in a room. The fire hazard of the compressor is determined by a danger of ammonia and oxygen mixture explosion inside the compressor.

Risk of fire in a room is determined by a danger of explosion appearance of an ammonia and oxygen mixture in a volume of a room at the exit of the ammonia pipelines during the accident. The occurrence of an explosion in the compressor caused simultaneously by the appearance of a flammable gas, an oxidant and a source of ignition in a cylinder.

Under the conditions of the technical process ammonia is constantly presented in the cylinder of the compressor, that's why the probability of a dangerous gas appearance in the compressor (according to expert evaluation) is equal to 0.5.

The appearance of the oxidant (air) in the cylinder of the compressor is possible when the suction valve is jammed. In this case, the air penetrates inside the cylinder through a packing seal. When jamming is occurred in the suction valve the monitoring system of the pressure starts to operate and shuts off the compressor in 10 seconds after the valve jamming. The survey showed that 6 cases of jamming valves occurred during one year.

After analyzing the possibility of dangerous physical (material science) situations appearance, it can be concluded that the main causes of it are cracks, corrosion, erosion and deterioration and fatigue of materials of the installation relevant elements (AFE) [2].

After examining mutual influence of main elements failures in the installation from the position of the theory of probability, we can estimate the safety coefficient p_n according to "technical reliability" of basic elements with the help of the ratio [2] (known in the theory of probability and mathematical statistics [3–7]):

$$p_n = \exp\left(-\sum_{i=1}^{n}\frac{\tau}{\lambda_i}\right) \tag{1}$$

where n – the amount of the main components correspondingly to the installation element; λ_i – the mean time between failures of i -th corresponding installation element; τ – the time of installation.

The main elements of ammonia freezing equipment according to "technical reliability" can be divided into 2 groups. The following ratios are performed [1]:

$$p_1 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_1}\right); \tag{2}$$

$$p_2 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_2}\right);\ p_3 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_3}\right);\ p_4 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_4}\right);\ p_5 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_5}\right);$$

$$p_6 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_6}\right);\ p_7 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_7}\right);\ p_8 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_8}\right);\ p_9 = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_9}\right);$$

$$p_{10} = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_{10}}\right);\ p_{11} = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_{11}}\right);\ p_{12} = \exp\left(-\frac{\tau}{\lambda_{12}}\right), \tag{3}$$

The following pairs p_1, λ_1 meet the safety of pipelines; p_2, λ_2 – the safety of a compressor machine; p_3, λ_3 – the safety of a transitional vessel (TV) p_4, λ_4 – the safety of a condenser (C); p_5, λ_5 – the safety of a line receiver; p_6, λ_6 – the safety of a circulation receiver; p_7, λ_7 – the safety of a pump for a pumping refrigerant into a refrigerating chamber (P to RC); p_8, λ_8 – the safety of a switchgear (SG); p_9, λ_9 – the safety of an evaporator (E); p_{10}, λ_{10} – the safety of flanged connections; p_{11}, λ_{11} – the safety of locking devices; p_{12}, λ_{12} – the safety of AFE connected with external influences.

The first group consists of pipelines (p_1, λ_1). It was established that during the 10 years AFE operation process the change of pipelines safety indicators is negligible. Thus it says about its reliability during a long time [2]. The second group of elements includes such installation elements as the compressor, the condenser, the receivers, the pumps, etc. (p_2, λ_2 – p_9, λ_9) (3). It is established that the value of safety coefficient decreases sharply during the first three years of AFE operation. This means that because of a more complex structure and

a higher intensity of a wearing out than in elements of the first group, in a relatively short period of time their reliability drops incredibly [2]. Therefore, during the management of security works of the installation it is necessary to plan and hold maintenance of relevant installation elements on time and with certain periodicity, which will increase their reliability and allow further operation [2].

During operating refrigerating systems, a danger of explosion exists as well. The reasons can be various [8]: the loss of mechanical strength of refrigeration equipment, corrosion, local overheating, cracks, exceeding the maximum allowable pressure etc.

To effectively analyze the risk of accidents at AFE the algorithm of risk evaluation is proposed [9].

The advantages of the algorithm are the following:

- The value of acceptable risk is not defined but is set;
- The number of controlled parameters is a function of given value risk, which can increase the awareness of the condition of the controlled object;
- Clearly stated range of changes in the value of accidents risk ΔP depends on the quantity and quality of controlled parameters;
- A high level of algorithm automaton which is planned (meaning the decreasing of the overall processing time to control points as a result of the preceding two paragraphs).

The first stage in developing the risk evaluating algorithm in accidents appearance is analyzing the hazards which are specific generally for the technical process at facilities and for each element of the installation. In particular, 7 major paragraphs can be defined. [9]

1. Defining of the forecast emergency situations possibility for kinds of accidents which are observed.

2. Defining the required range of varying probabilities to provide sufficient level of security.

3. Defining the indicator of sustainability prognosis.

4. Defining the required number of parameters to ensure the effectiveness of the forecast, which is set in p. 1 - 3.

5. Defining of the physics (nature) of the process of the accident appearance and its connection to characteristics of p. 4.

6. Defining the relationships of characteristics of p. 4.

7. Defining and justification the resource costs to receive a given quality of the forecast level.

Modelling the risk of accidents appearance

The level of the risk (the degree of an expected failure) can be represented as the multiplication of the probability of unwilled consequences by corresponding amount of losses similarly as in the works [3,10]:

$$R = \sum_{i=1}^{9} R_i = \sum_{i=1}^{9} p_i \cdot Z_i \,, \tag{4}$$

where R – the amount of the risk; p_i – the probability of unwilled consequences (4), (5); Z_i – the amount of damages (losses).

To evaluate the risk the value of the average deviation module ΔZ is also used (here n = 12 (5)) [3, 10]:

$$\Delta Z = \sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z}) \,. \; \overline{Z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} Z_i \tag{5}$$

Also, the standard deviation is determined [4–6]:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^2} \,, \tag{6}$$

Taking into consideration the negative deviation from $\overline{Z}$ characteristic, the level of the risk is estimated by S_Z semi-variation indictor and its value is determined by using the ratio [7]:

$$S_Z = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^2 \cdot I_{vi}} \,/ \sum_{i=1}^{n} p_i \cdot I_{vi} \,, \tag{7}$$

where $I_v = \{I_{vi}\}$ – the indicator of adverse variances which correspond to:
0, for favorable variance (I_{vi}=0),
1, for adverse variance (I_{vi}=1).

In relative aspect, the risk is estimated with the help of the variation coefficient δ_Z [6,7]:

$$\delta_Z = \sigma \frac{1}{\overline{Z}} = \frac{1}{\overline{Z}} \sqrt{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^2} \,. \tag{8}$$

Based on the variation coefficient value δ_Z such scale is used to evaluate the level of risk and related risk areas [7,10]:

0.0 - 0.1 the minimum risk; 0.1 - 0.25 the low risk;

0.25 - 0.5 the acceptable risk; 0.5 - 0.75 the critical risk;

0,75 - 1,0 the catastrophic risk.

For pipelines, the usage time which less than ten years AFE, the semi-variation coefficient is also used [7,10]:

$$S_{ZV} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^2 \cdot I_{vi}} \Big/ \left(\overline{Z} \cdot \sum_{i=1}^{n} p_i \cdot I_{vi} \right). \qquad (9)$$

An indicator of risk evaluation may also be the coefficient of possible losses, taking into consideration the amount of losses relatively to the sum of the absolute values of probable losses and gains [5,10]:

$$K_Z = M_{ZV} / (M_{ZV} + M_{ZP}). \qquad (10)$$

where M_{ZV}, M_{ZP} – is correspondingly the probable values of favorable and adverse variances according to indicator values θ_V , θ_P when considering planned levels of losses Z and profits Ω.

As the detailed analysis of critical situations shows, M_{ZV}, M_{ZP} – the conditional mathematical expectations regarding deviations are the following [5]:

$$M_{ZV} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^2 \cdot I_{vi}} \Big/ \left(\sum_{i=1}^{n} p_i \cdot I_{vi} \right) - \theta_V , \qquad (11)$$

$$M_{ZP} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} P_i \cdot (\Omega_i - \Omega)^2 \cdot I_{vi}} \Big/ \left(\sum_{i=1}^{n} P_i \cdot I_{vi} \right) - \theta_P . \qquad (12)$$

Possible loss ratio values gains the meanings $K_Z \in [0; 1]$, where

$K_Z = 0$, if damages are absent and $K_Z = 1$, unless possible additional profit will be proved.

Additionally, the coefficient elasticity of the possible losses e_θ is determined according to value θ_V, which makes it possible to determine on what percentage the risk ratio will change when planned value of the corresponding figure will change by 1% [5]:

$$e_\theta = \frac{\theta_V}{K_Z} \cdot \frac{\partial K_Z}{\partial \theta_V}. \qquad (13)$$

It is established that the larger according to the absolute value the coefficient of elasticity e_θ, the greater the level of the risk is.

In some cases, to distribute asymmetrically specific performance indicators of organizations the analyze of the risk criteria defined on the basis of relations (6) - (14) may not be sufficient, especially when the corresponding values θ_V, are close to the section borders (e.g. when it is not clear whether the organization belongs to a group with a medium risk, or to a group with a high-risk) [10]. Then, to analyze the situation the asymmetry coefficient K_{as} is used [5]:

$$K_{as} = \sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^3 / \sigma^3 . \qquad (14)$$

If the asymmetry coefficient K_{as} equals zero, then the chart of the density probability function of the random value will be symmetric according to its expectations value. The maximum meaning of the asymmetry coefficient indicates the minimal risk if the profit is chosen for evaluation and vice versa, the lowest coefficient K_{as} characterizes the minimum risk if the damage meaning was chosen to estimate [5]. Because the technical condition of AFE is being observed, then instead of considering profit we observe status AFE operation, when the probability of emergency is almost absent.

For relative expression of risk considering asymmetry the coefficient of asymmetry variation is used [5]:

$$\delta_{as} = K^*_{as} / \overline{Z} . \qquad (15)$$

where $K^*_{as} = 1/(K_{as} + 1)$, if $K_{as} \geq 0$; $K^*_{as} = 1 - K_{as}$, if $K_{as} < 0$.

In case of evaluating of losses (damages) indicators the best variant with a greater coefficient of asymmetry variation is considered.

When the performance analysis shows that a couple of variants of the technical condition of AFE have approximately equal probable meaning, standard deviation, semi quadratic deviation and even coefficients of asymmetry meaning to compare the conditions risk kurtosis (mex) and variations kurtosis (dex) are used [5]:

$$\mu_{ex} = \sum_{i=1}^{n} p_i \cdot (Z_i - \overline{Z})^4 / \sigma^4 - 3; \quad \delta_{ex} = \mu^*_{ex} / \overline{Z} . \qquad (16)$$

where $\mu^*_{ex} = 1/(\mu_{ex} + 1)$, if $\mu_{ex} \geq 0$; $\mu^*_{ex} = 1 - \mu_{ex}$, if $\mu_{ex} < 0$.

When considering the performance evaluation procedures of the effective functioning of AFE the maximum meaning of kurtosis (accordingly minimum –

the coefficient of kurtosis variation) values indicate about approaching of the performance indicator to its excepted value that corresponds to the minimum level of the risk [5–7].

The optimization of forming of high-quality solutions for AFE security at risk conditions are considered as a solution to the problem under the conditions of uncertainty [11–12].

To evaluate the quality measures of the decision taken at every stage of preparation vectors should be defined as $\overline{X}_v$ - the initial conditions (initial data set) and $\overline{Y}_p$ - the set of values that characterize the decision taken. The quality of the taken decision which is described by using risk functions (losses) $R_V(\overline{X}_v, \overline{Y}_p)$, which brings the solutions $\overline{Y}_p$ for given values $\overline{X}_v$ [11-12]. Considering the regression model for stages of the method of risk evaluation improving, under which the present value of conduct estimation parameter $\overline{X}_v$, which corresponds to the optimal value of the decision. For possible values ω and $\overline{X}_v$ the value $\overline{Y}_{opt}$ of losses the functions $F_p(\omega, \overline{Y}_p)$ [11-12] are used. When appropriate risk losses defined as a conditional mathematical expectation $F_p(\omega, \overline{Y}_p)$, if $\overline{X}_v$, $\overline{Y}_p$ are evaluated at every stage of calculations [11-12]:

$$\overline{Y}^*_{opt}(\overline{X}_v, \overline{Y}_p) = M(F_p(\overline{Y}_{opt}, \overline{Y}_p), \overline{X}_v) = \int F_p(\omega, \overline{Y}_p) f(\omega, \overline{X}_v) d\overline{X}_v \tag{17}$$

where $f(\omega, \overline{X}_v)$ – the function of probability distribution that characterizes the quality of evaluation process; M – the symbol of mathematical expectation.

To predict an emergency situation at risk conditions the average deviation square of AFE condition parameters is minimized according to a given vector $\overline{X}_v$. In this case the deviations module square $\Delta_*(\omega, \overline{Y}_p) = |\overline{Y}_p - \overline{Y}_{opt}|^2$ is limited to use.

The risk function for assessment of emergency quality prediction for AFE is determined together with the expression of

$$\overline{Y}^*_{opt}(\overline{X}_v, \overline{Y}_p) = M(|\overline{Y}_p - \overline{Y}_{opt}|^2, \overline{X}_v) = \int |\overline{Y}_p - \overline{Y}_{opt}|^2 \ f(\overline{Y}_p, \overline{X}_v) d\overline{X}_v , \tag{18}$$

which is minimized.

To evaluate the risk of emergency prediction the following three approaches are suggested: optimizing the quality and reliability of information, optimizing information capacity and optimization of human resource of stuff at the risk conditions [11–12]. The following approaches are proposed to consider not separate, but compound, additively, combining the risks on the part of each approach. As a result, the global optimization problem of AFE emergency risk prediction is solved considering three aspects: the aspect of quality and reliability - *qn*, the aspect of information capacity – *ic* and the risk aspect - *ar*. In this case, the information capacity includes standard and technical documentation (standards, regulations, instructions, and methodological developments).

Results and conclusions:

1. The technological process in ammonia freezing equipment is analyzed and the mutual failures of basic elements are identified according to "technical reliability" of the basic elements.

2. The algorithm for risk assessment in ammonia refrigeration system is proposed.

3. The model of the risk of accidents appearance in ammonia freezing equipment is developed in order to determine the necessary level of protection for firefighters-rescuers.

Literature

[1] Bakhvalov O. A., *Main accident causes during the operation of ammonia freezing equipment* / O. A. Bakhvalov // Refrigerating equipment. - 2001. - № 7. - P. 11–12.

[2] Khokhlov N.V., *The risk management* / N.V. Khokhlov - M .: UNITY-DANA, 2001. - 239 p.

[3] Kopytko B.I., Beregova G.I ., Bobyk A.I., *The theory of probability and the mathematical statistics. Textbook for High Schools. - K .*: Professional, 2007. - 560 p.

[4] Senio P.S., *The probability and mathematical statistics tutorial.* - 2nd ed., revised. and add. - K .: Knowledge, 2007. - 556 p.

[5] Pugachev V.S., *The theory of probability and mathematical statistics*. – M .: Science. Chief additional board of physical and mathematical literature, 1979. - 496 p.

[6] *The reliability of technical systems and anthropogenic risk* / Ed. M.I. Faleeva. - M: ZAO FYD "Business Express", 2002. - 368 p.

[7] Kunin P.P., *The Safety of technical processes and industries. Labor Protection* // P.P. Kunin, V.L. Lapin. - Moscow: Higher School. - 2002. - 327 p.

[8] Taraduda D. V., *The formation of algorithm of accidents risk estimates at the potentially dangerous facilities, which include ammonia refrigerators* / D.V. Taraduda, P. I. Shevchenko // Problems of emergencies. - X: UGZU, 2009. - Bun 10. - S. 161 - 170.

[9] Kachanov S.O., *The development of construction mechanism of standardized documents for system implementation of state supervision and control: Dis. on obtaining the degree of the Candidate of Science: special*. 05.01.02 "The standarization, certification and metrological support" / S.A. Kachanov. - Lviv, 2009. - 176 p.

[10] Katrenko A.V., *The decision theory* / A.V. Katrenko, V.V. Pasechnik, V.P. Pasko. - K .: Publishing Group BHV, 2009. - 448 p.

[11] Pryymak V.M., *The management decisions: a tutorial* / V.M. Pryymak. - K .: Atika, 2008. - 240 p.

[12] Hevko I.B., *Methods of management decisions: Textbook* / I.B. Hevko I.B. - K .: Condor, 2009. - 187 p.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 69–76

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.06

Łukasz Budny, Marcin Sosnowski, Tomasz Dembiczak, Piotr Sawicki, Krzysztof Gospodarek, Katarzyna Ciesielska, Marek Orkisz
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15; 42-200 Częstochowa
e-mail: m.sosnowski@ajd.czest.pl

PROJEKT I ANALIZA RUCHU SILNIKA Z WIRUJĄCYM TŁOKIEM

Streszczenie. W ramach badań opracowano model przykładowego silnika z wirującym tłokiem oraz przeprowadzono analizy dynamiki ruchu poszczególnych jego elementów w celu identyfikacji ewentualnych problemów eksploatacyjnych wynikających z przemieszczenia translacyjnego wkładki uszczelniacza rotora.
Słowa kluczowe: silnik Wankla, silnik z wirującym tłokiem, analiza ruchu.

DESIGN AND MOTION ANALYSIS OF ROTARY ENGINE

Abstract. The rotary engine model was designed within the research. Moreover the analysis of dynamics of engine components were performed in order to identify the possible exploitation problems concerning displacement of rotor sealer insert.
Keywords: Wankel engine, rotary engine, motion analysis.

Wprowadzenie

Zastosowanie komputerów i rozwój oprogramowania pozwala inżynierom oraz projektantom wielu branż na znaczne ułatwienie pracy, przyspieszenie faz projektowania oraz rozwiązywanie wielu problemów jeszcze przed wdrożeniem modelu do produkcji. CAD – Computer Aided Design, czyli projektowanie wspomagane komputerowo, opiera się na zastosowaniu dedykowanych rozwiązań sprzętowych oraz oprogramowania pozwalającego na tworzenie szkiców i projektów przede wszystkim umożliwia zaś modelowanie tworzonych

detali, podzespołów czy całych urządzeń z uwzględnieniem wszystkich norm i zasad obowiązujących w rysunku technicznym, czy ogólnie przyjętym środowisku inżynierskim.

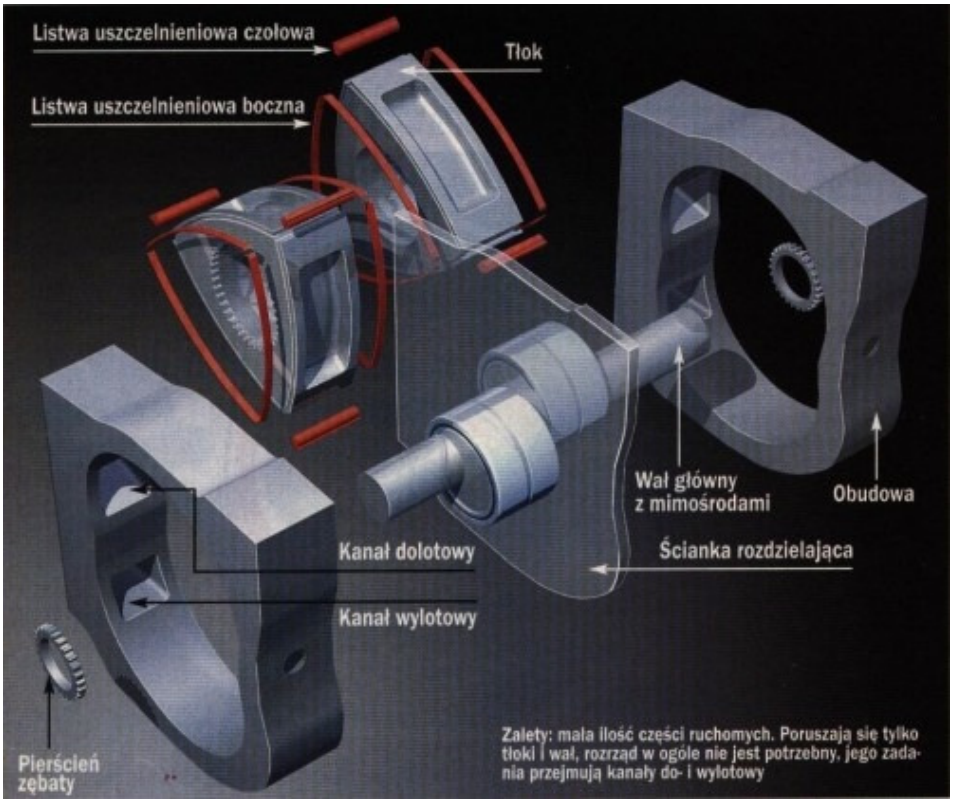
Największą zaletą stosowania oprogramowania CAD jest tworzenie cyfrowego modelu przedmiotu z uwzględnieniem wszelkich jego wymiarów i cech, a także użytych do konstrukcji materiałów, oraz możliwość automatycznego tworzenia dokumentacji technicznej detalu.

Budowa i zasada działania silnika z wirującym tłokiem

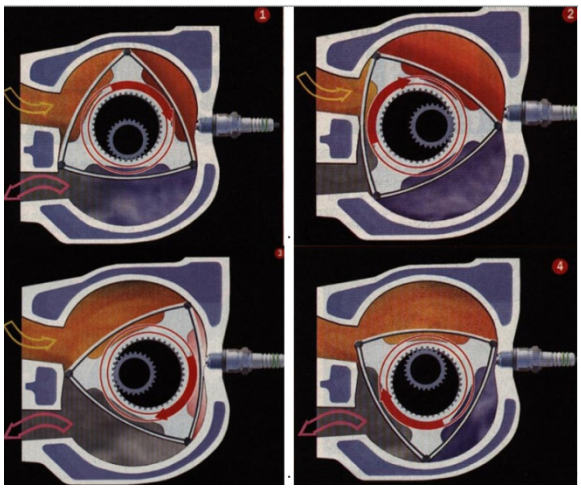
Silnik z wirującym tłokiem (Rys. 1) opracowany został przez niemieckiego technika i inżyniera Feliksa Wankla, który pierwsze prace nad swoim wynalazkiem prowadził w roku 1938 [1]. Pracował początkowo na zlecenie BMW, a w czasie wojny Ministerstwo Lotnictwa Rzeszy usiłowało zastosować jego silnik w swoich samolotach. Jednak dopiero praca w wytwórni samochodowej NSU przyniosła efekt w postaci możliwości rozpoczęcia seryjnej produkcji silnika z wirującym tłokiem. W 1967 roku Mazda zaprezentowała swój pierwszy samochód sportowy Cosmo Sport, w którym zastosowany został ów silnik, wyprodukowany jeszcze na licencji NSU, jednak jako pierwszy z dwiema komorami spalania [1]. Od tego czasu aż do chwili obecnej wyłącznie Mazda produkuje i wciąż rozwija technologicznie silnik rotacyjny, stosując go w modelach RX-7 i RX-8. Samo oznaczenie RX jest skrótem od Rotary eXperimental [3].

Silnik rotacyjny, potocznie nazywany „wanklem", jest bardzo nietypowy w swojej budowie oraz działaniu. Składa się on z komory spalania o epitrochoidalnym kształcie [1], po której krąży wokół własnej osi trójkątny, wirujący tłok osadzony mimośrodowo z wałem silnika przez zębatkę z uzębieniem wewnętrznym. Bardzo niezwykły jest tutaj fakt występowania normalnego czterosuwowego cyklu pracy, tj. ssania, sprężania mieszanki, zapłonu/detonacji i wydechu, lecz następujących jednocześnie na trzech ścianach tłoka (zwanego też rotorem) – zatem trzy z czterech etapów cyklu następują w czasie jednego obrotu wału (rys. 2). Sam ruch rotora wygląda bardzo skomplikowanie, przełożenie obrotu całego tłoka do obrotu wału w tym czasie wynosi 1:3. Stąd wynika wysoka kultura pracy tego typu silnika – w czasie gdy tłok w komorze wykona jeden pełny obrót, wał całego silnika obróci się trzykrotnie.

Mazda w swoich silnikach rotacyjnych stosuje dwie komory spalania umieszczone obok siebie. Rotory znajdują się na tym samym wale i są przesunięte względem siebie o 120 stopni. Te rozwiązania sprawiają, że silnik Wankla pracuje nieporównywalnie bardziej stabilnie w stosunku do tradycyjnych, wielocylindrowych silników tłokowych.



Rys. 1. Uproszczona budowa silnika z wirującym tłokiem [3]

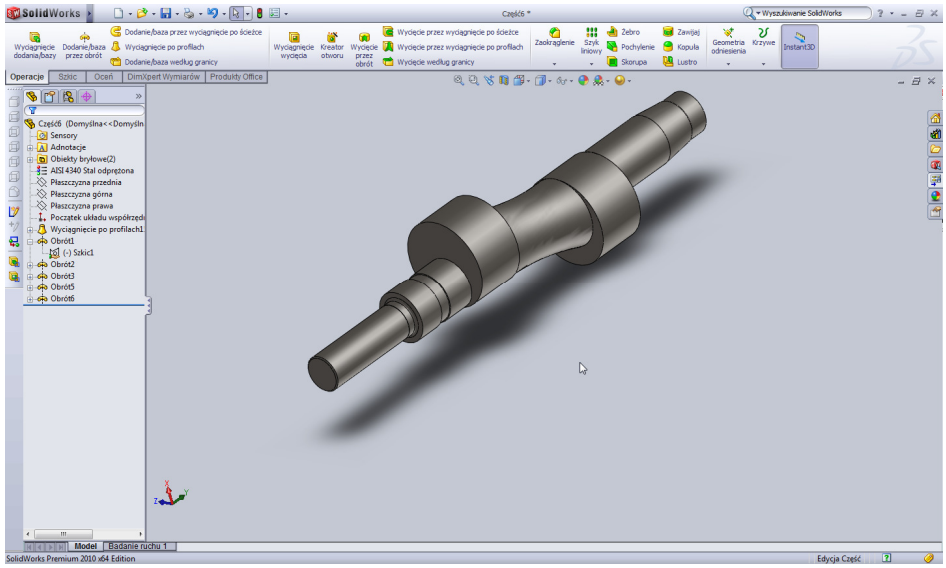


Rys. 2. Poszczególne suwy pracy silnika z wirującym tłokiem: 1) ssanie, 2) sprężanie, 3) zapłon, 4) wydech [3]

Przez wiele lat bardzo problematyczne w tej konstrukcji były listwy uszczelniające, a konkretnie materiały, z jakich były wykonane. Listwy te znajdują się na krańcach trójkątnego tłoka i stykają się ze ścianami komory podczas każdego cyklu pracy. Skutkowało to ich szybkim zużyciem, a w konsekwencji rozszczelnianiem silnika. Mazda w modelach RX-7 i RX-8 poradziła sobie z tym problemem stosując bardzo wytrzymałe materiały. Choć samo rozszczelnienie silnikowi nie grozi, to jednak wciąż należy liczyć się z kłopotliwym smarowaniem owych uszczelniaczy. Olej znajduje się w środku tłoka, skąd małymi kanalikami dostarczany jest właśnie do listew uszczelniających – zatem spalany jest w obiegu otwartym, a konsumpcja oleju przez tę jednostkę napędową jest niejako naturalna i wynika z jej nietypowej budowy.

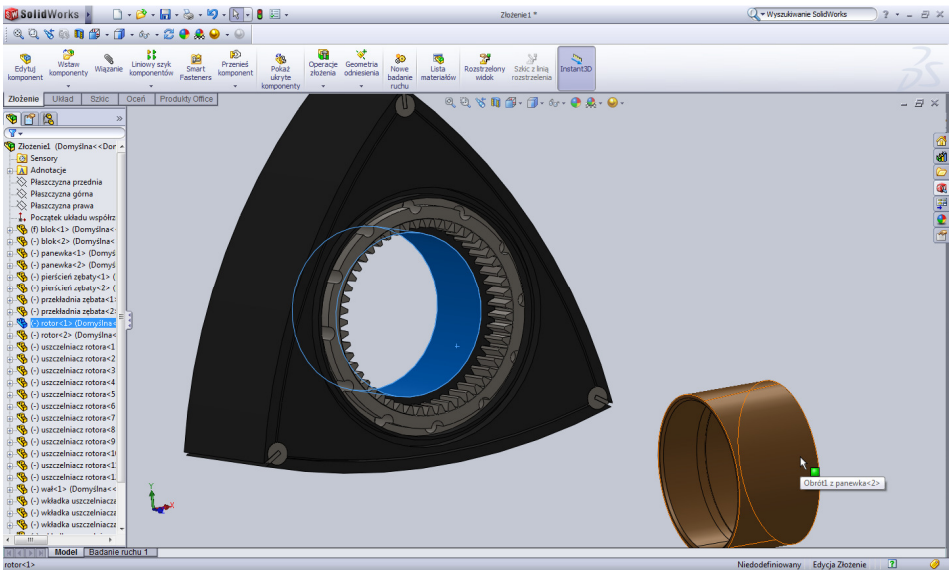
Budowa wirtualnych elementów silnika oraz opracowanie złożenia

Utworzenie wirtualnego, uproszczonego modelu korpusu silnika z wirującym tłokiem, wzorowanego na realnie istniejącej jednostce 13B z modelu Mazda RX-7 FD (czwartej generacji) należy rozpocząć od modelowania podstawowych elementów, takich jak panewka, rotor czy wał (Rys. 3). W kolejnym etapie posłużą one do utworzenia złożenia, które w prosty sposób pozwoli ukazać konstrukcję oraz działanie silnika Wankla.

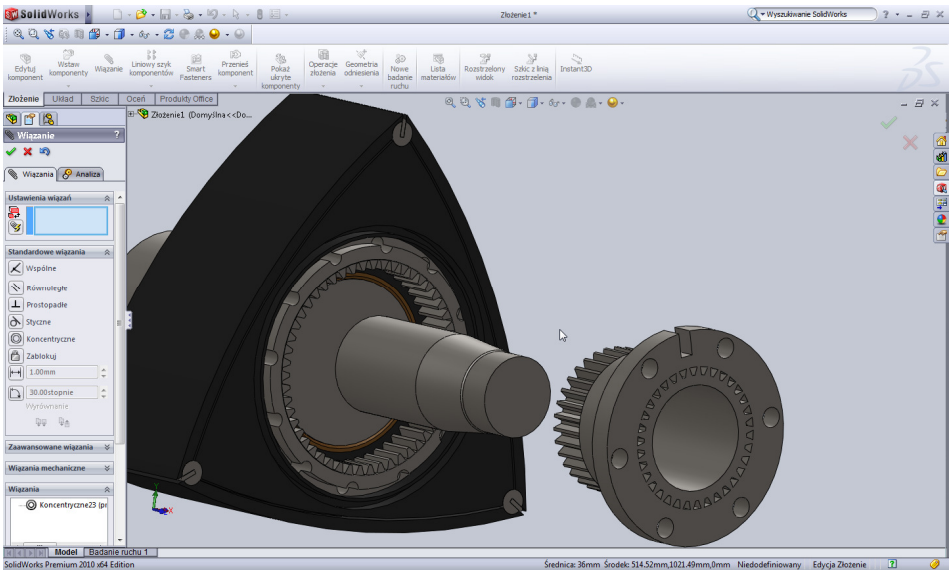


Rys. 3. Przykładowa część modelu silnika – wał

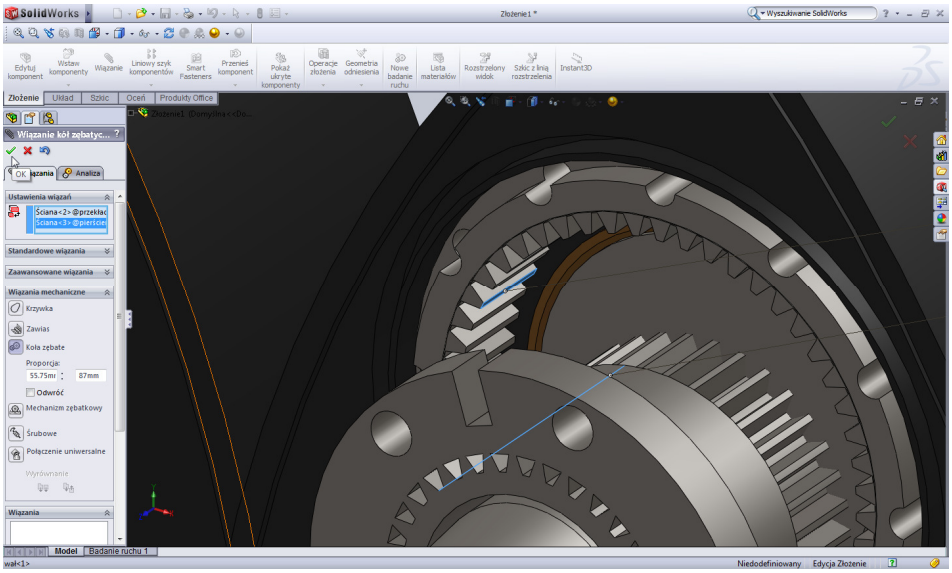
Proces przygotowania złożenia polega na zdefiniowaniu relacji między wskazanymi elementami tak, by zostały one stale połączone ze sobą w zgodny z założeniami projektu sposób, niezależnie od poruszających się komponentów (Rys. 4–7).



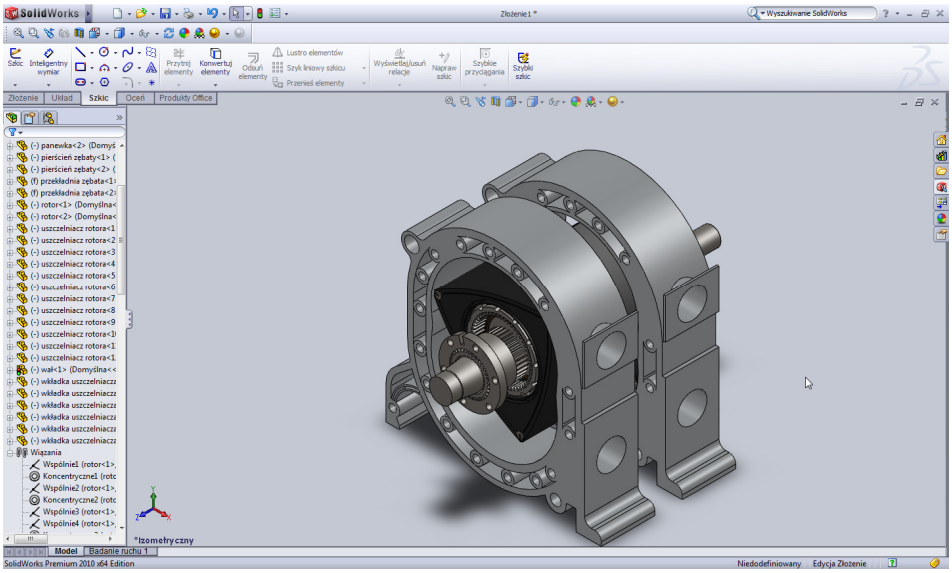
Rys. 4. Tworzenie wspólnego wiązania pomiędzy rotorem a panewką



Rys. 5. Osadzanie przekładni zębatej na wale



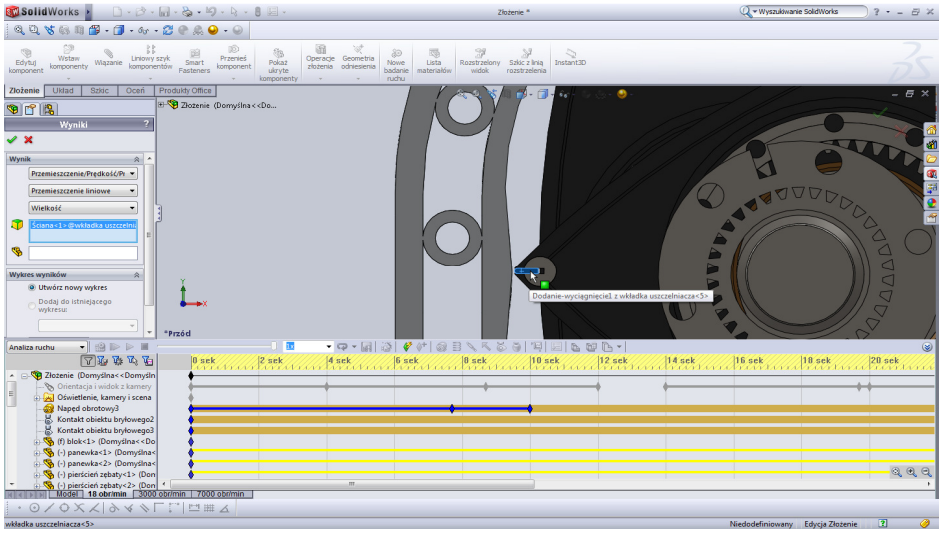
Rys. 6. Tworzenie mechanicznego typu wiązania kół zębatych



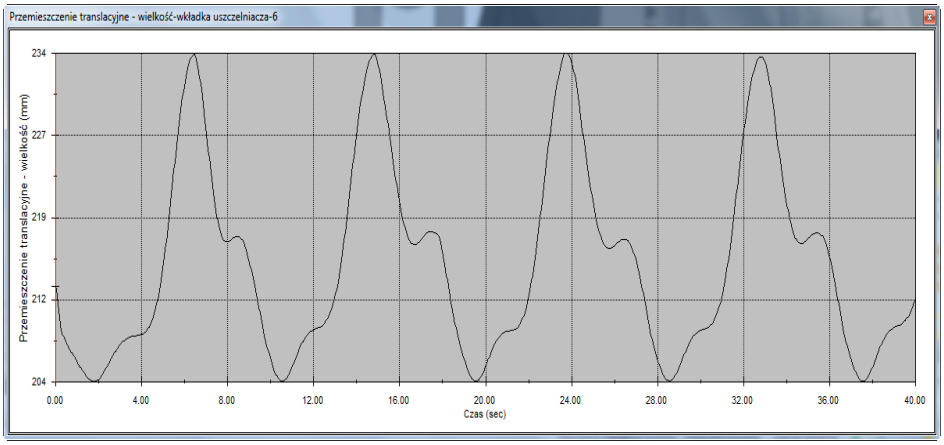
Rys. 7. Ukończony model połączony wiązaniami

Analiza ruchu wkładki uszczelniacza rotora

Do przeprowadzenia planowanych analiz ruchu konieczne jest użycie narzędzia SolidWorks Motion, stanowiącego osobny dodatek pakietu SolidWorks. Pozwala on na wykonywanie zaawansowanych analiz ruchu, działających sił tarcia, przesunięć liniowych, przyspieszeń kątowych i wielu innych zagadnień, pomocnych przy ruchomych konstrukcjach (Rys. 8). Zwieńczeniem procesu jest precyzyjna i czytelna wizualizacja wartości powyższych wielkości fizycznych w funkcji czasu (Rys. 9).



Rys. 8. Przemieszczenie liniowe wkładki uszczelniacza rotora



Rys. 9. Wykres obrazujący przemieszczenie liniowe wkładki uszczelniacza podczas pracy

Wnioski

Przeprowadzony w ramach badań proces budowy od podstaw poszczególnych części, a także złożeń silnika z wirującym tłokiem, umożliwił bardzo dokładne zapoznanie się z konstrukcją oraz zasadą działania tej niespotykanej jednostki napędowej. Pomimo faktu uproszczenia opracowanego modelu, przeprowadzone analizy pozwoliły ukazać w pełni najważniejszy i ciekawy aspekt silnika Feliksa Wankla – ruch wirującego w bloku rotora. Analiza ruchu pozwoliła na wysunięcie następujących wniosków:

- nierzadko spotykane w przypadku silników rotacyjnych zjawisko spalania małych ilości oleju w cyklu pracy nie jest defektem silnika, gdyż cecha ta wynika z budowy tej jednostki, a konkretnie z bliskiego kontaktu wkładek uszczelniaczy z blokiem silnika przy wysokich prędkościach obrotowych;
- narzędzie inżynierskie, jakim jest wysoce wyspecjalizowane oprogramowanie, pozwala w logiczny i intuicyjny sposób przedstawić skomplikowane zależności mechaniczne elementów złożenia;
- przemieszczenie translacyjne wkładki uszczelniacza tuż za osiągnięciem maksymalnej wartości w cyklu podczas opadania osiąga drugie maksimum lokalne – zachowanie to oznacza kontakt wkładki uszczelniacza z blokiem silnika, kiedy to wkładka pracuje sprężyście, chowając się w żłobek uszczelniacza.

Literatura

[1] Rotary Piston Machines, Felix Wankel, ILIFFE BOOKS LTD, 1965
[2] Rotary Engine, Kenichi Yamamoto, 1981 Toyo Kogyo, Hiroshima, Japan
[3] Mazda RX-7 Owners Manual, 1994
[4] Archiwum magazynu Auto ŚWIAT
http://lukaszm.motogrono.pl/2009/05/22/silnik-wankla/

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 77–85

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.07

Anna Caban[1], Paweł Stradomski[2]
[1] *Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów*
Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: ahlad@wip.pcz.pl
[2] *Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska*
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: stradomskipawel@gmail.com

PODSTAWOWE OBOWIĄZKI PRACODAWCY W ZAKRESIE WYSTĘPOWANIA CZYNNIKÓW RAKOTWÓRCZYCH I/LUB MUTAGENNYCH W ŚRODOWISKU PRACY

Streszczenie.Występowanie w środowisku pracy substancji rakotwórczych i/lub mutagennych stanowi bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia lub życia osób narażonych na ich oddziaływanie. Oprócz standardowych obowiązków w zakresie bhp, na barkach pracodawcy spoczywają więc dodatkowe zadania wynikające z art. 222 § 1 K.p. W artykule omówiono szczegółowe reguły postępowania określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy oraz zharmonizowaną klasyfikację kancerogenów i mutagenów. Celem wypełnienia nałożonych na pracodawcę obowiązków jest objęcie właściwą opieką zdrowotną pracowników zawodowo narażonych na kancerogeny i podjęcie szeroko rozumianych działań profilaktycznych.
Słowa kluczowe: czynniki rakotwórcze i/ lub mutagenne.

MAIN OBLIGATIONS OF THE EMPLOYER IN TERMS OF OCCURRENCE CARCINOGENIC AND/OR MUTAGENIC SUBSTANCES IN ENVIRONMENTAL WORK

Abstract. The occurrence in the workplace carcinogens and / or mutagens substances is a direct threat to the health or life of people exposed to their influence. In addition to standard health and safety obligations on the shoulders of the employer rest so additional tasks resulting from art. 222 § 1 K. P. The article discusses the detailed rules of con-

duct set out in the Regulation of the Minister of Health of 24 July 2012. On chemical substances and their mixtures, factors or technological processes with carcinogenic or mutagenic in the work environment. Order to comply the obligations imposed on the employer is taking proper care of the health of workers occupationally exposed to carcinogens and take preventive measures widely understood.
Keywords: Carcinogenic and/ or mutagenic substances.

Wprowadzenie

Wzrost liczby zachorowań na nowotwory złośliwe w dużej mierze spowodowany jest narażeniem na czynniki rakotwórcze i/lub mutagenne występujące w środowisku pracy. „Mutacja oznacza trwała zmianę w strukturze lub ilości materiału genetycznego w komórce" [1], natomiast zgodnie z definicją zawartą w rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (rozporządzenie CLP) „substancja rakotwórcza to substancja lub mieszanina substancji powodujących powstanie raka lub zwiększających częstotliwość jego występowania. Substancje, które spowodowały powstanie nowotworów łagodnych i złośliwych we właściwie przeprowadzonych badaniach doświadczalnych na zwierzętach uważa się również za substancje, co do których istnieje domniemanie lub podejrzewa się, że są rakotwórcze dla człowieka, o ile nie ma przekonujących dowodów na to, że mechanizm powstawania nowotworu nie ma znaczenia dla ludzi"[2]. Nowotwór może być uznany za chorobę zawodową, jeżeli powstał w następstwie działania czynników rakotwórczych występujących w środowisku pracy. Okres upływający od początku narażenia do wystąpienia klinicznych objawów chorobowych może trwać od kilku miesięcy do kilkudziesięciu lat. Zależy to przede wszystkim od rodzaju czynnika oraz wielkości dawki narażenia czynnikami rakotwórczymi [3]. Niepokojącym faktem jest to, iż narażenie zawodowe na kancerogeny i/lub mutageny rzadko wiąże się z występowaniem jednego czynnika, wynika to raczej z połączenia różnych czynników, dlatego tak duże znaczenie ma zapewnienie bezpiecznych warunków pracy dla osób pracujących w narażeniu na te czynniki oraz stałe monitorowanie ich stanu zdrowia [4].

W niniejszym artykule przedstawiono obowiązki, jakie ciążą na pracodawcy w związku z zatrudnianiem pracowników w narażeniu na substancje chemiczne i ich mieszaniny, czynniki oraz procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym i/lub mutagennym. Jednym z podstawowych obowiązków jest między innymi prowadzenie rejestru prac, których wykonywanie powoduje konieczność pozostawania w kontakcie z czynnikami o działaniu rakotwórczym lub mutagennym oraz prowadzenie rejestru pracowników narażonych zawodowo na te czyn-

niki. Zakres gromadzenia danych o narażeniu na czynniki rakotwórcze i mutagenne oraz zasady przekazywania tych danych odpowiednim instytucjom są prawnie określone w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy [5]. Pracodawca, wedle rozporządzenia, zobowiązany jest do przekazania informacji dotyczącej sumarycznej liczby pracowników narażonych na działanie kancerogenów i mutagenów w całym zakładzie pracy. Rzetelne prowadzenie rejestrów prac oraz osób narażonych jest źródłem informacji dla osób kierujących działaniami związanymi z zarządzaniem ryzykiem zarówno na szczeblu zakładowym, jak i krajowym, poprzez udostępnienie ich do Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi. W pracy omówiono również wyniki badań dotyczące narażenia na substancje chemiczne i ich mieszaniny oraz procesy technologiczne, związane z uwalnianiem substancji lub mieszanin o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, zgłoszone przez polskich pracodawców w 2013 roku. Omawiając wyniki badań, wzięto pod uwagę liczbę zgłaszanych zakładów pracy oraz liczbę osób zawodowo narażonych na wspomniane czynniki.

Czynniki rakotwórcze i/lub mutagenne występujące w środowisku pracy

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (rozporządzenie CLP) wprowadziło istotną zmianę dotyczącą wykazu substancji uznanych za kancerogeny/mutageny zawodowe, która jest związana z potrzebą ujednolicenia przepisów dotyczących ochrony zdrowia pracowników oraz nowych uregulowań prawnych odnoszących się do klasyfikacji i oznakowania substancji chemicznych [6,7]. Obecnie za kancerogeny i mutageny zawodowe uznawane są substancje zakwalifikowane do jednej z dwóch kategorii w oparciu o siłę dowodu oraz inne dodatkowe kwestie, np. ciężar dowodu [1,6÷8]:

1. kategoria 1 (odpowiednik wcześniejszych kategorii 1 i 2) - substancje, co do których istnieją przypuszczenia, że są rakotwórcze dla człowieka lub które wywołują dziedziczne mutacje w komórkach rozrodczych ludzi. Wyodrębniono tu dwie podkategorie:
   - 1A - substancje, które mają potencjalne działanie rakotwórcze dla ludzi lub substancje, które powinno się uznać za wywołujące dziedziczne mutacje w komórkach rozrodczych u ludzi, dowody tej klasyfikacji opierają się na danych dotyczących ludzi;

- 1B - substancje, co do których zakłada się, że mają potencjalne działanie rakotwórcze dla ludzi lub istnieje podejrzenie, że mogą wywoływać u nich dziedziczne mutacje. Dowody tej klasyfikacji opierają się na badaniach przeprowadzonych na zwierzętach.

2. kategoria 2 (odpowiednik wcześniejszej kategorii 3) - substancje, które podejrzewa się że są rakotwórcze dla człowieka lub które mogą wywołać dziedziczne mutacje w komórkach rozrodczych u ludzi.

Zgodnie z obecnie obowiązującym rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych i ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy, w wykazie czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym znalazły się [5]:

1. czynniki fizyczne - promieniowanie jonizujące;
2. procesy technologiczne, w których dochodzi do uwalniania substancji chemicznych, ich mieszanin lub czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym:
   a. produkcja auraminy;
   b. procesy technologiczne związane z narażeniem na działanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, obecnych w sadzy węglowej, smołach węglowych i pakach węglowych;
   c. procesy technologiczne związane z narażeniem na działanie pyłów, dymów i aerozoli tworzących się podczas rafinacji niklu i jego związków;
   d. produkcja alkoholu izopropylowego metodą mocnych kwasów;
   e. prace związane z narażeniem na pył drewna twardego.

Jak można zauważyć, w przytoczonym rozporządzeniu Ministra Zdrowia nie znajdziemy już wykazu substancji chemicznych rakotwórczych lub mutagennych. Zharmonizowany wykaz substancji stwarzających zagrożenie (rakotwórczych i mutagennych) nie stanowi wykazu zamkniętego. W przypadku substancji chemicznych, które nie zostały ujęte w wykazie substancji niebezpiecznych, za substancję rakotwórczą lub mutagenną uznaje się każdą substancję, która została zakwalifikowana do jednej z wyżej wymienionych kategorii oraz czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Na mocy rozporządzenia CLP dla substancji, które stwarzają ryzyko rakotwórczego działania powinny być stosowane standardowe zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia przedstawione w tab. 1.

Mieszaninę klasyfikuje się jako substancję rakotwórczą i/lub mutagenną, jeżeli co najmniej jeden składnik tej mieszaniny zaklasyfikowano jako substancję rakotwórczą i/lub mutagen kategorii 1A, 1B lub kategorii 2 i jest on „obecny na poziomie równym lub wyższym od odpowiedniego ogólnego stężenia granicznego”[1, 9].

Tab. 1. Klasyfikacja i oznakowanie czynników chemicznych rakotwórczych i mutagennych

Czynniki rakotwórcze		
Klasa niebezpieczeństwa	Carc. 1A Carc. 1B	Carc. 2
Kategoria niebezpieczeństwa	H350 - Może powodować raka (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)	H351 - Podejrzewa się, że powoduje raka (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)
Oznaczenie niebezpiecznej substancji chemicznej	Piktogram GHS 08 - Działania mutagenne, rakotwórcze szkodliwe na komórki	
Hasło ostrzegawcze	Niebezpieczeństwo	Uwaga
Czynniki mutagenne		
Kategoria niebezpieczeństwa	Muta. 1A Muta. 1B	Muta. 2
Klasa niebezpieczeństwa	H340 - Może powodować wady genetyczne (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)	H341 - Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne (podać drogę narażenia, jeżeli definitywnie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia)
Oznaczenie substancji niebezpiecznej	Piktogram GHS 08 - Działania mutagenne, rakotwórcze szkodliwe na komórki	
Hasło ostrzegawcze	Niebezpieczeństwo	Uwaga

Źródło: opracowanie własne na podstawie [6].

Obowiązki pracodawcy względem występowania w środowisku pracy czynników rakotwórczych i/lub mutagennych

Podstawowe wymagania w zakresie ochrony zdrowia pracowników przed niekorzystnym wpływem czynników środowiska pracy zostały określone w Kodeksie Pracy oraz w aktach wykonawczych. Pracodawca oraz pracownicy służby bhp zajmujący się nadzorem nad warunkami pracy w pierwszej kolejności zobowiązani są do ustalenia, czy w danym środowisku pracy występują substancje, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. W przypadku ich stwierdzenia należy odnieść się do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz. U. z 2012 r. poz. 890), które określa [5]:

1. wykaz substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym i sposób ich rejestrowania;
2. sposób prowadzenia rejestru prac, których wykonywanie powoduje konieczność pozostawania w kontakcie z substancjami chemicznymi, ich mieszaninami, czynnikami lub procesami technologicznymi o działaniu rakotwórczym lub mutagennym;
3. sposób prowadzenia rejestru pracowników zatrudnionych przy tych pracach;
4. wzory dokumentów dotyczących narażenia pracowników na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym oraz sposób przechowywania i przekazywania tych dokumentów do podmiotów właściwych do rozpoznawania lub stwierdzania chorób zawodowych;
5. szczegółowe warunki ochrony pracowników przed zagrożeniami spowodowanymi przez substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym;
6. warunki i sposób monitorowania stanu zdrowia pracowników narażonych na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym.

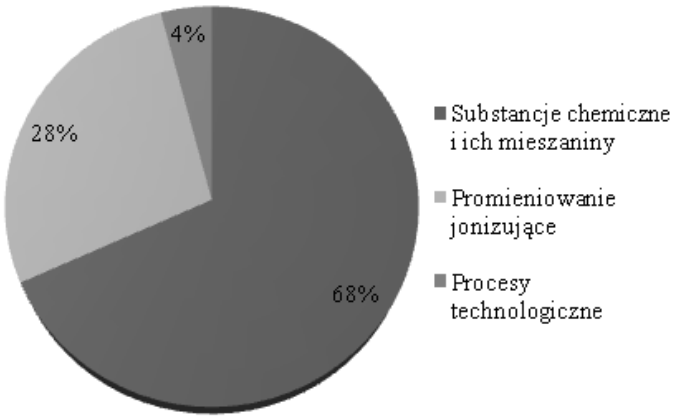
Zgodnie z przepisami ww. rozporządzenia pracodawca zatrudniający pracowników w warunkach narażenia na działanie substancji, preparatów lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym obowiązany jest m.in. do przekazywania informacji o czynnikach rakotwórczych, w terminie do dnia 15 stycznia za poprzedni rok sprawozdawczy, do właściwego państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego. Pracodawca, sporządzając rejestr jest zobowiązany do udzielenia informacji dotyczących: danych identyfikacyjnych zakładu pracy, wykazu występujących w nim czynników rakotwórczych

i/lub mutagennych wraz z uzasadnieniem konieczności ich stosowania, liczby mężczyzn i kobiet narażonych na każdy wymieniony czynnik, szczegółowy opis stanowisk pracy oraz rodzaj podjętych środków i działań ograniczających poziom narażenia [5,6]. Poszczególne wojewódzkie stacje sanitarno-epidemiologiczne przekazują zestawienie zebranych informacji do Instytutu Medycyny Pracy im. Prof. Jerzego Nofera w Łodzi, który zobowiązany został przepisami rozporządzenia Ministra Zdrowia do prowadzenia Centralnego Rejestru Czynników Rakotwórczych. Rejestr ten stanowi pomocne narzędzie w celu objęcia właściwą opieką profilaktyczną pracowników narażonych na te czynniki. Poniżej w tab. 2 przedstawiono, jak kształtuje się występowanie poszczególnych grup czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym.

Tab. 2. Zestawienie danych zbiorczych o występowaniu w zakładach pracy substancji chemicznych i ich mieszanin, promieniowania jonizującego, procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym oraz osób zawodowo narażonych na te czynniki w Polsce w 2013 r.

Czynnik	**Liczba zakładów pracy**	**Liczba osób narażonych**
Substancje chemiczne i ich mieszaniny	2818	238954
Czynniki fizyczne (promieniowanie jonizujące)	1618	96502
Procesy technologiczne	809	14402

Źródło: [10].



Rys. 1. Procentowa liczba osób narażonych na występowanie poszczególnych grup czynników działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy w Polsce w 2013 r.
Źródło: opracowanie własne na podstawie [10].

Z zaprezentowanych danych wynika, iż największą i najbardziej zróżnicowaną grupę czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagennym stanowią substancje chemiczne i ich mieszaniny, drugie miejsce zajmują procesy technologiczne związane z uwalnianiem substancji lub mieszanin o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Ponadto na pracodawcy spoczywa również obowiązek informowania pracowników o stosowanych substancjach, preparatach, procesach technologicznych o działaniu rakotwórczym i mutagennym, stwarzających zagrożenie dla zdrowia oraz przeprowadzanie szkoleń uwzględniając zasady postępowania z czynnikami rakotwórczymi i mutagennymi, wymagania higieniczne, które powinny być spełnione w celu ograniczenia narażenia, zasady stosowania środków ochronnych oraz działania zapobiegające powstawaniu wypadkom. Zakłady pracy wykorzystujące do produkcji czynniki rakotwórcze i mutagenne zobligowane są również do nawiązania współpracy z lekarzem medycyny pracy. Lekarz sprawujący profilaktyczną opiekę zdrowotną nad pracownikami obowiązany jest zapoznać się z warunkami pracy oraz dokumentacją określającą rodzaj i wielkości narażenia na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. W sytuacji, gdy lekarz medycyny pracy rozpozna u pracownika zmiany w stanie zdrowia, stwarzające podejrzenie, że powstały w wyniku narażenia na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, pracodawca, na wniosek lekarza, zobowiązany jest skierować pozostałych pracowników narażonych w podobny sposób na dodatkowe badania lekarskie oraz dokonać weryfikacji oceny narażenia, a w razie potrzeby wdrożyć dodatkowe środki zapobiegawcze adekwatne do uzyskanego poziomu narażenia [5].

Podsumowanie i wnioski końcowe

Na wielu stanowiskach pracy w zakładach produkcyjnych, kopalniach itp. pracownicy narażeni są na działanie czynników rakotwórczych i mutagennych. Pracodawcy powinni, poprzez wywiązywanie ze swoich podstawowych obowiązków (wykonywanie i dokumentowanie oceny narażenia, systematyczne ustalanie wartości NDS dla substancji rakotwórczych lub mutagennych, prowadzenie odpowiednich rejestrów oraz wprowadzenie odpowiednich środków prewencyjnych), ograniczyć narażenie pracowników do możliwie najniższego. Celem wywiązywania się z nałożonych obowiązków na pracodawcę jest uzyskanie jak najpełniejszej informacji o występowaniu czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz o poziomie narażenia na nie pracowników. Informacje te są podstawą do objęcia właściwą opieką zdrowotną pracowników zawodowo narażonych na kancerogeny i mutageny a także podjęcia wielokierunkowych działań profilaktycznych.

Ciągły wzrost poziomu czynników rakotwórczych i mutagennych w otaczającym środowisku jest jednym z głównych powodów zwiększającej się liczby zachorowań na nowotwory złośliwe w Polsce. Aby zminimalizować zagrożenie, jakie niesie za sobą praca w narażeniu na czynniki rakotwórcze i mutagenne, potrzebne jest świadome zaangażowanie wszystkich uczestników procesu, począwszy od organów i instytucji odpowiadających za nadzór nad zakładami pracy, poprzez pracodawców, na pracownikach kończąc.

Literatura

[1] https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P300018313355391822 78&html_tresc_root_id=19559&html_tresc_id=300001707&html_klucz=19558&html_klucz_spis= (data dostępu 19.05.2016).

[2] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.

[3] Konieczko K., Pałaszewska-Tkacz A., Czerczar S., *Czynniki chemiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy w Polsce w latach 2008-2010,* [w:] Medycyna Pracy Vol. 64(2), 2013, s. 181–192.

[4] Europejska Agencja Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy. *Narażenie na czynniki rakotwórcze a nowotwory zawodowe – przegląd metod oceny* , Luksemburg 2014.

[5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy Dz.U. 2012 poz. 890.

[6] Pałaszewska-Tkacz A., Czerczar S., Konieczko K., *Czynniki rakotwórcze i mutagenne w środowisku pracy w Polsce w latach 2011-2012,* [w:] Medycyna Pracy Vol. 66(1), 2015, s. 29–38.

[7] Miranowicz-Dzierżawska K., *Zmiany w REACH wprowadzone rozporządzeniem CLP*, CIOP-PIB, Warszawa 2010.

[8] Skowroń J., *Informacja na temat czynników rakotwórczych i mutagennych w środowisku pracy - narażenie, ocena ryzyka, ochrona zdrowia,* CIOP-PIB, Warszawa.

[9] https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P300018313355391822 78&html_tresc_root_id=19559&html_tresc_id=300001706&html_klucz=19558&html_klucz_spis=(data dostępu 19.05.2016).

[10] .http://www.imp.lodz.pl/home_pl/o_instytucie/reg_and_databases/prof_and_env_carcenogenesi/ (data dostępu 19.05.2016).

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 87–108

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.08

Małgorzata Deska, Tomasz Girek, Barbara Herman
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: m.deska@ajd.czest.pl

ŚRODKI KONSERWUJĄCE W PREPARATACH KOSMETYCZNYCH I BEZPIECZEŃSTWO ICH STOSOWANIA

Streszczenie. Preparaty kosmetyczne zawierające wodę i związki organiczne są szczególnie narażone na zanieczyszczenia mikrobiologiczne. Zastosowanie konserwantów w produktach kosmetycznych pozwala na znacznie dłuższe ich przechowywanie. W przemysłowej produkcji kosmetyków, zastosowanie substancji mających właściwości konserwujące jest konieczne, niestety związki te niejednokrotnie powodują podrażnienia i alergie. W artykule omówiono zarówno syntetyczne, jak i naturalne konserwanty kosmetyków. Przedstawiono ich strukturę, aktywność przeciwdrobnoustrojową, wymagania przed nimi stawiane oraz najczęstsze niepożądane skutki uboczne związane z ich zastosowaniem.
Słowa kluczowe: konserwanty, preparaty kosmetyczne, mikroorganizmy chorobotwórcze, aktywność przeciwdrobnoustrojowa, bezpieczeństwo stosowania.

PRESERVATIVES IN COSMETIC PREPARATIONS AND SAFETY OF THEIR APPLICATIONS

Abstract. Cosmetic preparations containing water and organic compounds are particularly exposed to microbial contamination. The use of preservatives in cosmetic products enables their much longer storage period. In the industrial production of cosmetics, the use of substances having preservative properties is necessary, however these compounds often cause irritations and allergies. In the article both synthetic and natural preservatives of cosmetics are discused. Their structure and the antimicrobial activity requirements are presented along with most frequent side effects connected with their use.
Keywords: preservatives, cosmetic preparations, pathogenic micro-organisms, antimicrobial activity, application safety.

Wstęp

W ostatnich latach zaobserwowano wzrost zachorowań na alergię wywołaną przez kosmetyki. Przeprowadzone badania dowodzą, że substancje konserwujące, obok środków zapachowych, należą do najczęstszych alergenów kosmetyków [1–11].

Na trwałość kosmetyków mają wpływ m.in.: ich skład recepturowy, wielkość i rodzaj opakowania oraz wartość pH układu. Aktywność bakterii, pleśni lub grzybów, których obecność może powodować zmianę zapachu i wyglądu kosmetyku, a w rezultacie znaczne obniżenie wartości wyrobu, może być zwiększona w przypadku preparatów kosmetycznych zawierających wodę i substancje organiczne. Produkty przemiany materii drobnoustrojów mogą spowodować podrażnienia skóry i błon śluzowych [12]. Kremy zawierające białko, np. w postaci elastyny czy kolagenu, przechowywane w temperaturze pokojowej, są szczególnie narażone na szybką degradację [13].

Głównym zadaniem konserwantów jest zahamowanie aktywności mikroorganizmów zarówno podczas wytwarzania kosmetyków, jak również w okresie ich przechowywania i stosowania, a także zapobieganie wtórnym zanieczyszczeniom mogącym mieć miejsce w przypadku opakowań wielokrotnego użytku [12, 13].

Stabilność mikrobiologiczna preparatów kosmetycznych pozbawionych konserwantów jest bardzo krótka, dlatego całkowite wykluczenie ich z produktów kosmetycznych wytwarzanych na szeroką skalę, jest obecnie niemożliwe [13, 14].

Działanie środków konserwujących, choć skierowane tylko przeciw szkodliwym mikroorganizmom, nie pozostaje bez wpływu na pożyteczne drobnoustroje znajdujące się na skórze [13].

Funkcję konserwantów kosmetyków mogą pełnić zarówno nieorganiczne, jak i organiczne związki chemiczne o różnorodnej strukturze. Należy zaznaczyć, że w tym charakterze najczęściej stosowane są związki organiczne należące do pochodnych kwasów organicznych, alkoholi, aldehydów, fenoli, soli amoniowych, związków heterocyklicznych oraz organicznych związków rtęci. Natomiast związkami nieorganicznymi mogącymi pełnić rolę konserwantów w kosmetykach są nieorganiczne siarczyny i wodorosiarczyny głównie w postaci soli sodowych, potasowych i amonowych (np. siarczyn sodu, potasu i amonu) oraz chlorek srebra osadzony na dwutlenku tytanu. Zakres dopuszczalnych stężeń tych substancji w artykułach kosmetycznych podlega ścisłej regulacji prawnej, ale najczęściej waha się w granicach od 0,1 do 0,5%. [12, 15].

Wzrost zainteresowania kosmetykami naturalnymi oraz doniesienia o szkodliwości konserwantów syntetycznych powodują, że producenci kosmetyków poszukują substancji naturalnych, mających właściwości przeciwdrobno-

ustrojowe. Takie wymagania spełniają olejki eteryczne, które wykazują działanie antyutleniające, przeciwbakteryjne i antyseptyczne [16, 17].

Wymagania prawne dotyczące produktów kosmetycznych

Od dnia 11 lipca 2013 r. branżę kosmetyczną w Polsce i w całej Unii Europejskiej obowiązuje ustawodawstwo europejskie, tzw. „Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 dotyczące produktów kosmetycznych" z dnia 30 listopada 2009 r. Powyższy dokument ma na celu wprowadzenie jednolitych procedur oraz precyzyjnych wymogów prawnych obejmujących kosmetyki. Obok głównych przepisów i wytycznych odnoszących się do kontroli, bezpieczeństwa, odpowiedzialności i dokumentacji dotyczącej kosmetyków, w rozporządzeniu tym znajduje się dziesięć załączników, na które składają się m.in.: wykaz substancji zakazanych w produktach kosmetycznych (załącznik II); katalog substancji, które można stosować w kosmetykach z pewnymi ograniczeniami (załącznik III); wykaz barwników (załącznik IV) oraz substancji promieniochronnych dopuszczonych do stosowania w kosmetykach (załącznik VI). W rozporządzeniu tym, w załączniku V, znajduje się indeks substancji konserwujących, które są dozwolone w produktach kosmetycznych. W rozporządzeniu na uwagę zasługuje fakt, iż zarówno producenci, jak i dystrybutorzy produktów kosmetycznych, są odpowiedzialni za bezpieczeństwo klientów. Niekliniczne badania, mające na celu ocenę, czy dany produkt kosmetyczny jest bezpieczny czy nie, muszą być zgodne z prawodawstwem Unii Europejskiej [15].

Wiedza na temat składników kosmetyków, m.in. w postaci ich ogólnego profilu toksykologicznego, jest jednym ze składowych przyczyniających się do zapewnienia bezpieczeństwa gotowego produktu kosmetycznego [18, 19]. Zanim produkt kosmetyczny trafi na rynek konsumencki ocenia się bezpieczeństwo jego stosowania w warunkach normalnych lub dających się racjonalnie przewidzieć oraz sporządza dokumentację w postaci tzw. Raportu Bezpieczeństwa Produktu Kosmetycznego, do którego wytyczne zawarte są w załączniku nr I omawianego rozporządzenia. Raport bezpieczeństwa, składa się z dwóch części. W pierwszej zawarte są, m.in. informacje na temat: właściwości fizykochemicznych produktu, jego stabilności, składu jakościowego i ilościowego, jakości mikrobiologicznej, danych toksykologicznych składników oraz ich możliwych działań niepożądanych. Natomiast druga część raportu to ocena bezpieczeństwa danego artykułu kosmetycznego, na którą składają się, m.in.: wnioski z oceny, instrukcje i ostrzeżenia dotyczące stosowania produktu kosmetycznego, a także sprawozdanie z przeprowadzonych rozważań naukowych których rezultatem jest określona ocena. Raport jest podpisany przez eksperta posiadającego odpowiednie, potwierdzone kwalifikacje [15]. Dodatkowo, za-

nim kosmetyk zostanie wprowadzony do obrotu, wymagane jest, ażeby osoby odpowiedzialne (najczęściej producent) dokonały notyfikacji produktu kosmetycznego w CPNP (Cosmetic Products Notification Portal – Portal Notyfikacji Produktów Kosmetycznych), informując w ten sposób odpowiednie organy kontrolne, np. Państwową Inspekcję Sanitarną lub ośrodki kontroli zatruć, o pojawieniu się nowego produktu na rynku Unii Europejskiej [20].

Rozporządzenie nr 1223/2009 zobowiązuje również producentów kosmetyków do przestrzegania dobrej praktyki produkcji (Good Manufacturing Practices - GMP). W myśl tego zalecenia, produkcja kosmetyku jest zgodna z GMP, jeżeli produkt kosmetyczny jest wytwarzany wedle określonych norm zharmonizowanych. Dla przemysłu kosmetycznego w Polsce normą zharmonizowaną, jest Polska Norma PN-EN ISO 22716:2009, która dotyczy m.in. produkcji, kontroli jakości, magazynowania oraz transportu artykułów kosmetycznych. Wprowadzenie GMP ma na celu zagwarantowanie, aby wytwarzanie, kontrola i cała droga produktów kosmetycznych do klientów spełniały ustalone wymogi jakościowe, zapewniające bezpieczeństwo ich użytkownikom [15, 21].

Ocena bezpieczeństwa wyrobów kosmetycznych przed ich wprowadzeniem na rynek

Stosowanie preparatów kosmetycznych musi być bezpieczne i aby ten cel osiągnąć przeprowadza się wiele działań. Wykonuje się m.in. badania toksykologiczne składników kosmetyku dla dawek dużo wyższych niż dawki użyte w kosmetyku, stosując klasyczne testy toksykologiczne, takie jak: LD_{50} (lethal dose, dawka śmiertelna), mutagenność, kancerogenność, teratogenność oraz toksyczność podostrą i przewlekłą. W ocenie bezpieczeństwa kosmetyku pomaga zarówno sporządzenie ogólnego profilu toksykologicznego jego składników, jak również wykonanie przez producenta testów produktu końcowego oraz analiza stopnia kontaktu z ciałem człowieka [19]. Ważnym elementem zapewnienia bezpieczeństwa klientom jest również dokładny opis sposobu użycia produktu kosmetycznego. Należy zauważyć, że chroni to również producenta w przypadku niewłaściwego użycia kosmetyku. Ocena bezpieczeństwa jest przygotowywana pod kątem określonej grupy konsumentów, np. wyroby kosmetyczne dla dzieci poniżej 3 roku życia lub dla higieny intymnej podlegają odrębnej ocenie. Chociaż pojedyncze substancje będące składnikami kosmetyku same mogą wykazywać toksyczność, to jednak produkt końcowy nie może szkodzić [19].

Dopuszczenie kosmetyku do obrotu jest poprzedzone rygorystyczną i skrupulatną oceną bezpieczeństwa, na którą zasadniczo składają się dwa etapy:

a) zdefiniowanie możliwych zagrożeń w wyniku użytkowania danego kosmetyku, zawierającego składnik (lub składniki) mogące wywoływać szkodliwe efekty działania.

b) ocena ewentualnego ryzyka dla konsumenta stosującego określony produkt kosmetyczny, przez uwzględnienie takich czynników jak: skład recepturowy, budowa chemiczna składników, przeznaczenie, oraz narażenia człowieka [18].

Kryteria doboru konserwantów

Konserwanty stosowane w produktach kosmetycznych muszą spełniać wiele wymagań i dobierane są według określonych kryteriów, jednym z nich jest prawodawstwo. Według przepisów prawnych obowiązujących od 11.07.2013 r. w Polsce i w całej Unii Europejskiej, konserwantami mogą być substancje, znajdujące się w wykazie substancji konserwujących dozwolonych w produktach kosmetycznych, stanowiący załącznik V do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1223.2009 z dnia 30.11.2009 r. [15].

Zastosowanie środków z tej listy nie gwarantuje działania nieuczulającego, zapewnia jednak atoksyczność produktów w zakresie ich maksymalnego stężenia. Innym bardzo ważnym kryterium, przy doborze substancji konserwujących jest rozpuszczalność. Chroniąc fazę wodną, konserwanty powinny być w pewnym stopniu w niej rozpuszczalne, czyli wykazywać właściwości hydrofilowe. Jednakże aktywność konserwantów przeciw mikroorganizmom uzależniona jest od ich właściwości lipofilowych, pozwalających na przenikanie przez błonę lipidową drobnoustrojów. Z tego względu, w celu zabezpieczenia produktów kosmetycznych przed mikroorganizmami, najczęściej używa się mieszanin konserwantów w postaci kompozycji mających charakter hydrofilowo-lipofilowy [13, 15, 22].

Konserwanty wykazują bardzo zróżnicowaną aktywność względem grzybów, drożdży, bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Można ją określić, oznaczając minimalne stężenie hamujące dla każdego gatunku drobnoustrojów. Najbardziej poszukiwane są konserwanty o bardzo szerokim spektrum działania i dużej aktywności przeciwdrobnoustrojowej przy bardzo niskich stężeniach. Przy doborze konserwantów bardzo istotna jest też ich stabilność w dość szerokim zakresie pH i temperatur, brak interakcji z innymi składnikami kosmetyku oraz odporność na działanie światła i tlenu. Związki służące jako konserwanty powinny być bezbarwne, bez smaku i wyczuwalnego zapachu, nie powinny przenikać przez skórę i ulegać hydrolizie [3, 22, 23].

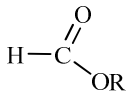
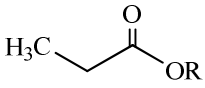
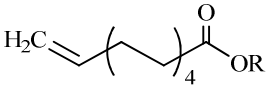
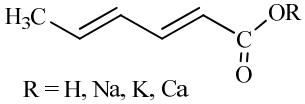
Konserwanty syntetyczne

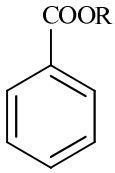
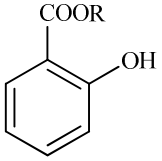
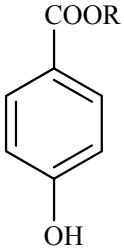
Konserwanty stosowane w preparatach kosmetycznych można zaliczyć do różnych grup chemicznych. Obecność w ich strukturze określonych grup funkcyjnych decyduje o ich aktywności biologicznej [12].

Kwasy organiczne i ich pochodne

Przeciwdrobnoustrojowe działanie kwasów organicznych i ich pochodnych polega głównie na obniżaniu pH środowiska preparatu kosmetycznego do wartości uniemożliwiających lub ograniczających rozwój drobnoustrojów [12].

Tab. 1. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe oraz możliwe niepożądane działania uboczne wybranych kwasów organicznych i ich pochodnych stosowanych jako środki konserwujące w kosmetykach [2–4, 6–8, 11,12, 15, 24–26]

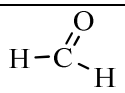
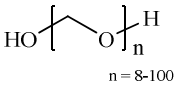
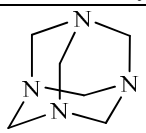
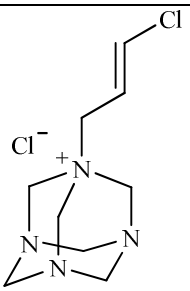
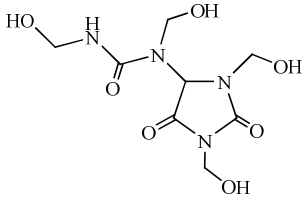
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciw-drobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane i inne uwagi**
 R = H, Na kwas mrówkowy i jego sól sodowa	Właściwości przeciwgrzybicze	stęż. 0,5%	Właściwości drażniące, powodujące przekrwienie skóry
 R = H, Na, K, Mg, Ca, NH_4 kwas propionowy i jego sole	Właściwości przeciwgrzybicze i bakteriostatyczne	stęż. 2 %	Właściwości drażniące
 R = H, Na, K, Ca kwas undec-10-enowy i jego sole	Właściwości przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne	0,2%	Związek wydziela nieprzyjemny zapach, przypominający pot
 R = H, Na, K, Ca kwas heksa-2,4-dienowy i jego sole	Wykazuje skuteczność przeciw pleśniom i drożdżom	0,6%	Substancja uczulająca, może wywoływać reakcje alergiczne

Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciw-drobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane i inne uwagi**
 R = H, Na Kwas benzoesowy i jego sól sodowa	Właściwości przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne	0,5% w produktach niespłukiwanych 1,7% w produktach do jamy ustnej 2,5% w produktach spłukiwanych	Mało toksyczny, może wywoływać reakcje alergiczne
 R = H, Na. K, Mg, Ca kwas salicylowy i jego sole	Właściwości antyseptyczne	0,5% .	Przeciwwskazania do stosowania w preparatach dla dzieci poniżej 3-go roku życia
 R = – H, – CH_3, – C_2H_5, – C_3H_7, – C_4H_9, – H_2C – C_6H_5 kwas 4-hydroksy-benzoesowy i jego pochodne	Wykazują skuteczność przeciw pleśniom i drożdżom oraz działanie grzybostatyczne	0,4% dla pojedynczego związku 0,8% dla mieszaniny związków	Mogą wywoływać reakcje alergiczne oraz zaburzenia hormonalne (działanie estrogenne)

Formaldehyd i donory formaldehydu

Aldehydy charakteryzują się dużą reaktywnością chemiczną, dlatego dość łatwo reagują z grupami amidowymi i aminowymi białek bakteryjnych, tworząc w ten sposób połączenia pomiędzy łańcuchami peptydowymi za pomocą mostków metylenowych. Skutkuje to kurczeniem się błon komórkowych patogenów oraz wzrostem ciśnienia wewnątrzkomórkowego, co w rezultacie prowadzi do zahamowania procesów życiowych drobnoustrojów chorobotwórczych [12].

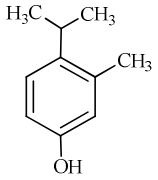
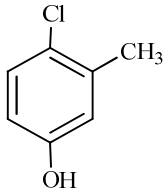
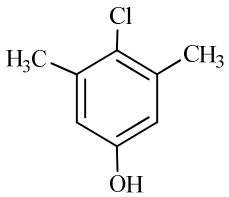
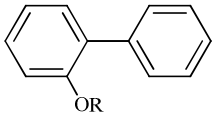
Tab. 2. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe formaldehydu i wybranych donorów formaldehydu oraz ich możliwe niepożądane działania uboczne [1,7–12, 15]

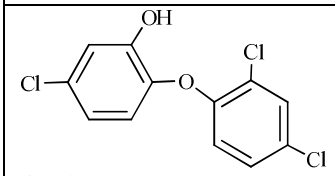
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (internationalnonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciw-drobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane**
 formaldehyd  paraformaldehyd	Właściwości przeciwbakteryjne i przeciwwirusowe	0,1% w produktach do jamy ustnej 0,2% w innych produktach	Wywołuje reakcje alergiczne, ma właściwości drażniące
 metenamina	Właściwości przeciwbakteryjne	0,15%	Wywołuje reakcje alergiczne
 3-chloroallilochlorek metenaminy	Właściwości przeciwbakteryjne	0,2%	Wywołuje reakcje alergiczne
 N-[1,3-bis(hydroksymetylo)-2,5-diokso-4-imidazolidynylo]-N,N'-bis(hydroksymetylo) mocznik	Właściwości przeciwbakteryjne	0,5%	Wywołuje alergię kontaktową

Pochodne fenolu

Fenole wykazują dużą skuteczność przeciwdrobnoustrojową, wynikającą z możliwości denaturacji białka mikroorganizmów chorobotwórczych. Działanie bakteriobójcze samego fenolu stało się punktem odniesienia dla porównania siły działania innych substancji na patogenny [12].

Tab. 3. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe pochodnych fenolu oraz ich możliwe niepożądane działania uboczne [7, 12, 15]

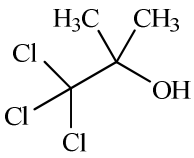
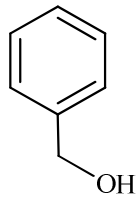
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane**
 4-izopropylo-m-krezol	Właściwości bakterio- i grzybobójcze	0,1%	Alkilofenol wykazujący dużo większą skuteczność i mniejszą toksyczność od fenolu
 chlorokrezol	Właściwości bakterio- i grzybobójcze	0,2%	Działa drażniąco na błony śluzowe
 chloroksylenol	Właściwości bakterio- i grzybobójcze, wykazuje aktywność wobec bakterii rozkładających pot	0,5%	Działa w niewielkim stopniu drażniąco na skórę
 R = H, Na, K bifenyl-2-ol i jego sole	Właściwości przeciwgrzybicze	0,2% w przeliczeniu na fenol	Może wywoływać reakcje alergiczne

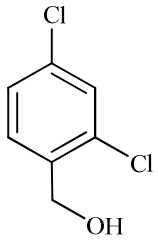
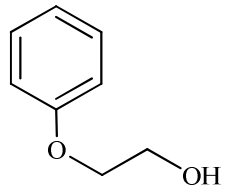
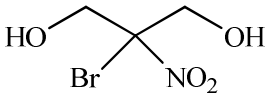
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	Właściwości przeciw-drobnoustrojowe	Dopuszczalne maksymalne stężenie	Możliwe działania niepożądane
 5-chloro-2-(2,4-dichlorofenoksy)fenol	Właściwości przeciwbakteryjne. Mało aktywny wobec drożdży i pleśni	0,3%	Mało toksyczny, może być stosowany w preparatach do pielęgnacji niemowląt

Alkohole i ich pochodne

Alkohole i ich halogenopochodne znalazły zastosowanie w produkcji preparatów kosmetycznych. Przeciwdrobnoustrojowe działanie tych związków związane jest z dehydratacją białek mikroorganizmów chorobotwórczych w wyniku której następują zmiany II-rzędowej struktury tych protein i destrukcja ich funkcji [12].

Tab. 4. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe alkoholi i ich pochodnych oraz ich możliwe niepożądane działania uboczne [7, 8, 12, 15]

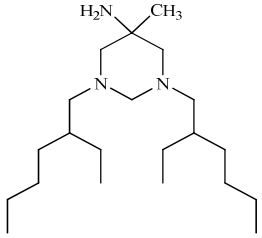
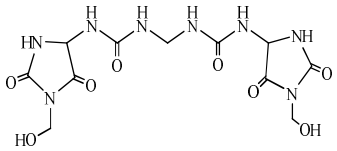
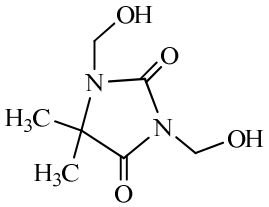
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	Właściwości przeciw-drobnoustrojowe	Dopuszczalne maksymalne stężenie	Możliwe działania niepożądane
 chlorobutanol	W środowisku słabo kwaśnym wykazuje właściwości antybakteryjne (przeciw bakteriom Gram-dodatnim) i przeciwgrzybicze	0,5%	Może wywoływać reakcje alergiczne. Zabroniony w produktach aerozolowych
 alkohol benzylowy	Właściwości przeciwbakteryjne, wykazuje aktywność hamującą na rozwój drożdży i pleśni	1%	Aktywność tego związku w znacznym stopniu zależy od pH wyrobu

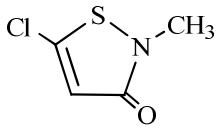
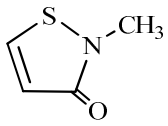
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane**
 alkohol 2,4-dichlorobenzylowy	Właściwości przeciwbakteryjne, wykazuje aktywność hamującą na rozwój drożdży i pleśni	0,15%	Związek stosowany również w farmacji do leczenia infekcji jamy ustnej i gardła
 fenoksyetanol	Wykazuje aktywność przeciw bakteriom Gram-ujemnym	1%	Niekiedy może powodować alergiczne zapalenie skóry i pokrzywkę kontaktową
 Bronopol	Wykazuje aktywność przeciwbakteryjną	0,1%	W rzadkich przypadkach powoduje alergie. Należy unikać tworzenia nitrozoamin

Związki heterocykliczne

Heterocykle, stosowane jako konserwanty w przemyśle kosmetycznym, stanowią bardzo różnorodną grupę związków. Znajdują się tam m.in. pochodne imidazolu, izotiazolu i pirymidyny [12, 15].

Tab. 5. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe oraz możliwe niepożądane działania uboczne wybranych związków heterocyklicznych stosowanych jako środki konserwujące w kosmetykach [7, 8, 12, 15]

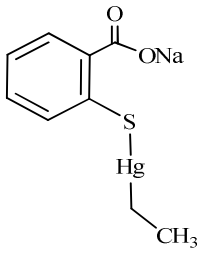
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciw-drobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane i inne uwagi**
 5-pirymidynamina, 1,3-bis(2-etyloheksylo)heksahydro-5-metylo-	Właściwości przeciwgrzybicze	stęż. 0,1%	Związek mało stabilny chemicznie, ulega dość łatwo degradacji w wyniku czego powstają związki mające dodatkowo właściwości przeciwbakteryjne
 N,N”-metylenobis[N’-[3-(hydroksymetylo)-2,5-dioksoimidazolidyn-4-ylo] mocznik	Wykazuje w dość szerokim zakresie aktywność przeciw bakteriom Gram-dodatnim i Gram- ujemnym		Wykazuje niewielkie działanie uczulające
 1,3-bis(hydroksymetylo)-5,5-dimetyloimidazolidyno-2,4-dion	Wykazuje aktywność przeciw bakteriom Gram-dodatnim i Gram- ujemnym	0,6%	Wykazuje działanie słabo uczulające

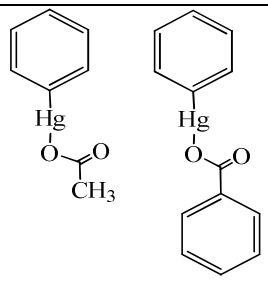
Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciw-drobnoustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane i inne uwagi**
 5-chloro-2-metylo-3(2H)-izotiazolon  2-metylo-3(2H)-izotiazolon	Wykazują szerokie działanie przeciwdrobno-ustrojowe w dużym zakresie pH	0,0015% (w postaci mieszaniny w stosunku 3:1 5-chloro-2-metylo-3(2H)-izotiazolonu I 2-metylo-3(2H)-izotiazolonu	Wykazują działanie słabo uczulające

Organiczne związki rtęci

Organiczne związki rtęci, w porównaniu z jej połączeniami nieorganicznymi, są bardziej bezpieczne, ponieważ wykazują dużo mniejszą tendencję do gromadzenia w organizmie człowieka. Powstające w roztworach wodnych, w wyniku jonizacji, kationy alkilo- lub arylortęciowe blokują grupy tiolowe białek i enzymów patogenów [12].

Tab. 6. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe organicznych związków rtęci, stosowanych jako konserwanty w kosmetykach oraz ich możliwe niepożądane działania uboczne [7, 8, 12, 15]

Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	**Właściwości przeciwdrobno-ustrojowe**	**Dopuszczalne maksymalne stężenie**	**Możliwe działania niepożądane**
 tiomersal	Właściwości bakterio- i grzybobójcze	0,007% w przeliczeniu na rtęć	Wykazują alergie kontaktowe

Wzór substancji konserwującej Nazwa chemiczna /INN (international nonproprietary name – międzynarodowa nazwa niezastrzeżona)	Właściwości przeciwdrobnoustrojowe	Dopuszczalne maksymalne stężenie	Możliwe działania niepożądane
 sole fenylortęciowe	Wykazują aktywność przeciwgrzybiczą i bakteriobójczą	0,007% w przeliczeniu na rtęć	Mogą wykazywać działanie uczulające

Substancje pochodzenia naturalnego mogące służyć jako konserwanty

Ze względu na występowanie niepożądanych skutków ubocznych, w postaci reakcji alergicznych, czy też podrażnień skóry, w wyniku stosowania w kosmetykach konserwantów syntetycznych, zauważa się tendencje producentów kosmetyków do poszukiwania substancji konserwujących wśród produktów naturalnych [13, 27].

Stwierdzono, że olejki eteryczne pozyskiwane ze źródeł naturalnych, oprócz właściwości zapachowych, często mają również właściwości przeciwdrobnoustrojowe, substancje te najczęściej pozyskiwane są w procesie destylacji z parą wodną [13, 17, 28–31]. Spośród bardzo wielu olejków eterycznych na szczególną uwagę zasługują olejki: manuka, kanuka, anyżowy, cynamonowy, eukaliptusowy, miętowy, goździkowy, tymiankowy oraz olejek z drzewa herbacianego. W medycynie ludowej olejki te są stosowane od dawna jako środki leczące różne typy infekcji [13, 28].

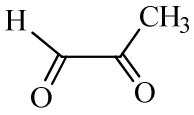
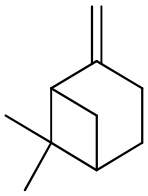
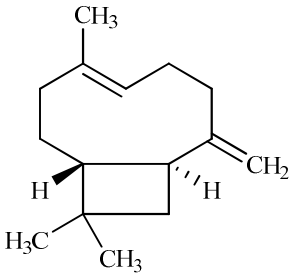
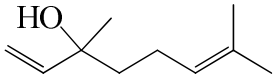
Wadą konserwantów jest brak selektywnego wpływu na drobnoustroje. Działają one zarówno na te szkodliwe jak i na pożyteczne mikroorganizmy. Osoby rezygnujące z kosmetyków zawierających konserwanty syntetyczne często zastępują je preparatami zawierającymi konserwanty naturalne, które wykazują niski stopień szkodliwości lub wykonują kosmetyki samodzielnie, najczęściej nie dodając substancji przeciwdrobnoustrojowych.

Olejek manuka

Olejek manka jest pozyskiwany z liści zimozielonego krzewu, występującego w Nowej Zelandii. Wykazuje działanie przeciwzapalne, przeciwgrzybi-

cze, przeciwwirusowe oraz hamujące w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i Gram ujemnych [13].

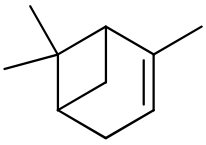
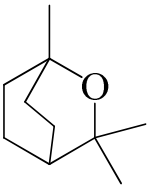
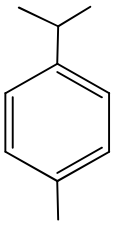
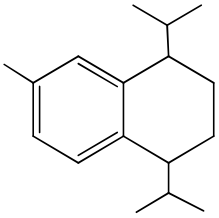
Tab. 7. Wybrane składniki aktywne olejku manka i ich aktywność przeciwdrobnoustrojowa [13, 29, 30]

Składnik olejku manuka	**Zawartość w surowcu**	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**
 Metyloglioksal (2-oksopropanal)	0,01–0,04%	Aktywność przeciwbakteryjna
 β-pinen	0,1%	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 β-kariofilen	2,4–2,6%	Aktywność przeciwbakteryjna i w niewielkim stopniu przeciwgrzybicza
 linalol	0,1%	Aktywność przeciwbakteryjna i w niewielkim stopniu przeciwgrzybicza

Olejek kanuka

Rośliny, z których pozyskuje się olejek kanuka występują w Australii i Nowej Zelandii. Olejek ten ma zastosowanie m.in. w leczeniu stanów zapalnych skóry, chorób bakteryjnych i grzybiczych, jest skuteczny wobec pleśni, natomiast wobec drożdży jest nieefektywny [13].

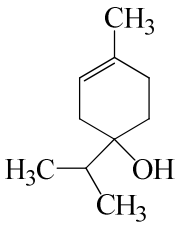
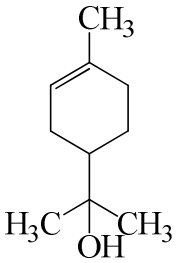
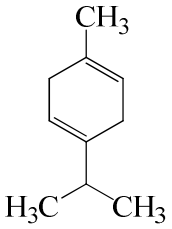
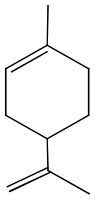
Tab. 8. Wybrane składniki aktywne olejku kanuka i ich aktywność przeciwdrobnoustrojowa [13, 29, 30]

Składnik olejku kanuka	**Zawartość w surowcu**	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**
 α-pinen	72,4%	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 1,8-cyneol	5,1%	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 p-cymen	2,9%	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 kalamenen	1,1%	Aktywność przeciwbakteryjna

Olejek z drzewa herbacianego

Olejek z drzewa herbacianego pozyskuje się z drzewa rosnącego w Australii. Już przed wiekami rdzenni mieszkańcy tego kontynentu używali tej rosliny do leczenia ran. Olejek z drzewa herbacianego wykazuje działanie antybakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwwirusowe. Jest stosowany jako naturalny konserwant w preparatach kosmetycznych [13, 17].

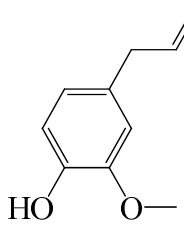
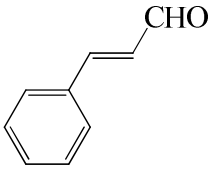
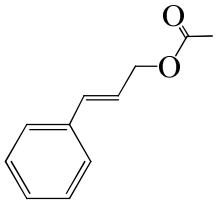
Tab. 9. Wybrane składniki aktywne olejku z drzewa herbacianego, ich zawartość w surowcu oraz działanie przeciwdrobnoustrojowe [13, 17, 30]

Składnik olejku z drzewa herbacianego	**Zawartość w surowcu**	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**
 terpinen-4-ol	29,41%	Aktywność przeciwbakteryjna
 α-terpineol	3,61 %	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 γ-terpinen	11,54%	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 limonen	3,09%	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza

Olejek cynamonowy

Olejek cynamonowy pozyskuje się z kory i liści cynamonowca cejlońskiego. Produkt ten ma silne właściwości antymikrobowe i antyseptyczne, jest stosowany m. in. w farmacji przy przeziębieniach i infekcjach wirusowych gardła [13, 28].

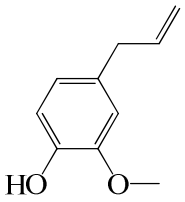
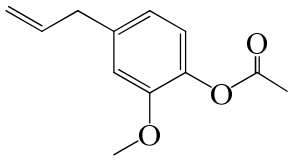
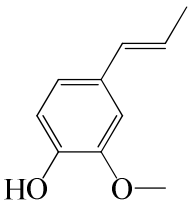
Tab. 10. Wybrane składniki aktywne olejku cynamonowego, ich zawartość w surowcu oraz działanie przeciwdrobnoustrojowe [13, 28]

Składnik olejku cynamonowegp	**Zawartość w surowcu**	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**
 eugenol	1-13% (dla olejku cejlońskiego)	Aktywność przeciwbakteryjna
 aldehyd cynamonowy	60-80% (dla olejku cejlońskiego)	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 Octan cynamonylu	3,2-10,0% (dla olejku cejlońskiego)	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza

Olejek goździkowy

Pąki kwiatów goździkowca korzennego są surowcem do otrzymywania olejku goździkowego. Substancja ta ma właściwości antymikrobowe i dezynfekujące w stosunku do wielu drobnoustrojów chorobotwórczych. Skład olejków goździkowych zależy od pochodzenia roślin i stopnia dojrzałości pąków. Aktualnie znanych jest około 100 składników tego olejku [13, 28].

Tab. 11. Budowa chemiczna wybranych składników aktywnych olejku goździkowego, ich zawartość w surowcu oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowe [13, 28, 30–32]

Składnik olejku goździkowego	**Zawartość w surowcu**	**Właściwości przeciwdrobnoustrojowe**
 eugenol	Od 59,14 do 80,97% (w zależności od rodzaju surowca)	Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza
 octan eugenylu	Od śladowych ilości do 24,59% (w zależności od rodzaju surowca)	Aktywność przeciwbakteryjna
 izoeugenol	Od ilości śladowych (tj. <0,01%) do 1,08% w zależności od rodzaju surowca	Aktywność przeciwbakteryjna

Podsumowanie

Produkcja kosmetyków na szeroką skalę wymaga zastosowania konserwantów. Jednakże substancje przeciwdrobnoustrojowe likwidują zarówno szkodliwe mikroorganizmy w preparatach kosmetycznych, jak i te pożyteczne, znajdujące się na skórze. Konserwanty powinny być tak dobrane, aby nie zakłócały składu mikroflory bakteryjnej istniejącej na powierzchni skóry. Substancje spełniające rolę konserwantów nie powinny być toksyczne, drażniące i uczulające, powinny natomiast wykazywać właściwości konserwujące już w małych stężeniach (często poniżej 1%). Obecnie wiele laboratoriów kosmetycznych prowadzi prace nad znalezieniem związków, które spełniałyby te wymagania.

Jednym z kierunków badań jest wykorzystanie do konserwacji kosmetyków związków naturalnych. Olejki eteryczne, pozyskiwane z surowców roślinnych takich jak np. cynamon, lawenda, tymianek, owoce cytrusowe, obecnie wykorzystywane głównie jako substancje zapachowe produktów kosmetycznych, mogą równocześnie pełnić rolę konserwantów kosmetyków, ponieważ posiadają bardzo szerokie spektrum właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Inną tendencją laboratoriów kosmetycznych jest poszukiwanie nowych syntetycznych konserwantów kosmetyków. Prowadzone są badania nad wykorzystaniem peptydów antydrobnoustrojowych (AMP antimicrobial peptides) do tego celu. Substancje te mają właściwości zarówno antybakteryjne, antygrzybicze oraz przeciwwirusowe. Badania prowadzone w tym kierunku przyczynią się w dużym stopniu do zwiększenia bezpieczeństwa zdrowotnego użytkowników kosmetyków.

Literatura

[1] Rudzki E., *Wyprysk: kosmetyki wywołujące wyprysk*, Alergia, 2003, 1, 27–30.
[2] Rudzki E., *Alergia na kosmetyki*, Przegląd Alergologiczny, 2004, 1, 29–31.
[3] Bojarowicz H., Wojciechowska M, Gocki J., *Substancje konserwujące stosowane w kosmetykach oraz ich działania niepożądane,* Prob. High. Epidemiol. 2008, 89, 30–33.
[4] Majewski S., *Podrażnienia i alergie jako reakcja na kosmetyki*, Alergia, 2004, 1, 21–23.
[5] Hałat Z., *Reakcje niepożądane po użyciu kosmetyków,* Alergia, 2003, 2, 36–40.
[6] Żukiewicz-Sobczak W.A., Adamczuk P., Wróblewska P., Zwoliński J., Chmielewska-Badora J., Krasowska E., Galińska E.M., Cholewa G., Piątek J., Koźlik J. *Allergy to selected cosmetic ingredients,* Postęp. Derm. Alergol. 2003, 30, 307–310.
[7] Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B., Świerczyńska-Machura D., *Uczulenie na kosmetyki. II. Środki konserwujące,* Med. Pracy, 2004, 55, 289–292.
[8] Kieć-Świerczyńska M., Kręcisz B., Świerczyńska-Machura D., *Uczulenie kontaktowe na środki konserwujące zawarte w kosmetykach,* Med. Pracy, 2006, 57, 245–249.
[9] Wojciechowska M., Kołodziejczyk J., Bartuzi Z., *Alergia na kosmetyki. Cz. II. Konserwanty,* Pol. J. Cosmetol. 2009, 12, 224–227.
[10] Kacalak-Rzepka, A., Bielecka-Grzela S., Różewicka-Czabańska M., Maleszka R., Klimowicz A., *Nadwrażliwość kontaktowa na wybrane składniki kosmetyków oraz inne alergeny wśród kosmetyczek i studentek kosmetologii,* Post. Dermatol. Alergol. 2010, 27, 400–405.

[11] Szybiak J., Wiechuła D., *Problemy skórne związane ze stosowaniem kosmetyków,* Przegl. Dermatol. 2013, 100, 392–399.
[12] Malinka W., *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed, Wrocław 1999.
[13] Molski M., *Nowoczesna kosmetologia, kosmetyki, zabiegi, suplementy*, Wyd. Naukowe PWN SA, Warszawa 2014.
[14] Sikora M., *Konserwanty – konieczność stosowania, kosmetyki tradycyjne, kosmetyki naturalne,* Mat. Konferencyjne. Bezpieczeństwo mikrobiologiczne preparatów kosmetycznych. Nowoczesne konserwanty, Warszawa 2011.
[15] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30.XI.2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.
[16] Lamer-Zarawska E., Chwała C., Gwardys A., *Rośliny w kosmetyce i kosmetologii przeciwstarzeniowej,* Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2012.
[17] Adaszyńska M., Swarcewicz M., *Olejki eteryczne jako substancje aktywne lub konserwanty w kosmetykach,* Wiadomości Chemiczne, 2012, 66, 1–2, str. 139–158.
[18] Seńczuk W. (red.) *Toksykologia współczesna ,* Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2005.
[19] Martini M.-C., *Kosmetologia i farmakologia skóry*, Wyd. Lekarskie PZWL 2007.
[20] http://www.kosmopedia.org/o_kosmetykach/kosmetyki_wymagania prawne/
[21] PN-EN ISO 22716:2009 Kosmetyki – Dobre Praktyki Produkcji (GMP) – Przewodnik Dobrych Praktyk Produkcji.
[22] Marzec A., *Chemia kosmetyków, surowce, półprodukty, preparatyka wyrobów*, Wyd. „Dom Organizatora", Toruń 2005.
[23] Woźniak-Holecka J., Koziołek A., *Ocena zachowań konsumenckich w związku ze stosowaniem kosmetyków z zawartością parabenów.* Przegląd Dermatologiczny, 2013, 5, 297–304.
[24] Pugazhendhi D., Pope G.S., Darbre P.D., *Oestrogenic activity of p-hydroxybenzoic amid (common metabolite of paraben esters) and methylparaben in human breast cancer cell lines,* J. Appl. Toxicol. 2005, 25, 301–309, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jat.1066
[25] Handa O., Kokura S., Adachi S., Takagi T., Naito Y., Tanigawa T., Yoshida N., Yoshikawa T., *Methylparaben potentials UV-induced damage of skin keratinocytes,* Toxicology 2006, 227, 62–72, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.tox.2006.07.018
[26] Routledge E.J., Parker J., Odum J., Ashby J., Sumpter J.P., *Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic,* Toxicol. Appl. Pharmacol. 1998, 153, 12–19, DOI: http://dx.doi.org/10.1006/taap.1998.8544

[27] Lipiak, D., *Konserwanty w kosmetyce. Krótki przegląd i tendencje rozwoju.* Świat Przemysłu Kosmetycznego, 2009, 1, 48–56.
[28] Góra J., Lis A., *Najcenniejsze olejki eteryczne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2007.
[29] Gniewosz M., Stobnicka A., Adamska E., *Porównanie działania przeciwdrobnoustrojowego olejków eterycznych manuka (Leptospermum scoparium) i kanuka (Kunzea ericoides),* Bromat. Chem. Toksykol. 2012, 3, 639–644.
[30] Hołderna-Kędzia E., *Działanie substancji olejkowych na bakterie i grzyby.* Postępy Fitoterapii, 2010, 1, 3–8.
[31] Kamatou G. P., Vermaak I., Viljoen A,M., *Eugenol – From the Remote Maluku Islands to the International Market Place:A Review of a Remarkable and Versatile Molecule,* Molecules, 2012, 17, 6953–6981.
[32] Cortés-Rojas D.F., Fernandes de Souza C.R., Oliveira W.P., *Clove (Syzygium aromaticum): a precious spice,* Asian Pac. J. Trop. Biomed. 2014, 4, 90–96, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S2221-1691(14)60215-X

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 109–117

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.09

Renata Dobrzyńska
Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki
Wydział Techniki Morskiej i Transportu
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
al. Piastów 41, 71-065 Szczecin
e-mail: Renata.Dobrzynska@zut.edu.pl

WPŁYW PRODUKTÓW POŻARU NA ZDROWIE I ŻYCIE CZŁOWIEKA

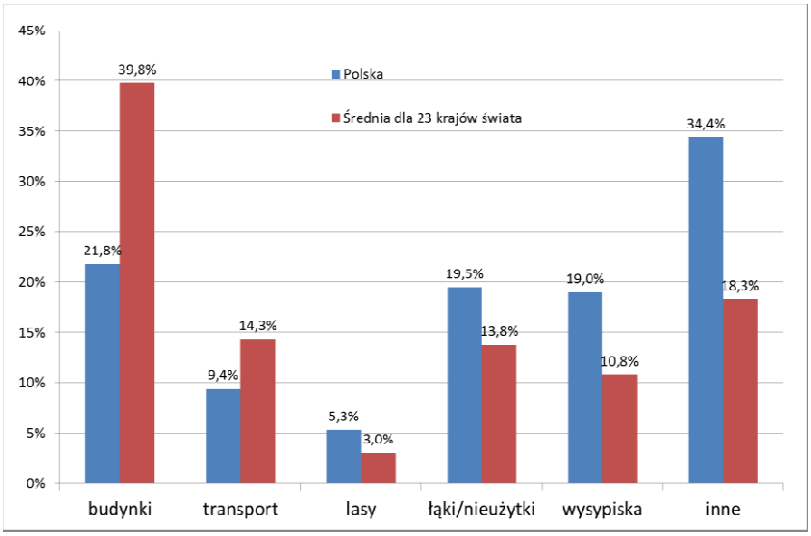
Streszczenie. Do podstawowych czynników zagrożenia pożarowego zalicza się wysoką temperaturę, dym, toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów, niedobór tlenu oraz uszkodzenie elementów konstrukcyjnych. Każdy z tych czynników może stanowić zagrożenie dla zdrowia lub życia osób znajdujących się w obiekcie objętym pożarem - budynku lub środku transportu. Badania literaturowe wskazują, że z wymienionych czynników zagrożenia pożarowego najczęstszą przyczyną śmierci lub uszczerbku na zdrowiu są toksyczne produkty rozkładu termicznego i spalania materiałów stanowiących elementy konstrukcyjne lub wyposażenia. Do najbardziej niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzi zalicza się tlenek węgla, cyjanowodór i chlorowodór. Jedną z metod zapobiegania oddziaływaniu toksycznych gazów na zdrowie i życie człowieka jest dobór odpowiednich materiałów konstrukcyjnych i wyposażeniowych, które podczas pożaru nie będą wydzielać gazów w stężeniach przekraczających stężenia graniczne. Nie jest to łatwe zadanie, ponieważ aby materiały nie stanowiły śmiertelnego zagrożenia dla człowieka podczas pożaru powinny wykazać się trudnozapalnością, niewielką emisją toksycznych produktów spalania i słabą dymotwórczością. Każda z tych cech ma ogromny wpływ na zdrowie lub życie ludzi znajdujących się w środowisku pożaru. Zapalność materiału, emisja gazów i dymu zależą od jego składu, ale też od warunków rozwoju pożaru: temperatury, dopływu tlenu itd. Aby materiały spełniały warunek trudnozapalności dodaje się do składu różnego rodzaju środki ogniouodporniające, które spowalniają proces spalania, czego skutkiem jest najczęściej rozkład bezpłomieniowy, któremu towarzyszy wydzielanie nadmiernych ilości toksycznych gazów i dymu. Badania materiałów wykazują, że konieczny jest pewien kompromis pomiędzy zapalnością materiału a dymotwórczością i toksycznością jego produktów spalania.
Słowa kluczowe: czynniki zagrożenia pożarowego, toksyczność produktów pożaru, toksyczne zagrożenie pożarowe, bezpieczeństwo pożarowe.

INFLUENCE PRODUCTS OF FIRE ON HEALTH AND HUMAN LIFE

Abstract. The basic factors of fire hazards include heat, smoke, toxicity of the products of thermal decomposition and combustion of materials, lack of oxygen and damage to components. Each of these factors may pose a threat to the health or life of people in the building covered by the fire - a building or transport. Research literature indicates that these factors risk of fire most common cause of death or bodily injury are the toxic products of decomposition and combustion of materials that comprise structural or equipment. The most dangerous for the health and life of humans include carbon monoxide, hydrogen cyanide and hydrogen chloride. One of the methods to prevent the impact of toxic gases on human health and life is the selection of appropriate materials of construction and outfitting that the fire will not emit gases in concentrations exceeding concentration limits. It is not an easy task, because the materials do not constitute a mortal danger to man the fire should demonstrate low flammability, low emission of toxic combustion products and poor dymotwórczością. Each of these features has a huge impact on the health or life of people in the fire environment. Flammability of the material, the emission of gases and smoke depends on its composition, but also on the conditions for the development of fire temperature, oxygen etc. In order to comply with the condition retardant materials added to the composition of various types of fire retardants that slow down the combustion process, resulting in the most common distribution flameless, accompanied by the release of excessive amounts of toxic gases and smoke. Materials testing shows that it is necessary a compromise between the flammability of the material and smoke generation and toxicity of combustion products.
Keywords: fire hazard factors, toxicity of fire products, fire toxic hazard, fire safety.

Wstęp

Według danych statystycznych pochodzących z 23 krajów świata, w 2013 roku wybuchło ponad 2,5 mln. pożarów, w wyniku których poniosło śmierć ok. 22 tys. ludzi [1]. Największe zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi powodują pożary budynków i środków transportu. Udział tego typu pożarów w liczbie wszystkich pożarów zgłoszonych w 23 krajach świata w 2013 roku przedstawiono na rysunku 1. W Polsce stanowiły one ponad 31%, ale w Rosji osiągnęły rekordowy udział – ponad 96%, niewiele mniej – 91,5% na Białorusi, a w Singapurze – 89,5%. Szacuje się, że w pożarach budynków i środków transportu poniosło śmierć 95% ofiar wszystkich pożarów.



Rys. 1. Dane statystyczne dotyczące miejsc wybuchów pożarów w Polsce na tle średniej dla 23 krajów świata w 2013 roku [opracowanie na podstawie 1]

Czynniki zagrażające ludziom podczas pożaru

Podczas pożaru obiektów człowiek narażony jest na wiele czynników bezpośrednio wpływających na jego zdrowie, czy życie. Wśród tych czynników najczęściej wymienia się [2, 9]:

- płomienie i gorące gazy,
- dym,
- toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania,
- niedobór tlenu,
- uszkodzenie obiektu lub jego elementów.

Płomienie i gorące gazy są przyczyną poważnych oparzeń zarówno ciała, jak i dróg oddechowych. Mogą one również powodować przegrzanie organizmu, odwodnienie, utratę przytomności. Gdy temperatura ciała przekracza 43°C następuje udar cieplny. Określa się, że wartość krytyczna temperatury gazów T_{kr} dla człowieka wynosi około 70°C [10]. Przy takiej wartości temperatury dochodzi do oparzenia już po 1 sekundzie. Tymczasem średnia temperatura w środowisku pożaru w budynku może wynosić nawet ok. 1000°C.

Szybkość zmian temperatury pożaru zależy od intensywności wydzielania ciepła przez materiały objęte pożarem. Intensywność wydzielania ciepła ma decydujący wpływ również na zadymienie dróg ewakuacyjnych i ciągów komunikacyjnych objętego pożarem obiektu. Cząsteczki dymu oddziałują fizycz-

nie na drogi oddechowe, podrażniają oczy powodując ich pieczenie i łzawienie. Ponadto cząsteczki dymu (np. sadza) wykazują się dobrymi właściwościami adsorbcyjnymi. W związku z tym stanowią doskonały nośnik gazów toksycznych i przyspieszają przyjmowanie przez organizm związków toksycznych. Dym powoduje także znaczne ograniczenie widoczności, przez co utrudnia ewakuację i może być przyczyną paniki.

Dymotwórczość materiału i toksyczność produktów jego rozkładu termicznego i spalania zależy od składu chemicznego materiałów. W tabeli 1 przedstawiono produkty rozkładu termicznego i spalania, które mogą wydzielać się z wybranych materiałów stosowanych jako elementy wyposażenia wnętrz [6, 10].

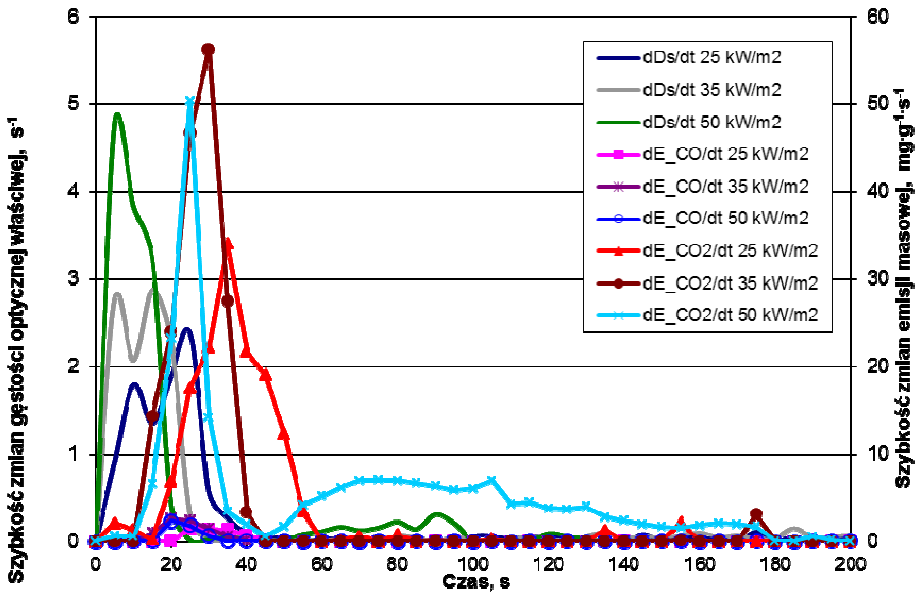
Tab..1. Produkty rozkładu termicznego i spalania wybranych materiałów [2,6,10]

Materiał	**Produkty spalania i rozkładu**	
	rozkład	**spalanie**
Drewnopochodne	węglowodory aromatyczne	CO, CO_2 , NO_2, SO_2
Polietylen	etylen, mieszane węglowodory	CO, CO_2 , NO_2
Polichlorek winylu	HCl, węglowodory aromatyczne, chlorek winylu (monomer)	HCI, CI_2, CO, CO_2, NO_2
Polistyren	monomery, dimery, trymery styrenu	CO, CO_2 , NO_2
Poliamid	cyjanowodór	HCN, CO, CO_2
Poliuretany	dwuizocjanki, cyjanowodór	CO, CO_2, HCN, NO_2

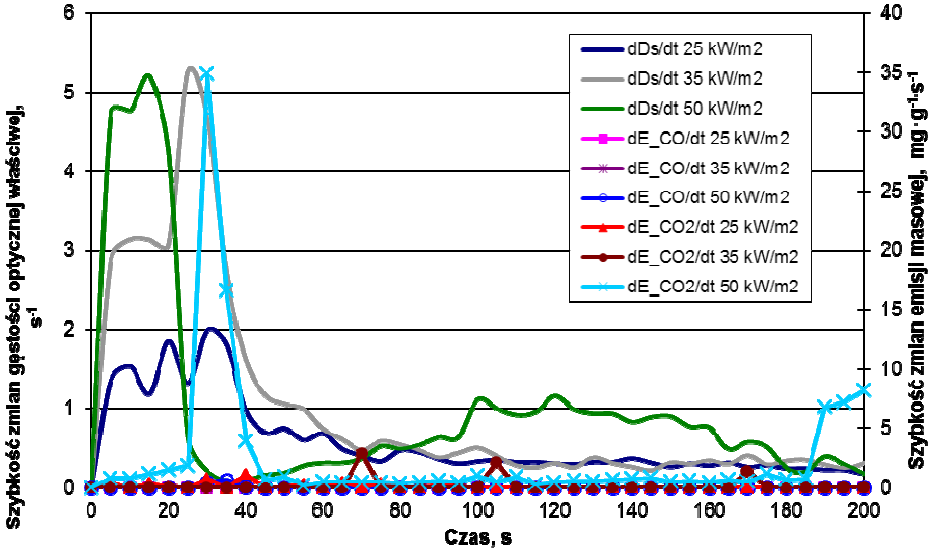
Dodatkowym czynnikiem wpływającym na emisję dymu i toksycznych produktów spalania jest proces ogniouodporniania tworzyw, który polega na dodaniu do tworzyw sztucznych środków opóźniających palenie (antypirenów) [8]. Dzięki nim może dochodzić do spowolnienia procesu zapłonu, a przez to do rozkładu bezpłomieniowego lub niecałkowitego spalania materiału, którym towarzyszy wzrost dymotwórczości i toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów. Poza tym same środki opóźniające palenie, w zależności od swojej budowy, mogą również własnymi produktami pirolizy spowodować dodatkowy wzrost dymotwórczości i toksyczności materiałów. Nie wszystkie środki ogniouodporniające działają jednak w ten sposób. Niektóre z nich opóźniają początek rozkładu termicznego i spalania polimeru lub zmniejszają szybkość pirolizy, a tym samym obniżają intensywność emisji dymu. To działanie ma istotne pozytywne znaczenie w rzeczywistych pożarach.

Emisja dymu i toksycznych produktów spalania zależy również od warunków pożaru. Dla każdego materiału istnieją charakterystyczne warunki

rozkładu termicznego i spalania, w których intensywność emisji dymu i toksycznych substancji jest największa. Potwierdzają to wyniki badań własnych przeprowadzonych na kalorymetrze stożkowym. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono przykład wpływu warunków rozkładu termicznego na wydzielanie dymu i toksycznych gazów. Na piankę poliuretanową C2328 skierowano strumień ciepła o natężeniu 25, 35 i 50 $kW \cdot m^{-2}$ i zmierzono szybkość zmian gęstości optycznej właściwej oraz szybkość zmian emisji masowej tlenku węgla i dwutlenku węgla wydzielających się podczas rozkładu termicznego i spalania tej pianki. W pierwszej wersji badań produkty rozkładu termicznego zostały podpalone za pomocą palnika, co spowodowało w krótkim czasie wzrost emisji tlenku węgla i dwutlenku węgla (rys.2). Druga wersja badań została przeprowadzona bez użycia palnika. W tym przypadku można zauważyć, że ilość dymu zwiększyła się, ale zanotowano znaczne zmniejszenie ilości tlenku węgla i dwutlenku węgla (rys.3).



Rys. 2. Wyniki badań szybkości zmian gęstości optycznej właściwej oraz szybkości zmian emisji masowej tlenku węgla i dwutlenku węgla wydzielających się podczas rozkładu termicznego i spalania pianki poliuretanowej C2328. Badania z palnikiem metodą wg ISO 5660-1 (wyniki badań własnych)



Rys. 3. Wyniki badań szybkości zmian gęstości optycznej właściwej oraz szybkości zmian emisji masowej tlenku węgla i dwutlenku węgla wydzielających się podczas rozkładu termicznego i spalania pianki poliuretanowej C2328. Badania bez palnika metodą wg ISO 5660-1 (wyniki badań własnych)

Na przebieg pożaru, a w związku z tym również na człowieka przebywającego w palącym się obiekcie, ma także wpływ stężenie tlenu. W początkowej fazie rozwoju pożaru dosyć szybko zużywany jest tlen w procesie utleniania. Stopniowo stężenie tlenu się zmniejsza i w dymie jest mniej tlenu, niż go potrzeba człowiekowi do oddychania. Zagrożenie dla układu oddechowego człowieka następuje już przy niedoborze tlenu poniżej 17%. Szczególnie wrażliwa na niedobór tlenu jest tkanka mózgowa. Dodatkowo zmniejszenie stężenia tlenu w środowisku pożaru powoduje spowolnienie spalania i intensyfikuje wydzielanie toksycznych produktów.

Wpływ toksyczności produktów rozkładu termicznego na zdrowie i życie człowieka

Dane literaturowe [2, 7–10] oraz wyniki badań własnych [3–4] wskazują, że podczas pożaru materiałów stanowiących wyposażenie wnętrz, ludzie narażeni są głównie na działanie tlenku węgla, cyjanowodoru i chlorowodoru. Stężenia graniczne dla toksycznych produktów spalania materiałów przedstawiono w tabeli 2.

Tab..2. Stężenia graniczne produkty rozkładu termicznego i spalania materiałów

Produkty rozkładu termicznego i spalania		**Stężenia graniczne** LC_{50i}^{30}	
		$g \cdot m^{-3}$	ppm
Tlenek węgla	CO	3,75	2999
Dwutlenek węgla	CO_2	196,4	99963
Cyjanowodór	HCN	0,16	133
Dwutlenek azotu	NO_2	0,205	100
Chlorowodór	HCl	1	614
Dwutlenek siarki	SO_2	0,7	245

Działanie toksyczne tlenku węgla polega na wysokim stopniu jego powinowactwa do hemoglobiny (H_B), z którą wiąże się około 200 razy szybciej, niż tlen, tworząc karboksyhemoglobinę (COH_B). Tlenek węgla, reagując z hemoglobiną wypiera tlen z oksyhemoglobiny, w związku z czym krew staje się niezdolna do przenoszenia dostatecznej ilości tlenu z płuc do tkanek. Z powodu obniżonej zawartości tlenu we krwi następuje uduszenie. W zależności od stężenia tlenku węgla i tlenu we wdychanym powietrzu, po jakimś czasie we krwi ustala się równowaga: określony procent hemoglobiny zostaje związany z tlenkiem węgla, pozostała część z tlenem. Przy niewielkim stężeniu tlenku węgla w powietrzu występują takie objawy, jak uczucie ściskania czoła jakby obręczą czy kleszczami, ból czoła i w skroniach, szum i dzwonienie w uszach, miganie w oczach, zawroty głowy. Następstwem ostrego zatrucia tlenkiem węgla mogą być objawy wskazujące na początek porażenia – oszołomienie, ogólne osłabienie, apatia, mdłości, wymioty, drgawki, duszność, utrata przytomności. Ostatnim stadium zatrucia jest zatrzymanie oddechu i śmierć.

Zatrucie CO jest zatruciem ciężkim, które może powodować skutki w odległym czasie od narażenia – nawet do 240 dni od wystąpienia zatrucia. Późne następstwa zatrucia CO związane są z zaistniałym niedotlenieniem ośrodkowego układu nerwowego [2].

Chlorowodór wydziela się podczas rozkładu termicznego i spalania różnego rodzaju tworzyw sztucznych tj.: polichlorku winylu, polichlorku winylidenu i chlorokauczuków. Może też wchodzić w skład dodatków do tworzyw lub strukturalnej ochrony polimerów. W związku z tym pojawia się w produktach rozkładu termicznego i spalania polistyrenu, poliwęglanów, poliuretanów i poliestrów. Ponadto chlorowodór może być wydzielany podczas rozkładu termicznego i spalania wełny. Chlorowodór występuje w gazach pożarowych jako ostra dusząca woń o ostrym, kwaśnym zapachu [7]. Chlorowodór w postaci

gazu lub aerozolu kwasu solnego wywołuje ból oczu, łzawienie, zaczerwienienie spojówek, piekący ból błony śluzowej nosa, gardła, kaszel. W stężeniach przekraczających wartości pułapowe może spowodować skurcz głośni, obrzęk krtani, obrzęk płuc. Skażenie skóry wywołuje bolesne oparzenie chemiczne. Skażenie oczu powoduje oparzenie powiek, spojówek, rogówki prowadzące do utraty wzroku. Drogą pokarmową wywołuje oparzenie błony śluzowej jamy ustnej, gardła, przełyku, powoduje bóle brzucha, krwawienia z przewodu pokarmowego. Może dojść do zapaści krążeniowej.

Cyjanowodór powstaje podczas rozkładu termicznego i spalania poliakrylonitrylu, poliamidów, wełny oraz tworzyw zawierających w cząsteczce azot, czyli poliuretanów, żywic melaminowych i mocznikowych jest gazem bezbarwnym o charakterystycznej migdałowej woni. Intensywnie wydzielający się z płonących materiałów cyjanowodór w pierwszym okresie pożaru może być wyłączną przyczyną zatrucia śmiertelnego osób przebywających w płonącym, zamkniętym pomieszczeniu. Cyjanowodór jest jednym z najbardziej toksycznych gazów, a jego gwałtowne działanie paraliżuje system oddechowy już w pierwszym momencie kontaktu, powodując zaburzenia oddychania tkankowego w następstwie zablokowania enzymów komórkowych [2].

Ze względu na dużą różnorodność materiałów palnych stosowanych do wyposażenia wnętrz, nie jest łatwo określić, w jaki sposób będą oddziaływać na człowieka ich produkty rozkładu termicznego i spalania. Dlatego dobór tych materiałów nie powinien być przypadkowy. Aby zminimalizować wpływ czynników zagrożenia pożarowego w Polsce wprowadzone są wymagania dla materiałów wyposażeniowych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie w strefach pożarowych ZL I, ZL II, ZL III i ZL V jest zabronione stosowanie do wykończenia wnętrz materiałów łatwo zapalnych, których produkty rozkładu termicznego są bardzo toksyczne lub intensywnie dymiące [6]. Wymagania te nie obejmują jednak mieszkań, w których można umieszczać wszelkiego typu materiały, co niekorzystnie wpływa na bezpieczeństwo ludzi w przypadku pożaru.

Podsumowanie

Podczas pożaru występuje szereg czynników, które zagrażają zdrowiu i życiu ludzi znajdujących się w płonącym obiekcie. Są to przede wszystkim wysoka temperatura i promieniowanie cieplne, dym, toksyczne produkty spalania, niedobór tlenu. O tym, kiedy te czynniki przekroczą wartości krytyczne, czyli takie, które zagrażają życiu człowieka decyduje głównie dobór materiałów zgromadzonych w strefie spalania. Z jednej strony materiały wyposażeniowe powinny wykazywać się trudnozapalnością, aby ich spalanie nie doprowadziło

do rozprzestrzeniania ognia i szybkiego wzrostu temperatury pożaru, ale również powinny spalać się bez wydzielania nadmiernych ilości dymu i toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania. Obowiązujące przepisy stawiają materiałom wymagania minimalne i nie zapewniają wystarczającego bezpieczeństwa pożarowego, szczególnie w odniesieniu do materiałów stosowanych w mieszkaniach, o czym świadczą statystyki pożarowe.

Literatura

[1] Brushlinsky N.N., Ahrens M., Sokolov S.V., Wagner P., *World Fire Statistics 2015*, Center of Fire Statistics of CTIF 2015.

[2] Guzewski P., Wróblewski D., Małozięć D., *Czerwona księga pożarów. Wybrane problemy pożarów oraz ich skutków*, CNBOP-PIB, Józefów 2014.

[3] Dobrzyńska R., *Zagrożenie toksyczne podczas pożaru pomieszczeń mieszkalnych*, Logistyka 2014, nr 5, s.329–338.

[4] Dobrzyńska R., *Toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych stosowanych do wyrobu mebli tapicerowanych*, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza Vol. 28, nr 4 (2012), s. 53–58.

[5] PN-B-02855:1988. *Metoda badania wydzielania toksycznych produktów rozkładu i spalania materiałów*.

[6] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie. Dz.U. 2002 nr 75 poz. 690, z późn. zm.

[7] Sawicki T., *Pożary tworzyw sztucznych*, Tworzywa, marzec 2005.

[8] Stefańczyk B., *Toksyczność polimerów podczas pożaru budynku*, Warstwy, Dachy i Ściany, nr 1, 2008, p. 84–85.

[9] Sychta Z., *Badanie materiałów i kryteria ich oceny z punktu widzenia stwarzanego zagrożenia pożarowego*, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 530, Szczecin, 1996.

[10] Sychta Z., *Spowolnienie procesu rozkładu termicznego i spalania materiałów podstawowym warunkiem bezpieczeństwa pożarowego obiektów technicznych*. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 570, Szczecin, 2002.

[11] Wasielewski R., Hrycko P., *Efekty energetyczno-emisyjne spalania odpadów z przeróbki płyt drewnopochodnych w kotle małej mocy,* Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, vol. 12 nr 1 (2010), p. 27–34.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 119–128

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.10

Jacek Dworzecki[1], Grzegorz Gudzbeler[2]
[1] *Wydział Matematyczno-Przyrodniczy*
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: jacekdworzecki@o2.pl
[2] *Wyższa Szkoła Policji*
ul. Marszałka Józefa Piłsudskiego 111, 12-100 Szczytno

SYSTEM ECALL JAKO NOWY INSTRUMENT POPRAWY BEZPIECZEŃSTWA RUCHU DROGOWEGO W UNII EUROPEJSKIEJ

Streszczenie. W artykule przybliżono założenia systemu eCall, którego zadaniem będzie poprawa bezpieczeństwa w ruchu drogowym na europejskich drogach. W tekście ujęto regulacje prawne odnoszące się do tego aktualnie wdrażanego rozwiązania, jak również opisano istotę działania systemu oraz oczekiwane korzyści.
Słowa kluczowe: system eCall, bezpieczeństwo ruchu drogowego, wypadek drogowy, centrum powiadamiania ratunkowego.

SYSTEM ECALL AS A NEW INSTRUMENT TO IMPROVE ROAD SAFETY IN THE EUROPEAN UNION

Abstract. The article describes the eCall system. This solution will improve safety on European roads. Presented the legal basis of this system, how the eCall works and the expected benefits.
Keywords: system eCall, road traffic safety, car accident, emergency call centre.

Wstęp

Współczesny rozwój motoryzacji, która na przestrzeni XX. wieku ewoluowała od jednego z komponentów transportu publicznego do jego najważniejszego filaru, charakteryzuje się coraz powszechniejszym jej dostępem dla

mieszkańców prawie wszystkich kontynentów. W realiach funkcjonowania państw członkowskich Unii Europejskiej i przy uwzględnieniu zapisów zawartych w porozumieniu z Schengen, obywatele wspólnoty mogą praktycznie bezproblemowo i szybko przemieszczać się po całym terytorium UE. Systematyczny wzrost natężenia ruchu pojazdów, który od wielu lat obserwujemy na drogach starego kontynentu, implikuje również występowanie wielu zagrożeń i problematycznych sytuacji [1]. Z danych opublikowanych przez Komisję Europejską wynika, że na drogach UE w 2015 r. w zdarzeniach drogowych śmierć poniosło 27,5 tys. osób a ponad 1,5 mln zostało rannych.

Przyjęty przez UE dokument pn. *IV Europejski Program Działań na rzecz Bezpieczeństwa Ruchu Drogowego Unii Europejskiej*, w swej treści ujmuje wiele sektorowych rozwiązań mających na celu zmniejszenie liczby ofiar śmiertelnych w wypadkach drogowych w ciągu najbliższej dekady. Przyjęte w dniu 20 lipca 2010 r. wytyczne do realizacji wyżej wymienionego *IV Europejskiego Programu*, zawierają opis 7 strategicznych celów na lata 2010 –2020, których osiągnięcie ma pomóc w znaczącej (zakłada się 50%) redukcji liczby ofiar śmiertelnych w zdarzeniach drogowych na terenie UE.

W dokumencie znalazły się niżej wymienione kierunki niezbędnych działań:

- Cel nr 1: Poprawa edukacji i szkolenia użytkowników dróg;
- Cel nr 2: Poprawa egzekwowania przepisów ruchu drogowego;
- Cel nr 3: Poprawa stanu infrastruktury drogowej i stworzenie tzw. bezpiecznego otoczenia dróg;
- Cel nr 4: Bezpieczniejsze pojazdy;
- Cel nr 5: Propagowanie nowych rozwiązań technologicznych i systemowych w celu poprawy bezpieczeństwa ruchu drogowego;
- Cel nr 6: Poprawa jakości i efektywności działań ratowniczych oraz pomocowych podejmowanych w sytuacjach awaryjnych i po zaistnieniu zdarzenia drogowego;
- Cel nr 7: Objęcie szczególną ochroną uczestników ruchu drogowego szczególnie narażonych na udział w zdarzeniach (wypadkach, kolizjach).

Jednym z nowych rozwiązań organizacyjno-technicznych, wpisujących się merytorycznie w Cel nr 5 cytowanego wyżej *IV Europejskiego Programu*, które ma poprawić poziom bezpieczeństwa na europejskich drogach, będzie system automatycznego powiadamiania o zdarzeniu drogowym pod nazwą eCall. Zgodnie z dyspozycjami zawartymi w aktach prawnych uchwalonych przez Parlament Europejski, od kwietnia 2018 r. wszystkie nowe pojazdy sprzedawane na terenie UE będą standardowo posiadały system eCall, który będzie informował służby ratownicze, m.in. o zaistniałym zdarzeniu drogowym.

W opracowaniu przedstawiono założenia organizacyjne oraz regulacje prawne, które odnoszą się do wyżej wymienionego rozwiązania na rzecz poprawy bezpieczeństwa ruchu drogowego (dalej: BRD). Tekst oparto na obowiązują-

cych regulacjach prawnych, materiałach informacyjnych, literaturze przedmiotu a także na doniesieniach i relacjach medialnych. Tekst został również wzbogacony informacjami uzyskanymi w trakcie przeprowadzonych wywiadów z ekspertami zajmującymi się problematyką bezpieczeństwa ruchu drogowego.

Opracowanie jest kierowane do osób naukowo i zawodowo zajmujących się problematyką bezpieczeństwa ruchu drogowego, transportem lądowym oraz technicznymi systemami ochrony i inżynierią bezpieczeństwa, jak również do studentów kierunków: bezpieczeństwo wewnętrzne, inżynieria bezpieczeństwa, systemy bezpieczeństwa czy zarządzanie w transporcie, a także do wszystkich innych Czytelników, którym kwestie bezpieczeństwa są szczególnie bliskie.

Unijne regulacje prawne dotyczące systemu eCall

Wdrożenie systemu eCall do realiów funkcjonowania państw wspólnoty stanowiło przedmiot rokowań na forum wielu instytucji UE już od 2005 r. Aktualnie projekt eCall posiada status priorytetowego działania operacyjnego na rzecz poprawy bezpieczeństwa ruchu drogowego poprzez wdrożenie inteligentnych systemów transportu w Europie. 8 września 2011 r. Komisja Europejska przyjęła zalecenie adresowane do wszystkich państw członkowskich UE, w którym zarekomendowano wezwanie operatorów sieci telefonii komórkowej obsługujących rynek europejski do dostosowania posiadanej infrastruktury telekomunikacyjnej, w celu zagwarantowania sprawnego przekazywania połączeń alarmowych na numer E112, którego inicjatorem byłby system eCall zamontowany w pojazdach samochodowych [8]. Przyjęcie zalecenia było pierwszym krokiem w trójetapowym procesie wdrażania tego nowego rozwiązania. Następnie wystosowano dyrektywę dotyczącą obowiązku montowania w pojazdach produkowanych/sprzedawanych na terenie UE systemu eCall, posiadającego możliwości techniczne zapewniające automatyczne połączenie się z infolinią centrów powiadamiania ratunkowego czy z innymi lokalnymi instytucjami powołanymi do reagowania na sytuacje kryzysowe. System eCall w przypadku udziału pojazdu w zdarzeniu drogowym, automatycznie ma powiadamiać najbliżej zlokalizowaną służbę ratowniczą lub placówkę funkcjonującą w krajowym systemie ratowniczym. Operatywność tego rozwiązania polegać będzie, m.in. na inicjowaniu połączenia wychodzącego z uszkodzonego pojazdu do Centrum Powiadamiania Ratunkowego (dalej: CPR), również w sytuacji gdy kierujący/pasażer pojazdu nie będzie w stanie, np. z uwagi na odniesione obrażenia, sam zainicjować kontaktu. Bardzo często zdarza się też tak, że uczestnicy zdarzenia drogowego, działając w warunkach silnego stresu nie są w stanie podać miejsca w którym się znajdują lub też w swoich wypowiedziach, opisach są chaotyczni i impulsywni. Rolą eCall jest w pewnym sensie ominięcie czynnika ludzkiego na rzecz ratowania życia i zdrowia człowieka.

Rozwiązania i zalecenia zawarte w unijnych aktach prawnych miały paralelnie spowodować już od października 2015 r. wyposażenie nowych samochodów osobowych i lekkich pojazdów użytkowych w system umożliwiający automatyczne połączenie ze służbami zintegrowanych systemów ochrony i ratownictwa oraz doprowadzić do stworzenia lub zmodernizowania infrastruktury teleinformatycznej gwarantującej pełną kompatybilność systemu eCall w całej UE. Termin wprowadzenia obligatoryjnego montażu systemu eCall w nowo wyprodukowanych i przeznaczonych do sprzedaży samochodach o dopuszczalnej masie całkowitej do 3, 5 tony, ustalono na dzień 31 marca 2018 r. Pozostałe pojazdy, tj. te o masie powyżej 3,5 tony mają zostać wyposażane w eCall w okresie przejściowym ustalonym na lata 2018–2021. W tym też okresie zostaną przeprowadzone badania efektywności systemu, w oparciu o które Parlament Europejski podejmie decyzję co do dalszego obligatoryjnego montażu eCall w pojazdach dostawczych. Z założenia dostęp do systemu będzie dla użytkowników całkowicie bezpłatny i nie powinien generować dla kierowców dodatkowych kosztów eksploatacyjnych. Natomiast nie wykluczono możliwości komercyjnego świadczenia usługi przyjmowania zgłoszeń o zdarzeniach drogowych przez operatorów usług teleinformatycznych wyłonionych w postępowaniach konkursowych.

Z danych szacunkowych przyjętych przez ekspertów UE zajmujących się problematyką BRD wynika, że eCall poprawi czas reakcji służb ratowniczych na informację o zdarzeniu drogowym o 40% na obszarach wiejskich i aż o 60% w miastach [3]. Szybsze działanie bezpośrednio przełoży się na uratowanie wielu istnień ludzkich. W świetle niektórych analiz, rocznie nawet 2500 osób może zostać ocalonych na europejskich drogach dzięki temu systemowi.

Podobne, optymistyczne szacunki odnoszą się do kategorii osób rannych, których liczba dzięki projektowi eCall może zmaleć nawet o kilkadziesiąt tysięcy w skali roku. Efektem przytoczonych powyżej działań podjętych przez Komisję Europejską w zakresie poprawy BRD, ma być obowiązkowe wprowadzenie rozwiązań eCall w całej UE. Faktem jest, że już w 2009 r. Komisja dobrowolnie wezwała państwa tworzące wspólnotę europejską do włączenia eCall do krajowych systemów ratowniczych, ale w tym czasie odzew był niewielki.

Pośród zaproponowanych przez Komisję Europejską regulacji, które miały pomóc w stworzeniu podstaw prawnych umożliwiających zbudowanie i wdrożenie systemu eCall do państwowych systemów ochrony i ratownictwa, należy wskazać:

- Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 2010/40 z dnia 7 lipca 2010 r., w sprawie ram wdrażania inteligentnych systemów transportowych w obszarze transportu drogowego oraz interfejsów z innymi rodzajami transportu, która zakłada zintegrowanie usługi eCall na terenie całej Unii Europejskiej;

- Zalecenie Komisji Europejskiej z dnia 8 września 2011 r. w sprawie wspierania w sieciach łączności elektronicznej w całej UE usługi eCall do przekazywania zgłoszeń alarmowych przez zainstalowane w pojazdach systemy pokładowe, bazującej na numerze E112;
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 2015/758 z dnia 29 kwietnia 2015 r. w sprawie wymagań dotyczących homologacji typu na potrzeby wdrożenia systemu pokładowego eCall opartego na numerze alarmowym E112 oraz zmiany dyrektywy 2007/46/WE;
- Zalecenie Komisji Europejskiej nr 305/2013 z dnia 26 listopada 2012 r. uzupełniające Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 2010/40, które specyfikuje wymagania niezbędne do zmodernizowania infrastruktury stanowisk operacyjnych w centrach powiadamiania ratunkowego, w celu zapewnienia kompatybilności, interoperacyjności i ciągłości połączeń eCall w UE;
- Decyzję Rady Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 585/2014 z dnia 15 maja 2014 r. w sprawie wdrożenia usługi eCall na terenie całej UE.

Ten ostatni, wzmiankowany wyżej akt prawny wskazuje, że państwa członkowskie wprowadzą na swoim terytorium – nie później niż 6 miesięcy przed datą rozpoczęcia stosowania rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady UE w sprawie wymagań dotyczących homologacji typu na potrzeby wdrożenia systemu pokładowego eCall oraz zmieniającego dyrektywę 2007/46/WE, a w każdym przypadku nie później niż dnia 1 października 2017 r. – infrastrukturę punktów przyjmowania zgłoszeń o wypadkach eCall [4].

Zasada działania systemu eCall

Rolą tego montowanego w pojazdach samochodowych wielokomponentowego urządzenia będzie automatyczna aktywacja po zaistnieniu zdarzenia drogowego np. wypadku. System eCall w oparciu o informacje płynące z zamontowanych w pojeździe sensorów, natychmiast po zdarzeniu nawiązuje, za pomocą sieci telefonii komórkowej, połączenie poprzez wysłanie komunikatu MSD (ang. Minimum Set of Data – to minimalny zestaw danych, jakie zostaną przesłane do CPR o zaistniałym zdarzeniu) z terenowym (w przyjętych założeniach najbliżej zlokalizowanym) Centrum Powiadamiania Ratunkowego.

Ponadto urządzenie nadawczo-odbiorcze eCall zamontowane w pojeździe – najczęściej będzie to podsufitka przylegająca do przedniej szyby pojazdu, umożliwia także aktywację manualną systemu przez wykorzystanie przycisku alarmowego przez samych poszkodowanych w wypadku [6]. Inne osoby uczestniczące w zdarzeniu drogowym lub jego świadkowie, które będą posiadały w swoim pojeździe system eCall również mogą zaalarmować Centrum Po-

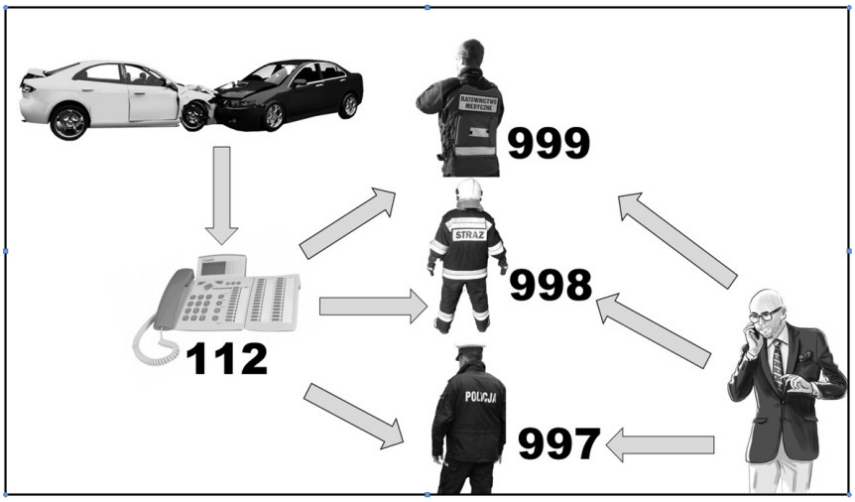
wiadamiania Ratunkowego o zaistniałej sytuacji, poprzez uruchomienie własnego urządzenia nadawczego eCall.

Odnosząc się do kwestii skorelowanej z inżynierią bezpieczeństwa pojazdów samochodowych, należy wskazać, że identyfikacja – w sensie technicznym a nie kodeksowym, zdarzenia z udziałem pojazdu jako wypadek drogowy, będzie odbywała się w sposób automatyczny na podstawie wskazań czujników. Przekroczenie przeciążenia (wskaźnika przyspieszenia) granicznego na którejkolwiek z osi pojazdu, będzie generowało automatyczną aktywację systemu i wysłanie powiadomienia do CPR. W praktyce, system wygeneruje komunikat MSD, na który wpłynie kilka symptomów świadczących o potencjalnym zaistnieniu zdarzenia, tj. przeciążenie graniczne (obligatoryjnie), aktywacja przednich i bocznych poduszek powietrznych oraz kurtyn powietrznych (obligatoryjnie), naruszenie stref zgniotu (obligatoryjnie), przesunięcie silnika (obligatoryjnie), sygnalizacja pracy silnika po naruszeniu stref zgniotu (fakultatywnie), przeciążenie dopuszczalnej masy nacisku na siedzenia, np. przy większej – niż jest dozwolona, liczbie pasażerów (fakultatywnie, po zdarzeniu obligatoryjnie), zniszczenie infrastruktury elektronicznej (np. czujniki) pojazdu stanowiącej komponenty komputera pokładowego (fakultatywnie), uszkodzenie szyby przedniej (fakultatywnie) [7]. Komunikat MSD będzie zawierał również takie dane, jak: czas zaistnienia zdarzenia, dokładną lokalizację pojazdu GPS (ang. Global Positioning System) a także kierunek trasy, którą pojazd zmierzał (bardzo ważne w przypadku wystąpienia zdarzenia na autostradzie lub w tunelu), status eCall (w tym informację czy system wygenerował wezwanie automatycznie czy też aktywowano go ręcznie), informację na temat operatora świadczącego usługę przesyłu komunikatu MSD oraz numer nadwozia pojazdu VIN (ang. Vehicle Identification Number). Ta ostatnia informacja umożliwi dyspozytorowi z CPR pogłębienie informacji o uczestniczącym w zdarzeniu pojeździe (np. marka i model pojazdu, rodzaj paliwa, liczba miejsc siedzących w pojeździe), co może wpłynąć na zakres oraz rodzaj sił i środków wysłanych do udzielenia pomocy na miejscu zdarzenia.

Po otrzymaniu informacji o zdarzeniu, operator CPR bezzwłocznie nawiązuje, za pomocą urządzenia nadawczo-odbiorczego eCall, połączenie z kierowcą lub pasażerami pojazdu, w celu określenia aktualnej sytuacji na miejscu wypadku i udzielenia podstawowych wskazówek. Są to przede wszystkim podpowiedzi, jak mają zachować się uczestnicy zdarzenia, np. uczestnicy karambolu muszą natychmiast opuścić swój pojazd i udać się za bariery ochronne lub w przypadku braku takiej możliwości na czoło karambolu. Jak pokazują doświadczenia z polskich dróg, dla wielu kierujących nie jest to takie oczywiste, bowiem najczęściej pozostają oni we wnętrzu swoich pojazdów, czekając na przyjazd służb ratowniczych, ryzykując w tym czasie najechanie na siebie innych pojazdów. Komunikat MSD umożliwia operatorowi wezwanie służb ratunkowych na miejsce zdarzenia z dokładnością lokalizacji jego zaistnienia do

5 metrów. Kontakt z CPR jest możliwy również przy wykorzystaniu przycisku SOS na panelu sterującym systemem eCall. Dzięki temu świadek wypadku lub innej sytuacji kryzysowej, np. inne zdarzenie w ruchu drogowym, katastrofy naturalne, budowlane, komunikacyjne, wezwanie pomocy do osób poszkodowanych w inny sposób niż wypadki komunikacyjne.

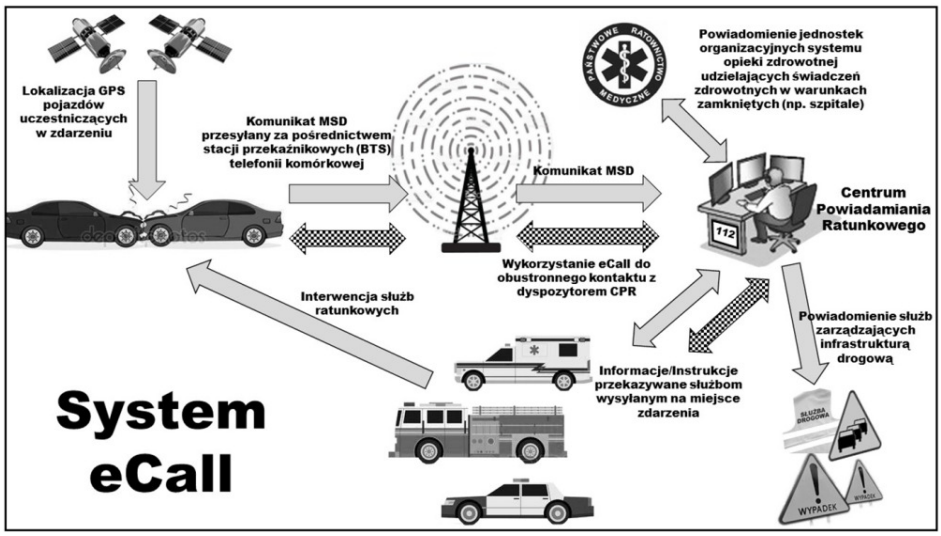
Wszystkie zgłoszenia docierające do CPR są rejestrowane, a współczesne realia funkcjonowania tych podmiotów krajowego reagowania na sytuacje kryzysowe, charakteryzują się przyjmowaniem połączeń na numer E112 średnio co 10 sekund. Aktualnie wszystkie miasta wojewódzkie w Polsce posiadają CPR, a na terenie niektórych województw, również tego typu placówki znajdują się w miastach powiatowych czy związkach miejskich działających na prawach powiatu. CPR pozyskaną informację wygenerowaną przez system eCall przekażą dalej do stosownych służb ratowniczych i grup dyspozycyjnych, za pośrednictwem wykorzystywanego współcześnie systemu teleinformatycznego SWD (System Wspomagania Decyzji). Na poniższym schemacie przedstawiono transfer informacji o zdarzeniu, z wykorzystaniem SWD, skierowanej pierwotnie na numer E112.



Rys. 1. Transfer informacji o zdarzeniu z wykorzystaniem systemu powiadamiania ratunkowego E112 do właściwych dyspozytorów/służb dyżurnych w grupach dyspozycyjnych.
Źródło: opracowanie własne.

Z raportu sporządzonego w 2014 r. przez pracowników byłego Ministerstwa Administracji i Cyfryzacji wynika, że system alarmowy E112 pokrył całe terytorium naszego kraju już w 2013 r. Natomiast zgodnie z założeniami przyjętymi w oparciu o decyzję Parlamentu Europejskiego, infrastruktura punktów przyjmowania zgłoszeń o wypadkach eCall zostanie na terytorium Polski

przystosowana do wymagań technicznych najpóźniej do dnia 1 października 2017 r. Na poniższym schemacie przedstawiono proces przepływu informacji w ramach funkcjonowania systemu eCall.



Rys. 2. Schemat przepływu informacji wygenerowanej przez system eCall do właściwych służb ratowniczych i podmiotów funkcjonujących w lokalnym/krajowym systemie reagowania na zagrożenia i sytuacje kryzysowe.
Źródło: opracowanie własne na podstawie: http://www.ec.europa.eu/ecall [dostęp: 10.02.2016].

Zakładane do osiągnięcia korzyści wynikające z wprowadzenia systemu eCall

Zasadniczą rolą systemu eCall w zakresie BRD będzie, m.in. natychmiastowe powiadomienie właściwych służb ratowniczych o zaistniałym zdarzeniu drogowym i jego ofiarach, a co się z tym wiąże wysłanie przez dyspozytorów CPR adekwatnych do potrzeb sił i środków oraz zmniejszenie zagrożenia wtórnymi wypadkami, które najczęściej są spowodowane brakiem należytego zabezpieczenia miejsca zdarzenia drogowego. Natychmiastowa interwencja służb oznacza też w praktyce szybsze udzielenie poszkodowanym pomocy lekarskiej, błyskawiczne posprzątanie jezdni oraz niezwłoczne zapewnienie uczestnikom zdarzenia warunków do odzyskania równowagi psychicznej po tej traumatycznej sytuacji.

Warto zaznaczyć, że eCall jest systemem czynnym pasywnie, tzn. działa tylko wtedy, gdy jest aktywowany przez czujniki (naruszone w wyniku zdarzenia) tworzące jego immanentną część lub w przypadku manualnego urucho-

mienia go z wewnątrz pojazdu przez kierowcę, pasażera czy świadków wypadku. System będzie dysponował wbudowanymi bezpiecznikami dostępu, których zadaniem będzie blokowanie prób ingerencji zewnętrznej (ochrona przed hakowaniem).

Należy również zaznaczyć, że korzyści o komercyjnym charakterze odniesie również przemysł, a zwłaszcza podmioty, które będą dostarczać technologie, komponenty i usługi wykorzystywane w ramach systemu eCall. Do oferowanych usług należy zaliczyć m.in. systemy pokładowe montowane dodatkowo na życzenie klienta w pojazdach, usługi z zakresu bezprzewodowej transmisji danych i systemy punktów przyjmowania zgłoszeń o wypadkach. Po sparowaniu ze współcześnie dostępnymi technologiami pozycjonowania np. GPS, Galileo, EGNOS, możliwym będzie uruchomienie dodatkowych usług, np. polegających na całodobowym monitorowaniu pojazdu.

Natomiast mankamentami funkcjonowania systemu eCall, z którymi w jego pierwszej fazie wdrażania będą musieli zmierzyć się operatorzy telefonii komórkowej oraz pracownicy CPR będą zakłócenia przesyłu informacji, np. nieczytelne lub niekompletne komunikaty MSD oraz fałszywe alarmy inicjowane zarówno świadomie, jak i poza wiedzą użytkownika systemu. Natomiast producenci pojazdów będą zobowiązani do zastosowania szeregu rozwiązań technologicznych, które w swej istocie zapewnią żywotność i bezawaryjność oraz kompatybilność systemu eCall z innymi technicznymi instrumentami zainstalowanymi w pojazdach.

Zakończenie

W 2015 r. na polskich drogach doszło do 32 701 wypadków, w których zginęły 2904 osoby a 39 457 zostało rannych. Pomimo tego, iż od wielu lat odnotowujemy pozytywną, malejącą tendencję w tej kategorii zdarzeń, należy wskazać, że zdarzenia drogowe stanowią jeden z kluczowych determinantów pejoratywnie wpływających na funkcjonowanie naszego kraju i jego dalszy, zrównoważony rozwój. Koszty, jakie ponosi Polska w związku ze zdarzeniami w ruchu drogowym sięgają kwoty około 4 mld złotych. Eksperci szacują, że wdrożenie systemu eCall może realnie przyczynić się do ocalenia na polskich drogach około 300 osób rocznie. Choć to stwierdzenie bardzo przyziemne, bo życie ludzkie nie ma swej ceny, to jednak należy wskazać, że mniejsza liczba ofiar to również oszczędności rzędu około 550 mln złotych w budżecie państwa. Niestety, w przypadku naszego kraju, implementacja rozwiązań eCall do już funkcjonującego systemu powiadamiania ratunkowego E112 może okazać się dość trudna. Bynajmniej nie dlatego, że brak jest w tym zakresie woli decydentów politycznych, czy też istnieją ograniczenia natury technologicznej w administrowanych przez nasze służby systemach teleinformatycznych. Zagroże-

niem jest wiek pojazdów, które na co dzień eksploatują Polacy. W liczbie ponad 26 mln pojazdów zarejestrowanych w 2015 r. w Polsce, średni wiek samochodu osobowego wynosi ponad 12 lat. Rocznie do naszego kraju przywozi się około 750–800 tys. używanych samochodów, przeważnie z krajów zachodniej Europy. Natomiast autoryzowani dealerzy sprzedają około 350 tys. nowych pojazdów, i tylko te samochody będą, zgodnie z założeniami regulacji prawnych UE, wyposażone w system eCall. Ta znacząca i pogłębiająca się od lat dysproporcja, niewątpliwie negatywnie wpłynie na skuteczność omawianego rozwiązania.

Literatura

[1] Dworzecki, J., *Bezpieczeństwo w ruchu lądowym na Śląsku*, Bielsko-Biała 2010, wyd. WSBiF.
[2] Marcinek, M., Dworzecki, J., *General vehicle safety systems overview*, [w:] *Safety Engineering. Selected Aspects*, (Red.) J. Dworzecki, New York 2014, wyd. Iglobal Writer Inc. & Pro Pomerania Foundation.
[3] Matoušková, I., Moravčík, I., Rak, R., *eCall – inteligentný dopravný systém (aspekty právne, technické, informačné a psychologické)*, Bratislava 2015, wyd. Magnet Press.

Inne źródła

[4] Decyzja Rady Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 585/2014 z dnia 15 maja 2014 r. w sprawie wdrożenia usługi eCall na terenie całej UE.
[5] http://www.ec.europa.eu/ecall [dostęp 10.02.2016].
[6] Wywiad z prof. zw. dr hab. inż. Jozefem Reitšpís z Akademii Pomorskiej w Słupsku, ekspertem z zakresu technicznych środków ochrony i systemów bezpieczeństwa transportu lądowego. Wywiad w dniu 10.03.2016 r. przeprowadził J. Dworzecki.
[7] Wywiad z prof. zw. dr hab. inż. Romanem Rak z Czeskiego Uniwersytetu Technicznego w Pradze, ekspertem z zakresu BRD oraz badaczem zintegrowanych systemów transportu drogowego. Wywiad w dniu 23.10.2016 r. przeprowadził J. Dworzecki.
[8] Zalecenie Komisji Europejskiej z dnia 8 września 2011 r. w sprawie wspierania w sieciach łączności elektronicznej w całej UE usługi eCall do przekazywania zgłoszeń alarmowych przez zainstalowane w pojazdach systemy pokładowe, bazującej na numerze E112.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 129–146

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.11

Jacek Dworzecki[1], Marcin Sosnowski[2]
[1] *Wyższa Szkoła Policji*
ul. Marszałka Józefa Piłsudskiego 111, 12-100 Szczytno
e-mail: j.dworzecki@wspol.edu.pl
[2] *Wydział Matematyczno-Przyrodniczy*
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

DOKUMENTY STRATEGICZNE ORAZ REGULACJE PRAWNE OECD ORAZ UE DOTYCZĄCE UJAWNIANIA I ZWALCZANIA PRZESTĘPCZOŚCI PODATKOWEJ

Streszczenie. W artykule przedstawiono dokumenty strategiczne oraz aktualnie obowiązujące rozwiązania prawne autorstwa OECD i UE, których zapisy i dyspozycje są wykorzystywane w zapobieganiu i zwalczaniu przestępczości podatkowej w państwach członkowskich wspólnoty europejskiej.
Słowa kluczowe: OECD, Unia Europejska, przestępczość podatkowa, przestępczość gospodarcza.

STRATEGIC DOCUMENTS AND REGULATIONS OECD AND EU USED FOR THE IDENTIFICATION AND FIGHT AGAINST TAX FRAUD

Abstract. The article presents the strategic documents and valid legal solutions by the OECD and the EU used in the identification and fight against tax fraud in Europe.
Keywords: OECD, European Union, tax fraud, economic crimes.

Wstęp

Raport Komisji Europejskiej (KE) opublikowany w 2013 r., a poświęcony zagadnieniu podatków publicznych, w swej treści zawiera informację, że w 2012 r. do budżetów wszystkich państw członkowskich wspólnoty nie wpłynęło ponad 177 miliardów euro należnych podatków. W nawiązaniu do tej konstatacji, komisarz Unii Europejskiej (UE) ds. podatków i unii celnej, audytu i zwalczania nadużyć finansowych Algirdas Šemeta stwierdził, że, (...) deficyt należnych podatków, w tym ich niesatysfakcjonująca ściągalność oraz brak konsekwencji poszczególnych państw w przestrzeganiu i dotrzymywaniu założeń zawartych we własnych jak i unijnych przepisach podatkowych sprawia, że Unię Europejską może w najbliższej przyszłości czekać poważny kryzys ekonomiczny, którego skutki będą odczuwalne na kilku kontynentach. Państwa członkowskie muszą podejmować szereg inicjatyw, których efektem będzie właściwa realizacja założeń przyjętej polityki fiskalnej UE oraz dążyć do wdrażania nowych rozwiązań, mających na celu zwiększenie wpływu należnych podatków do krajowych budżetów“ [3]. Przytaczając dane ujęte w ww. dokumencie Komisji Europejskiej, należy wskazać, że w 2012 r. najniższa ściągalność należnych państwu podatków była na Litwie (do budżetu wpłynęło tylko 64% należnych podatków), na Słowacji (wpływ na poziomie 61% należnych podatków) oraz w Rumunii (tylko 56% z oczekiwanych podatków zasiliło skarb państwa). Eksperci szacują, że każdego roku w Unii Europejskiej dochodzi do straty około 1 biliona euro (to około 7-krotny budżet UE) w wyniku uchylania się podmiotów i osób fizycznych oraz prawnych od odprowadzania podatków lub w związku z przestępczością podatkową. Średnio w ciągu każdego roku na obywatela UE przypada kwota 2 tysięcy euro nieodprowadzonych podatków. Tej sytuacji towarzyszy swego rodzaju status quo, bowiem na poziomie wspólnoty nie są wprowadzane nowe rozwiązania czy regulacje prawne pozwalające na efektywniejszą egzekucję należnych zobowiązań podatkowych. W trudnej i złożonej sytuacji ekonomicznej jest aktualnie wiele unijnych krajów. Kryzysy gospodarcze i finansowe z 2008 i 2013 roku wygenerowały wielkie problemy w takich krajach jak Irlandia, Portugalia, Hiszpania czy Włochy. Grecja otarła się o krawędź bankructwa i aktualnie wespół z Irlandią, Portugalią i Hiszpanią jest uzależniona od pomocy zagranicznej. Te wszystkie turbulencje skorelowane wokół nie tylko wyżej wymienionych krajów UE sprawiły, że na forum europejskim m.in. zainicjowano szereg inicjatyw panelowych, merytorycznych spotkań czy dyskusji mających w swej istocie pozwolić na ustalenie przyczyn takiego stanu rzeczy. W poszukiwaniu odpowiedzi na najważniejsze, nurtujące decydentów UE pytania, tj. dlaczego doszło do takiej sytuacji oraz co było przyczyną wyżej wymienionych kryzysów, wskazano jako bardzo prawdopodobne m.in. zbyt wysokie wydatki na funkcjonowanie sektora publicznego w państwach znajdujących się na skraju dodatniego bilansu ekonomicznego,

niskie wpływy podatków z przemysłu rolniczego spowodowane recesją gospodarczą w tym sektorze a także rosnąca przestępczość podatkowa i pejoratywna tendencja wzrostu akceptacji społecznej dla uchylania się od odprowadzania należnych podatków do budżetów państwowych. Nie można kategorycznie stwierdzić, że powyżej wskazane kwestie są jedynymi, pejoratywnymi dystraktorami warunkującymi złą kondycję finansową wielu europejskich krajów. Zapewne na taki stan rzeczy składa się więcej przyczyn.

Można skonstatować, że w historii świata, wraz z pojawieniem się obowiązku podatkowego, niemalże natychmiast wystąpiły również, mniej lub bardziej udane, próby uchylania się zobowiązanych podatników od płacenia należnych państwu podatków. Pierwsze wzmianki o takich niezgodnych z obowiązującym prawem działaniach pochodzą już z epoki starożytnej Grecji i Cesarstwa Rzymskiego. Płacenie podatków należy do najmniej lubianych obowiązków społecznych, jakie na obywateli nakłada prawo obowiązujące w każdym organizmie państwowym. Oczekiwaniem państwa i stojących na jego czele władz jest optymalizacja istniejącego systemu podatkowego, której istota polega na zwiększaniu wpływów do krajowego budżetu, co stoi w swoistej sprzeczności z filozofią wielu firm i przedsiębiorstw, stawiających sobie z kolei za cel maksymalną generalizację zysków. Pomimo iż przestępstwa i wykroczenia podatkowe są od wielu lat spenalizowane w krajowych i międzynarodowych regulacjach prawnych, to jednak nieustannie podejmowane są próby – w wielu przypadkach skuteczne, m.in. wyłudzania nienależnego zwrotu podatku czy też po prostu uchylania się od poniesienia stosownych obciążeń podatkowych na rzecz skarbu państwa. W myśl teorii racjonalnego wyboru, która jest dominującym paradygmatem w mikroekonomii a odnosi się do zachowań społecznych i ekonomicznych, każdy podmiot gospodarczy dąży do maksymalizowania swoich zysków przy jednoczesnej minimalizacji kosztów. Głównym motywem działania polegającego na unikaniu obowiązku podatkowego jest rozdźwięk pomiędzy dążeniem państwa do inkasowania należnych od obywateli i podmiotów gospodarczych, prawem ustanowionych zobowiązań finansowych a indywidualnym interesem podmiotów podatkowych, których strategie działania prawie zawsze zawierają minimalizowanie obciążenia podatkowego. Przyczyn występowania deliktów podatkowych należy dopatrywać się m.in. w ekonomicznym, politycznym, prawnym, moralnym i etycznym aspekcie funkcjonowania danego kraju. Stan gospodarki i sytuacja ekonomiczna w kraju to jeden z podstawowych faktorów warunkujących przestępczość podatkową. W okresie wzrostu gospodarczego poziom deliktów podatkowych maleje, zwłaszcza spada liczba wykroczeń podatkowych i przestępstw podatkowych mniejszej wagi, natomiast w czasach stagnacji ekonomicznej lub w okresie recesji gospodarczej tego typu delikty stają się powszechniejsze. Dlatego też działania podejmowane przez państwo, a zmierzające do nieustannego wzrostu gospodarczego, są najważniejszym elementem na drodze ku zapewnieniu zrównoważonego rozwoju społe-

czeństwa, co, przy współczesnych realiach finansowej i gospodarczej globalizacji świata, nie jest łatwym zadaniem.

Rozmiar przestępczości podatkowej jest wyraźnie warunkowany również obowiązującym w danym kraju porządkiem prawnym i stabilnością przepisów podatkowych. Inflacja legislacyjna, przejawiająca się m.in. zbyt częstymi zmianami ustaw podatkowych, które implikują błędy natury interpretacyjnej, powstawanie tzw. luk w przepisach oraz zagrożenia płynące z okresu przejściowego ich stosowania, wytwarza przestrzeń do nadużyć w obszarze podatków publicznych. Nieustanne nowelizacje przepisów prawa podatkowego wprowadzają zamęt w realiach funkcjonowania podmiotów tworzących trzon potencjału gospodarczego kraju a także do małych i średnich przedsiębiorstw oraz do innych komponentów systemu podatkowego w państwie, czego efektem wtórnym jest powstawanie przestrzeni dla deliktów podatkowych.

Otoczenie i kultura stosowania oraz egzekwowania przepisów prawa, są w wielu przypadkach uzależnione od decyzji politycznych, w tym tych podejmowanych na najwyższych szczeblach. Środowiska polityczne, ekonomiczne i prawnicze w każdym kraju są w praktyce ze sobą powiązane, stanowiąc prymarny czynnik regulujący funkcjonowanie życia społecznego a nierzadko również wywierający wpływ na wzrost poziomu przestępczości gospodarczej, w tym podatkowej.

Pośród determinantów wpływających w najmniejszym stopniu na liczbę deliktów podatkowych są kwestie socjalne, wartości moralne a także pejoratywne zachowania natury etycznej, zwłaszcza te identyfikowane każdego dnia przez przeciętnych obywateli [2]. Tolerowanie przez społeczeństwo patologii polegających na uchylaniu się od płacenia podatków oraz akceptacja przez ogół obywateli deliktów podatkowych i postrzeganie tego postępowania jako immanentny element prowadzenia działalności gospodarczej, zdecydowanie wpływa na wzrost tej formy przestępczości gospodarczej. Owo pobłażanie czy wręcz akceptacja społeczna, są ściśle skorelowane z poziomem wiedzy obywateli, bowiem im niższy stan wiedzy o krajowym systemie fiskalnym i jego zadaniach tym wyższa ciemna liczba przestępstw podatkowych.

Niewątpliwie poziom omawianej formy przestępczości jest w istotny sposób kształtowany również przez mechanizmy ściągania podatków oraz instrumenty kontroli podatkowej. W krajach demokratycznych, systemy podatkowe obligują wszystkich obywateli oraz podmioty gospodarcze do publicznoprawnego, nieodpłatnego, przymusowego oraz bezzwrotnego świadczenia pieniężnego na rzecz skarbu państwa. W każdym kraju występuje wiele rodzajów podatków. Dla przykładu można wskazać, że w Polsce mamy aż dziesięć rodzajów podatków bezpośrednich i trzy rodzaje podatków pośrednich. Na przykład w podatku dochodowym od osób fizycznych, powszechnie występującym w krajach UE, obywatel sam składa oświadczenie podatkowe i oblicza wysokość podatku należnego skarbowi państwa. Z uwagi na fakt, że organy kontroli

skarbowej nie są w stanie sprawdzić wszystkich zeznań podatkowych, występuje realna możliwość zaistnienia deliktu podatkowego.

Należy sobie uświadomić, że w dzisiejszym zglobalizowanym i liberalnym ekonomicznie świecie, rozwiązania prawne i organizacyjne mające na celu eliminację przestępstw podatkowych tylko na poziomie krajowym, są z góry skazane na niepowodzenie i z całą pewnością nie odniosą oczekiwanego przez rządzących rezultatu. Z Parlamentu Europejskiego (PE) płyną opinie, że jednostronne rozwiązania dotyczące zapobiegania i zwalczania przestępczości podatkowej wdrażane przez państwa członkowskie wspólnoty, są w wielu przypadkach nieskuteczne, niewystarczające a niekiedy wręcz szkodliwe.

W wielu europejskich państwach po wdrożeniu rozwiązań i programów podatkowych rekomendowanych m.in. przez Międzynarodowy Fundusz Walutowy, Europejski Bank Centralny czy Komisję Europejską, wystąpiła sytuacja odejścia rodzimego i zagranicznego kapitału do innych krajów oferujących korzystniejsze warunki opodatkowania. Tylko na przykładzie Grecji, Komisja Europejska ujawniła przesunięcie w 2012 r. do szwajcarskich banków kapitału w wysokości 60 miliardów euro [4].

Z powyższych faktów wynika, że w efektywnej walce z przestępczością podatkową mogą być skuteczne tylko wielopłaszczyznowe, międzynarodowe działania w realiach wspólnoty koordynowane na poziomie UE. Tego rodzaju aktywność możemy zaobserwować już od jakiegoś czasu, czego przykładem są wdrażane rozwiązania inicjowane przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD), Radę Europy, Komisję Europejską oraz Parlament Europejski.

W opracowaniu przedstawiono regulacje prawne i organizacyjne przyjęte przez OECD oraz UE, które wyznaczają kierunki walki z przestępczością podatkową nie tylko na terenie Europy. Tekst jest kierowany do osób naukowo i zawodowo zajmujących się problematyką zwalczania przestępczości ze szczególnym uwzględnieniem przestępstw podatkowych, jak również do studentów kierunków: kryminologia, ekonomia, systemy bezpieczeństwa oraz prawo.

Materiał powstał w ramach realizacji dwu etapowego międzynarodowego projektu naukowo-badawczego pn. *Zwalczanie uchylania się od podatków oraz przestępczości podatkowej. Doświadczenia Republiki Słowackiej i Rzeczypospolitej Polskiej*. Działanie badawcze zrealizował zespół pracowników naukowo-dydaktycznych reprezentujący trzy ośrodki akademickie, tj. Akademię Korpusu Policji w Bratysławie, Wyższą Szkołę Policji w Szczytnie oraz Akademię im. Jana Długosza w Częstochowie[*].

[*] Obie części projektu nr 164 i 225 zostały zarejestrowane, jako działania statutowe na Akademii Korpusu Policji w Bratysławie. Raporty badawcze uzyskały pozytywne recenzje uznanych ekspertów z zakresu omawianej problematyki, a ich publiczna obrona odbyła się przed komisją powołaną przez Rektora Akademii Korpusu Policji w Bratysławie w dniu 8 listopada 2016 r.

Dokumenty strategiczne, rozwiązania prawne oraz organizacyjne autorstwa OECD w zakresie zapobiegania i zwalczania przestępczości podatkowej

Na poziomie międzynarodowym kwestia przestępczości podatkowej jest traktowana niezwykle poważnie, czego dowodem są rozwiązania prawne przyjęte przez wiele instytucji o profilu ekonomicznym i organizacji unijnych. Wymienić tutaj należy przede wszystkim Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD), która działając na czterech kontynentach skupia 35 wysoko rozwiniętych i demokratycznych państw. OECD w lipcu 2013 r. przygotowała Plan walki z unikaniem opodatkowania i przenoszeniem zysków do rajów podatkowych (ang. Action Plan on Base Erosion and Profit Shifting, dalej: BEPS) [5]. Jedną z głównych przyczyn przyjęcia BEPS był fakt, że systemy podatkowe i legislatywa państw członkowskich OECD nie nadążały za zmianami inspirowanymi, m.in. błyskawicznie postępującą globalizacją oraz rozwojem handlu elektronicznego (e-handel, ang. e-commerce). Zmiany te umożliwiły powstanie luk w prawie, w tym w przepisach i regulacjach podatkowych. Te mankamenty prawa podatkowego bardzo szybko zostały wykorzystane przez międzynarodowe korporacje, które bezwzględnie wykorzystały nadarzającą się okazję do wyraźnego zaniżenia kwot odprowadzanych podatków. Współczesny, międzynarodowy system podatkowy wyklucza możliwość podwójnego opodatkowania, jednocześnie wytwarzając firmom przestrzeń do zaniżania lub w ogóle niepłacenia podatków

Założenia BEPS mają na celu udaremnianie nieuprawnionego zaniżania zobowiązań podatkowych, poprzez podjęcie działań polegających na zapobieganiu agresywnemu planowaniu podatkowemu, przeciwdziałanie sztucznym transferom zysku oraz podwójnemu nieopodatkowaniu. BEPS oferuje narzędzia prawne i rozwiązania organizacyjne, które umożliwią państwowym organom skarbowym skuteczniejsze opodatkowanie zysków firm prowadzących działalność na terenie danego kraju, a które to firmy bardzo często wykorzystują swoje spółki córki zlokalizowane w tzw. rajach podatkowych do transferów wygenerowanego zysku i opodatkowania zgodnie z regulacjami prawnymi obowiązującymi w tych, częstokroć bardzo egzotycznych krajach.

Systemy cen transferowych oraz umowy bilateralne pozwalają dzisiaj firmom przelewać wygenerowany zysk, z kraju, w którym prowadzą swoją działalność wytwórczą czy handlową, poprzez np. przeniesienie własności niematerialnych praw majątkowych (np. patentów i praw własności intelektualnej) lub transfer ryzyka i kapitału na rzecz podmiotów zagranicznych. Przykładem takiego przeniesienia ryzyka mogą być operacje hedgingu, factoring eksportowy, odpowiednia forma organizacyjno-prawna firmy lub ubezpieczenia eksportowe, transportowe, majątkowe itd. BEPS swoimi rozwiązaniami stwarza wa-

runki dla wymuszenia przez organy skarbowe od podmiotów gospodarczych, postępowania o większej transparentności zwłaszcza w zakresie prowadzonej polityki podatkowej. Firmy będą musiały ujawnić swoje praktyki w zakresie planowania podatkowego i cen transferowych, ze szczegółowym podziałem na kraje w których te podmioty posiadają swoje placówki, dzięki czemu rządy będą mogły lepiej kontrolować działalność tych firm, mechanizm generowania przez nie zysku, co ułatwi określenie należnych państwu podatków.

Kolejne wynikające z BEPS możliwości mają na zadanie umożliwić efektywniejsze opodatkowanie handlu elektronicznego. Handel elektroniczny to specyficzny rodzaj handlu obejmujący zarówno zakup, jak i sprzedaż lub wynajem towarów oraz usług, w którym strony transakcji wykorzystują środki i urządzenia elektroniczne (telefon stacjonarny i komórkowy, faks, Internet, telewizję) w celu przeprowadzenia transakcji handlowej. Od ponad 10 lat najbardziej popularną metodą handlu elektronicznego jest handel internetowy a najpowszechniejszą formą elektronicznej sprzedaży czy zakupu są sklepy internetowe. Ta forma handlu umożliwia swobodne zawieranie międzynarodowych transakcji, które nie są objęte systemem podatkowym żadnego kraju a firmom pozwala generować nieopodatkowane zyski. Do najczęściej występujących form niezgodnego z prawem działania firm internetowych, w świetle wyników postępowań kontrolnych prowadzonych przez organy skarbowe państw UE, należy zaliczyć: prowadzenie niezgłoszonej do opodatkowania działalności w zakresie handlu internetowego; niewykazywanie, w dokumentacji podatkowej prowadzonej przez zarejestrowane podmioty, całości lub części sprzedaży towarów na portalach aukcyjnych; ukrywanie rzeczywistej wysokości obrotu, np. poprzez jego podział na sztucznie tworzone podmioty np. sprzedaż z wykorzystaniem kilku nicków lub sprzedaż przez podstawione osoby; nieopodatkowanie podatkiem od towarów i usług dostawy towarów (usług pocztowych lub kurierskich); wykorzystywanie rachunków bankowych należących do członków rodziny lub znajomych do pobierania należności za sprzedane towary; wystawianie faktur i innych dokumentów sprzedaży przez podmioty nieuprawnione lub nieistniejące.

Plan BEPS przewiduje podjęcie piętnastu określonych działań, które mają pomóc rządom w walce z przestępczością podatkową. Zakładano, że zaproponowane rozwiązania zostaną zaimplementowane do porządków prawnych państw OECD oraz ich wewnętrznej doktryny skarbowej w przeciągu maksymalnie dwóch lat. Zaznaczono przy tym, że na szybkość wdrożenia owych regulacji będzie miała znaczący wpływ kooperacja władz skarbowych poszczególnych krajów, które powinny ściślej ze sobą współpracować i poszukiwać obustronnie akceptowanych kompromisów.

Do działań wymierzonych przeciwko przestępczości podatkowej, które zawarto w BEPS zaliczono:

- rozwiązanie problemów podatkowych skorelowanych z handlem elektronicznym;

- neutralizację skutków podatkowych generowanych za pomocą fiskalnych, prawnych i systemowych instrumentów hybrydowych;
- wzmocnienie rozwiązań odnoszących się do tzw. zagranicznych spółek kontrolowanych (*Controlled Foreign Corporation)*;
- ograniczenie zmniejszania podstawy opodatkowania poprzez koszty odsetek i inne koszty finansowe;
- skuteczniejsze piętnowanie szkodliwych praktyk podatkowych oraz efektywniejsze wyeksponowanie ich istoty i odpowiedzialności karnej za tego typu działanie;
- ograniczenie nadużywania umów o unikaniu podwójnego opodatkowania;
- ograniczenie sztucznego wyizolowywania z obowiązku podatkowego stałych zakładów produkcyjnych;
- szacowanie cen transferowych w taki sposób, aby były one zgodne z realną wartością wytworów o niematerialnym charakterze;
- określanie cen transferowych w taki sposób, aby były one zgodne z prawdziwym poziomem szacowanego ryzyka i realną wartością kapitału;
- szacowanie cen transferowych w taki sposób, aby umożliwiały prognozowanie wystąpienia tzw. innych transakcji wysokiego ryzyka;
- wprowadzenie metod gromadzenia i analizowania informacji o szkodliwym obniżaniu podstawy opodatkowania oraz wdrożenie rozwiązań zapobiegającym takim praktykom;
- zmuszanie podmiotów podatkowych do ujawniania swoich koncepcji agresywnego planowania podatkowego;
- żądanie wydania i kontrola dokumentacji dotyczącej cen transferowych;
- stworzenie bardziej efektywnego mechanizmu rozwiązywania sporów;
- opracowanie multilateralnego instrumentu zwalczania przestępczości podatkowej.

Rozwiązania w zakresie zwalczania przestępczości podatkowej przyjęte przez Unię Europejską

W ostatnich latach Unia Europejska przyjęła wiele rozwiązań i wdrożyła nowe narzędzia służące do zwalczania deliktów podatkowych. Jedną z takich inicjatyw jest dokument UE o strategicznym charakterze pn. *Plan działania zakładający poprawę skuteczności walki z oszustwami podatkowymi i uchylaniem się od opodatkowania* [7]. Dokument, który zawiera opis 34 praktycznych działań, przygotowała i przyjęła Komisja Europejska w grudniu 2012 r. Komisja w tym planie działania zestawiła podjęte już przez siebie inicjatywy a także nowe pomysły, dla realizacji których potrzebne będzie więcej czasu. Przy szeregowaniu inicjatyw decydenci Komisji mieli świadomość, że nie należy nad-

miernie obciążać państw członkowskich oraz że koniecznym będzie uwzględnienie możliwości poszczególnych krajów w zakresie podjęcia niezbędnych działań. Wszystkie działania zaproponowane przez Komisję w przytoczonym dokumencie były zgodne i spójne z ramami finansowymi na lata 2014–2020.

Plan Komisji Europejskiej wpisuje się w cel strategiczny przyjęty przez Brukselę a dotyczący poprawy do 2020 r. skuteczności poboru podatków w państwach członkowskich wspólnoty o połowę. W Planie ujęto stanowisko państw członkowskich UE, które zdecydowanie opowiedziały się za tym, by najwyższy priorytet nadać już realizowanym działaniom oraz pełnemu wdrożeniu i stosowaniu nowo przyjętych przepisów w sprawie współpracy administracyjnej i walki z oszustwami podatkowymi. Ponadto państwa członkowskie podkreśliły konieczność szybkiego przyjęcia wniosków przedłożonych Radzie oraz zwrócenia szczególnej uwagi na walkę z oszustwami związanymi z podatkiem VAT i uchylaniem się od opodatkowania. Praktyczne rozwiązania zawarte w omawianej regulacji mają za zadanie przynieść konkretne rezultaty w postaci uszczelnienia krajowych systemów podatkowych, czego efektem będą dodatkowe wpływy budżetowe w wymiarze kilkuset miliardów euro rocznie. Proponowane działania mają również wytworzyć podwaliny do stworzenia w niedalekiej przyszłości kompleksowej strategii przeciw uchylaniu się od opodatkowania w UE, której konstrukcja zostanie oparta na solidnych regulacjach prawnych.

Propozycje zawarte w Planie KE mają różny charakter i poruszają wiele obszarów, a ich istotę można sprowadzić do m.in.:

- współpracy administracyjnej;
- wymiany informacji;
- wypracowania jednolitego wzoru numeru identyfikacji podatkowej;
- planowania strategicznego i optymalizacji podatkowej;
- ujednolicania opodatkowania PKB;
- dyscypliny podatkowej;
- nowych obszarów generujących możliwy do opodatkowania przychód.

Do współpracy administracyjnej zaliczono kwestię nowych ram kooperacji w tym zakresie. Ramy stanowią zbiór nowych instrumentów ustawodawczych torujących ścieżkę dla rozwijania nowych narzędzi i instrumentów przez Komisję Europejską i państwa członkowskie wspólnoty. Pośród mankamentów wskazano, że państwa członkowskie nie stosują jeszcze nowych rozwiązań w skuteczny i kompleksowy sposób. Zadaniem państw wspólnoty jest wdrożenie oraz stosowanie tych instrumentów, przede wszystkim poprzez włączenie się w sprawniejszą wymianę informacji.

Ważnym krokiem w zakresie zacieśnienia współpracy administracyjnej zmierzającej do ograniczenia przestępczości podatkowej w UE było zawarcie umowy w sprawie opodatkowania dochodów z oszczędności lokowanych w bankach Szwajcarii, Andory, Monako, Liechtensteinu i San Marino. Komisja Euro-

pejska otrzymała pełne plenipotencje do negocjacji z tymi sąsiadującymi krajami. Ponadto do działań wymierzonych przeciwko deliktom podatkowym należy zaliczyć zintensyfikowanie współpracy instytucji skarbowych państw unijnych z agencjami UE a także z innymi organami ścigania, zwłaszcza zajmującymi się zwalczaniem przestępczości zorganizowanej, w tym prania brudnych pieniędzy oraz instytucjami wymiaru sprawiedliwości. Właściwa współpraca pomiędzy agencjami jest podstawą skutecznej walki z przestępczością podatkową a także z innymi deliktami, współwystępującymi przy tej formie czynów zabronionych. W zakresie wsparcia procesu przepływu informacji pomiędzy krajowymi i unijnymi agencjami, znaczącą rolę może odgrywać Europol, zwłaszcza w kontekście działań operacyjnych i analitycznych skorelowanych wokół zorganizowanych, międzynarodowych grup przestępczych. Europejski Urząd Policji (Europol), wspiera organy ścigania krajów członkowskich w zwalczaniu przestępczości, dotyczącej co najmniej dwóch państw członkowskich UE.

Komisja Europejska zgodnie z zaleceniami Grupy Specjalnej ds. Przeciwdziałania Praniu Pieniędzy (FATF) rozważa wyeksponowanie deliktów podatkowych jako przestępstw źródłowych dla prania brudnych pieniędzy. Współpraca międzynarodowa powinna być dodatkowo ułatwiona poprzez ujednolicenie na poziomie UE definicji przestępstwa prania brudnych pieniędzy, w tym również w zakresie odpowiedzialności karnej i sankcji [6]. Ponadto skutecznym rozwiązaniem będzie wdrożenie procedur upraszczających audyty podatkowe, które realizują przedstawiciele organów kontroli skarbowej, a także powołanie międzynarodowych zespołów zadaniowych przy inicjatywach kontrolnych podejmowanych wobec korporacji i przedsiębiorstw funkcjonujących na terenie wielu krajów. Komisja Europejska proponuje realizować przyszłą międzynarodową współpracę w zakresie zwalczania przestępczości podatkowej z wykorzystaniem jednego instrumentu. Będzie to niewątpliwie efektywniejsze działanie, usprawniające zarówno część analityczną, jak i weryfikacyjną prowadzonych postępowań.

Aktualnie w ramach współpracy na poziomie unijnym wykorzystywane są aż cztery różne – czasem skrajnie od siebie odbiegające schematem postępowania, mechanizmy audytu. W obszarze przepływu informacji Komisja Europejska przyjęła rozporządzenie wykonawcze, w którym zawarto standardowe formularze mające usprawnić proces wymiany danych. Formularze umieszczono w edytowalnej wersji na stronie Komisji, a ich treść opracowano we wszystkich językach państw członkowskich UE. Również to rozwiązanie ma wspierać proces automatycznej wymiany informacji o podatkowej proweniencji.

Komisja Europejska podejmuje inicjatywy zmierzające do zacieśnienia współpracy z OECD. Jednym z pomysłów jest wdrożenie wyżej wskazanych formularzy do doktryn działania organów skarbowych państw z poza wspólnoty. Na razie formularze umieszczone na stronie Komisji odnoszą się tylko do obszaru podatków bezpośrednich, ale rozważa się także wprowadzenie druków

zawierających zapytania podatkowe o zdecydowanie szerszym spektrum. Już teraz większość druków z zapytaniami podatkowymi została kilkakrotnie zmodyfikowana lub poszerzona o dodatkowe informacje, np. dotyczące przychodów pochodzących z tantiem, z produktów ubezpieczeniowych – zwłaszcza polis na życie oraz z ubezpieczeń majątku trwałego. Dążąc do ujednolicenia stosowanych rozwiązań, Komisja Europejska podejmuje działania polegające na rozbudowie aplikacji wchodzących w skład centralnego systemu informatycznego, którego zasadniczą rolą będzie oferowanie błyskawicznej wymiany informacji podatkowych. Bez wątpienia wtórnym, pozytywnym aspektem tego działania, będzie znaczące obniżenie kosztów ponoszonych w związku z dotychczasową, międzynarodową walką z oszustwami podatkowymi. W daleko idących rozważaniach, podejmowane są nawet dyskusje o możliwości udostępniania instytucjom europejskim zewnętrznego dostępu do krajowych, instytucjonalnych baz danych.

Z efektywną wymianą informacji ściśle jest skorelowana potrzeba sprawnego przekazywania numeru identyfikującego podmiot podatkowy, który w polskich realiach przyjmuje postać NIP. Krajowe numery identyfikacji podatkowej są oparte o wewnętrzne regulacje obowiązujące w danych państwach. Przepisy te są znacząco różne i nastręczają sporych problemów w procedurze rejestracji procesowej deliktu skarbowego na terenie innego kraju. Jest to również spore utrudnienie przy przekazywaniu materiałów do dalszego prowadzenia innym podmiotom ustawowo powołanym do zapobiegania i zwalczania deliktów podatkowych. Zdaniem ekspertów z KE, stworzenie jednolitego w całej Unii numeru identyfikującego podatników, to najlepsze z dostępnych rozwiązań. Ułatwi ono sprawniejszą rejestrację i kontrolę wszystkich podmiotów zobowiązanych do ponoszenia obowiązku podatkowego, które uczestniczą w międzynarodowych transakcjach finansowych. Czy to będzie jednolity, nowy numer identyfikujący podatnika, czy też do krajowego numeru NIP dodany zostanie identyfikator UE, pozostaje kwestią przyszłości.

Pośród kolejnych inicjatyw proponowanych na forum europejskim na rzecz zwalczania przestępczości podatkowej znajduje się zintegrowanie dostępnych w UE informatycznych baz danych oraz systemów rejestracji i identyfikacji podatników. Pierwszym, już postawionym krokiem w tym zakresie, jest aplikacja krajowych numerów identyfikacji podatkowej na portalu EUROPA. Portal ten zawiera nie tylko informacje o konstrukcji numerów identyfikacji podatkowej w poszczególnych krajach Unii, ale również prezentuje oficjalne wzory dokumentów, w których zawarto NIP. Dzięki temu zagraniczni kooperanci lub organy kontroli, mają możliwość w prosty i szybki sposób ustalić numer identyfikujący zagranicznego podatnika.

Rozwiązania dotyczące planowania oraz optymalizacji podatkowej, to kolejne elementy zawarte w przytaczanym powyżej Planie działania KE, stworzonym na potrzeby zwalczania deliktów skarbowych. Te propozycje mają za-

równo formę wskazówek, opisują tzw. dobre praktyki w postępowaniach podatkowych, jak również są otwartym forum dyskusyjnym na którym wyrażane są opinie o państwach posiadających „uproszczony", minimalnie obciążający system podatkowy. Kraje te są określane tzw. rajami podatkowymi. W tym miejscu należy wyraźnie zaznaczyć, że państwa członkowskie UE dotychczas nie zajęły żadnego wspólnego stanowiska w sprawie jednoznacznego wskazania państw określonych mianem wyżej wymienionych rajów podatkowych. Do stworzenia m.in. wspólnej definicji rajów podatkowych wzywa również Parlament Europejski, którego reprezentanci proponują, aby w tym celu wykorzystać normy OECD dotyczące transparentności i wymiany informacji a także zasady i kryteria kodeksu dobrych zachowań w biznesie. Eksperci PE radzą, aby system prawno-podatkowy sytuował dane państwo w gronie rajów podatkowych, jeżeli spełnionych zostanie kilka warunków, tj.:

- przepisy oferują ulgi tylko rezydentom podatkowym z innych krajów lub w związku z transakcjami zawartymi z takimi zagranicznymi „podatnikami";
- ulgi i udogodnienia podatkowe są wyizolowane względem rynku krajowego, tak aby nie oddziaływały na podstawy podatkowe danego państwa;
- ulgi są oferowane podmiotom, które nie wykonują żadnej realnej działalności gospodarczej na terenie raju podatkowego. Podmioty te nie są również obecne zarówno w obszarze statystycznym jak legislacyjno-rejestracyjnym danego kraju;
- reguły dotyczące określania poziomu zysku do opodatkowania dla podmiotów z innych krajów, znacząco odbiegają od międzynarodowych zasad, obowiązujących w tym zakresie standardów a zwłaszcza reguł, stanowiących podstawę regulacji przyjętych przez OECD;
- stosowane rozwiązania podatkowe nie są transparentne a obowiązującym regulacjom prawnym nie towarzyszy jawność procedowania na etapie administracyjnym;
- prawo zobowiązuje podmiot do odprowadzania minimalnego podatku bez względu na wielkość wygenerowanych zysków;
- przepisy obowiązującego prawa zawierają zapisy zabraniające wymiany informacji na potrzeby postępowań skarbowych. To swoiste embargo informacyjne jest rozciągnięte również na płaszczyźnie współpracy międzynarodowej. Stanowi to bezpośrednie naruszenie zapisów artykuł 26 Umowy Wzorcowej OECD o podatkach należnych z wypracowanego zysku i pozyskanego kapitału;
- przepisy prawa stwarzają nietransparentne regulacje i przyczyniają się do powstawania utajnionych struktur administracji podatkowej, których rolą jest prowadzenie m.in. obsługi skarbowej międzynarodowych koncernów i podmiotów zagranicznych.

  Parlament Europejski w swojej Dyrektywie z maja 2013 r. zobowiązał

Komisję Europejską, aby do 31 grudnia 2014 r. przygotowała do publicznej wiadomości europejską czarną listę rajów podatkowych. W związku z tym wezwano kraje członkowskie UE i instytucje europejskie do przyjęcia następujących rozwiązań:

- wstrzymania realizacji lub rozwiązania obowiązujących porozumień o podwójnym opodatkowaniu z tymi systemami skarbowymi, które znajdują się na czarnej liście rajów podatkowych. Jednocześnie UE zachęca do inicjowania umów o współpracy podatkowej z krajami, które przestały figurować na liście;
- wykluczenie z procedury zamówień publicznych ogłaszanych przez UE na towary i usługi, podmiotów i instytucji, które mają swoją siedzibę w rajach podatkowych lub odrzuciły zapytanie dotyczące realizowanej polityki podatkowej;
- wycofanie się z udzielania pomocy państwowej oraz wsparcia rzeczowego, w tym koordynowanego na poziomie UE dla instytucji i firm, które prowadzą działalność biznesową lub współpracują z podmiotami wpisanymi na czarną listę rajów podatkowych;
- przeanalizowanie obowiązujących regulacji dotyczących audytu podatkowego, które obowiązują w państwach unijnych, w celu wykorzystania zapisów tych rozwiązań do przeprowadzenia działań kontrolno-skarbowych w międzynarodowych korporacjach, koncernach czy holdingach, realizujących swoją politykę podatkową w rajach podatkowych;
- zakazać doradcom oraz instytucjom finansowym działającym na terenie UE, zakładania czy posiadania spółek córek, placówek zamiejscowych oraz różnych form kooperacji w rajach podatkowych. Rozważyć cofnięcie licencji na prowadzenie działalności finansowej w UE podmiotom, które kontynuują swoją działalność na terenie krajów wpisanych na czarną listę;
- wprowadzenie dodatkowych opłat za wszystkie transakcje przeprowadzane na terenie Unii z udziałem podmiotów realizujących swoją politykę podatkową w krajach z czarnej listy;
- zlikwidowanie ulg podatkowych dla osób fizycznych, które są zarejestrowane jako podatnicy w rajach podatkowych;
- poszukiwania nowych możliwości do wykluczenia z życia gospodarczego UE, podmiotów realizujących swoją politykę podatkową w krajach z czarnej listy;
- wprowadzenie obostrzeń celnych dla podmiotów prowadzących działalność gospodarczą z instytucjami zarejestrowanymi w rajach podatkowych lub funkcjonujących z systemami podatkowymi nie współpracującymi z UE;
- wzmocnienie dialogu między KE a Europejskim Bankiem Inwestycyjnym, aby zabezpieczyć, ochronić realizację projektów unijnych przed wykonawstwem przez podmioty funkcjonujące w realiach rajów podatkowych.

W realiach UE pojawiają się również opinie, że działania ograniczające funkcjonowanie rajów podatkowych we współczesnej dobie nie są już aktualne a quasi ustawowe możliwości uchylania się od ponoszenia należnych podatków stosują już niektóre państwa członkowskie wspólnoty.

Komisja Europejska widzi również konieczność rozwiązywania problemów skorelowanych wokół tzw. agresywnego planowania podatkowego. Stanowisko Komisji zawiera konkluzję, że ciężar obciążenia podatkowego poszczególnych państw członkowskich UE powinien być adekwatny do aktualnych możliwości i stanu gospodarki danego kraju.

Niektórzy podatnicy wykorzystują sztuczne legislacyjne mechanizmy, dzięki zastosowaniu których podstawowy przychód przeznaczony do opodatkowania jest przesuwany do systemu prawno-podatkowego w innym kraju UE. Podatnicy korzystają z wielu sprzecznych w swej treści przepisów, które obowiązują w różnych unijnych krajach, licząc na uniknięcie – przynajmniej częściowo, należnego opodatkowania lub kalkulując przyjęcie niższych kar pieniężnych. Stawki dzienne grzywny, w oparciu o które naliczane są kary finansowe za delikty skarbowe, znacząco różnią się w państwach wspólnoty. Przykładem takiego agresywnego planowania podatkowego są transfery z wykorzystaniem tzw. skrzynek depozytowych. Np. dzięki temu mechanizmowi przelewania pieniędzy do Holandii lub przez ten kraj, rocznie generuje on kwotę ośmiu miliardów euro [6].

W obszarze podatków od towarów i usług, Komisja Europejska przyjęła cały szereg rozwiązań i instrumentów w celu wyeliminowania oszustw podatkowych. Należy tutaj wskazać przede wszystkim:

- działanie pn.: Mechanizm szybkiego wsparcia przeciw oszustwom w obszarze podatków od towaru i usług;
- możliwość opcjonalnego przeniesienia obowiązku podatkowego w związku z obrotem określonymi towarami i usługami o wysokim ryzyku wystąpienia oszustwa podatkowego;
- utworzenie sieci Eurofisc, która ma na celu wymianę ukierunkowanych informacji między państwami wspólnoty, ułatwiających wielostronną współpracę w zakresie zwalczania oszustw podatkowych od towarów i usług. Mechanizm Eurofisc monitoruje podatników z grupy tzw. wysokiego ryzyka, którzy dokonują transakcji wewnątrzunijnych zwłaszcza w zakresie dostaw bądź świadczenia usług, których odbiorcą są – z wysokim prawdopodobieństwem, znikający podatnicy bądź inni podatnicy uczestniczący w oszustwie karuzelowym lub oszustwie typu „znikający podatnik" w innych państwach UE.

Wszystkie zaproponowane rozwiązania są sukcesywnie wprowadzane do bieżących działań instytucji i agend krajowych oraz unijnych, przy czym występują określone problemy wynikające zarówno ze zróżnicowania systemów

prawnych i administracyjnych obowiązujących w krajach wspólnoty. Ponadto współczesne wewnętrzne systemy krajów wspólnoty dotyczące podatków od towarów i usług są trudne do zarządzania a także stanowią podstawowe pole do popełniania deliktów podatkowych.

W celu poprawy zarządzania obszarem podatków od towarów i usług na poziomie UE, Komisja Europejska utworzyła forum dyskusyjne Unii Europejskiej w zakresie podatków VAT. Na tej ogólnie dostępnej platformie informatycznej, przedstawiciele dużych, średnich i małych przedsiębiorstw mogą wymieniać się opiniami, komentarzami czy wiadomościami dotyczącymi praktycznych, międzynarodowych aspektów skorelowanych wokół podatków od towarów i usług. Dzięki uruchomieniu tego rodzaju forum, KE liczy na poprawę poziomu zarządzania podatkami w UE, co będzie się automatycznie przekładało na obniżenie kosztów związanych z obsługą unijnego sektora podatkowego oraz zwiększeniem przychodów do budżetów państw członkowskich wspólnoty. Komisja Europejska we wskazanym powyżej dokumencie pn. *Plan działania zakładający poprawę skuteczności walki z oszustwami podatkowymi i uchylaniem się od opodatkowania*, wezwała państwa członkowskie wspólnoty do czynnego udziału w dyskusjach na forum. Propozycje płynące z KE dotyczą również rozszerzenia katalogu informacji wykorzystywanego przez sieć Eurofisc i to nie tylko w zakresie podatków bezpośrednich, ale także w odniesieniu do nowych trendów oszustw w podatkach pośrednich i agresywnego planowania podatkowego.

W *Planie działania…* wyeksponowano również rozwiązania dotyczące kwestii dyscypliny podatkowej. Komisja proponuje, aby w każdym państwie członkowskim wspólnoty utworzony został krajowy punkt kontaktowy, udzielający wszystkim zainteresowanym pełnych informacji o regulacjach podatkowych w państwach UE. Dzięki temu krajowe podmioty podatkowe oraz rezydenci z innych państw, mieliby ułatwione zadanie przy inicjowaniu międzynarodowej współpracy, szybciej i szerzej identyfikowano by przeszkody i uchybienia podatkowe [1]. Ponadto Komisja Europejska chce zmodyfikować i usprawnić istniejący już portal internetowy pn. Tax on Europa, aby ułatwić swobodny dostęp do wszystkich bieżących i wiarygodnych informacji dotyczących podatków oraz handlu międzynarodowego. Portal ten ma zostać przygotowany na wzór Europejskiego portalu e-sprawiedliwość. Krótko charakteryzując przytoczony jako przykład portal E-sprawiedliwość, należy wskazać, że to uniwersalny elektroniczny punkt kontaktowy w dziedzinie sprawiedliwości, który będąc dostępny w 23 językach, oferuje użytkownikom informacje na temat systemów sądowniczych w UE. Projekt dotyczący modyfikacji portalu Tax on Europe będzie realizowany etapowo, przy czym najważniejszą i w pierwszej kolejności realizowaną kwestią będzie jego aktualizacja/modyfikacja o obszar podatku od towarów i usług. Informacje zawarte na skonfigurowanej witrynie dotyczącej VAT, będą obejmowały m.in. zasady fakturowania transakcji zawie-

ranych we wszystkich krajach UE oraz informacje dotyczące sankcji karnych, w tym wysokość i sposoby naliczania grzywien, za przestępstwa podatkowe. Kolejne działania będą dotyczyć importowania danych odnoszących się do dalszych rodzajów podatków, zwłaszcza podatków bezpośrednich. Dyscyplinę podatkową KE planuje również wzmocnić poprzez ujednolicenie definicji i sankcji odnoszących się do niektórych przestępstw podatkowych oraz unifikację kar i grzywien administracyjnych obejmującą wszystkie rodzaje deliktów skarbowych. Ambicją ekspertów z zakresu prawa podatkowego pracujących dla KE, jest również wypracowanie wspólnej dla krajów unijnych metodyki nauczania i wytycznych, które będą przydatne w poprawie poziomu działań o edukacyjnym charakterze.

Komisja Europejska ujęła w *Planie działania zakładającym poprawę skuteczności walki z oszustwami podatkowymi i uchylaniem się od opodatkowania*, stworzenie tzw. Europejskiego kodeksu podatnika, w którym zostaną zawarte najlepsze praktyki dotyczące poprawy współpracy i zaufania między organami podatkowymi a podatnikami. Ponadto Kodeks ma zapewnić większą przejrzystość w zakresie praw i obowiązków podatników oraz promować doradczą i wspierającą merytorycznie rolę organów skarbowych.

Poprawa relacji podatników i organów skarbowych, zwiększenie przejrzystości obowiązujących reguł i przepisów podatkowych, minimalizowanie ryzyka wystąpienia błędów, które mogłyby mieć poważne konsekwencje dla podatników, wspieranie przestrzegania przepisów podatkowych oraz pomoc organom administracji państwowej krajów UE w stosowaniu Kodeksu podatnika, to rozwiązania, które, zdaniem Komisji Europejskiej, przyczynią się do zwiększenia efektywności poboru należnych podatków [6].

Zakończenie

Powiększanie się luk podatkowych, które ma miejsce w ostatnich latach w budżetach państw UE, ujawnia poważne trudności krajowych administracji skarbowych w zwalczaniu z wykorzystaniem dostępnych obecnie środków, tego niezwykle poważnego problemu. Zachwianie budżetu wspólnoty będzie w praktyce skutkowało wyhamowaniem zainicjowanych wiele lat temu procesów integracyjnych.

Wobec tej sytuacji należy podjąć natychmiastowe wielopłaszczyznowe działania, które umożliwią uszczelnienie dotychczas wykorzystywanych systemów podatkowych w państwach unijnych a jednocześnie pozwolą na kontynuację procesu ujednolicania regulacji podatkowych w Europie. Omówione w niniejszym opracowaniu koncepcje wywodzące się z proponowanych przez OECD rozwiązań oraz regulacje i pomysły KE, mają na celu pomóc w efektywnym zapobieganiu i zwalczaniu przestępczości podatkowej w całej UE.

Literatura

[1] Dworzecki, J., Stieranka, J., *Wybrane możliwości identyfikacji (detekcji) deliktów skarbowych w realiach Republiki Słowackiej*, „Zeszyty Naukowe", wyd. Wyższa Szkoła Finansów i Prawa, Bielsko-Biała 2015, nr 1, s.160-184.
[2] Stieranka, J., Dworzecki, J., *Predchádzanie, zamedzovanie a odhaľovanie daňových únikov a daňovej trestnej činnosti v Poľsku a na Slovensku*, Kraków 2016, wyd. European Association for Security.
[3] http://europa.eu/rapid/press-release [data dostępu: 10.07.2016].
[4] http://www.europarl.europa.eu/sides [data dostępu: 26.07.2016].
[5] http://www.oecd.org/newsroom/closing-tax-gaps-oecd-launches-action-plan-on-base-erosion-and-profit-shifting.htm [data dostępu: 26.07.2016].
[6] http://ec.europa.eu/taxation_customs/resources/documents/taxation/tax_fraud_evasion [data dostępu: 26.07.2016].
[7] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego i Rady, Plan działania zakładający poprawę skuteczności walki z oszustwami podatkowymi i uchylaniem się od opodatkowania, Bruksela, dnia 6.12.2012 COM(2012) 722 final, 18 stron.
[8] Raporty badawcze z projektów nr 164 i 225 dotyczących realizacji dwu etapowego międzynarodowego projektu naukowo-badawczego pn. *Zwalczanie uchylania się od podatków oraz przestępczości podatkowej. Doświadczenia Republiki Słowackiej i Rzeczypospolitej Polskiej*.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 147–162

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.12

Alina Gil, Krzysztof Senderecki
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: a.gil@ajd.czest.pl

MECHANIZMY ZABEZPIECZANIA TRANSAKCJI ELEKTRONICZNYCH

Streszczenie. Transakcje elektroniczne, bankowość elektroniczna – to terminy, które na stałe zadomowiły się w naszym słownictwie. Bankowość elektroniczna jest formą kontaktu klienta z bankiem, pozwalającą na zdalną realizację usług bankowych za pomocą kanałów dystrybucji wykorzystujących technologie informacyjne, niewymagającą osobistego kontaktu i umożliwiającą sprawne zarządzanie finansami.
Zasadniczym czynnikiem rozwoju bankowości elektronicznej jest użyteczność i popularność wykorzystania internetowego kanału dystrybucji dóbr i usług.
Istotną barierą rozwoju bankowości elektronicznej jest zapewnienie bezpieczeństwa. Pomimo stosowania przez banki wielu metod zabezpieczeń danych klientów, a także przebiegu transakcji, nadal wiele osób powstrzymuje się od stosowania np. kart płatniczych, wykonywania przelewów czy płatności drogą elektroniczną, gdyż nie mają dość zaufania do tej formy.
Celem pracy jest analiza mechanizmów zabezpieczenia transakcji elektronicznych stosowanych przez banki jak również ukazanie środków kontroli dostępu do kont bankowych poszczególnych klientów. Przeprowadzono ponadto analizę raportów dotyczących bezpieczeństwa bankowości elektronicznej oraz systemów zabezpieczeń stosowanych przez banki.
Słowa kluczowe: bankowość elektroniczna, transakcje elektroniczne, uwierzytelnianie, autoryzacja, mechanizmy zabezpieczeń.

MECHANISMS FOR SECURING ELECTRONIC TRANSACTIONS

Abstract. Electronic transactions, e-banking - are terms, which permanently exists nowadays in our vocabulary. E-banking is a form of customer contact with the bank,

allows remote execution of banking services through distribution channels using information technology, does not require personal contact and enables efficient financial management.
The main factor in the development of e-banking is the usefulness and popularity of the use of the Internet distribution channel of goods and services.
A significant barrier to the development of electronic banking is to ensure safety. Despite the use by banks of many methods of security of customer data, as well as the course of the transaction, there are still many people which refrain from using Credit cards, making transfers and payments electronically, because they do not have enough confidence to this form.
The aim of the study is to analyze the mechanisms for securing electronic transactions used by banks as well as to present measures to control access to the bank accounts of individual customers. Moreover, the reports on the security of e-banking and security systems used by banks were analysed.
Keywords: e-banking, electronic transactions, authentication, authorization, security mechanisms.

Wprowadzenie

Podstawowym czynnikiem warunkującym rozwój usług bankowości elektronicznej są zagadnienia bezpieczeństwa transakcji elektronicznych.

Zapewnienie bezpieczeństwa nie jest działaniem jednorazowym, polegającym wyłącznie na wdrożeniu zabezpieczeń, ale na ciągłym, systematycznym nadzorze i przystosowywaniu do zmieniających się warunków otoczenia. Bezpieczeństwo należy rozpatrywać w aspekcie organizacyjnym, technicznym oraz prawnym. W poniższym artykule przedstawione zostaną zagadnienia związane głównie z aspektem organizacyjnym i technicznym. Rozwój technologii teleinformatycznych, coraz łatwiejszy dostęp do informacji oraz przetwarzania danych powoduje zwiększenie ryzyka naruszenia bezpieczeństwa procesów gromadzenia i wykorzystywania danych.

Bezpieczne świadczenie internetowych usług bankowych wymusza tworzenie systemów bezpieczeństwa związanych z identyfikacją klienta bankowego i autoryzacją składanych przez niego dyspozycji. Podstawowymi formami ochrony informacji w tych systemach są: szyfrowanie danych, system haseł, protokoły i algorytmy kryptograficzne oraz uwierzytelnianie użytkowników.

Szyfrowanie danych polega na przekształcaniu tekstu (jawnego) w ciąg znaków stanowiących szyfr. Proces ten jest realizowany przy użyciu algorytmu szyfrowania oraz specjalnego klucza szyfrującego. Odwrotnym procesem jest deszyfrowanie. System haseł dotyczy identyfikacji i potwierdzania tożsamości użytkownika w systemie komputerowym. System haseł jest niekiedy zastępowany metodami biometrycznymi lub uzupełniany dodatkowymi rozwiązaniami

typu: tokeny, listy haseł jednorazowych (potwierdzające każdą operację), karty chipowe, klucze sprzętowe i in. [5].

Dostęp do systemu informatycznego powinien być zabezpieczony za pomocą mechanizmów uwierzytelnienia, w którym każdy użytkownik ma przypisany jednoznaczny identyfikator oraz dane służące sprawdzeniu prawdziwości danych. Aby uzyskać dostęp do zabezpieczonego systemu, użytkownik musi wprowadzić swój kod i przypisane mu dane uwierzytelniające. Kontrolę dostępu otrzymuje się przez przypisanie w systemie konkretnemu użytkownikowi odpowiednich uprawnień, a także przez zapewnienie, że dane służące uwierzytelnieniu zna tylko użytkownik, którego one dotyczą.

Dostęp do informacji czy też funkcji służących wykonywaniu określonych operacji na danych jest przyznawany zgodnie z nadanymi dla konkretnego użytkownika uprawnieniami. Ponadto, wykonywane przez użytkownika operacje (w razie ich rejestrowania) powinny zwierać jego identyfikator [8].

Należy pamiętać, że identyfikator, hasło powinno być zmieniane, co jakiś czas i nie powinno być udostępniane. Stanowi ono swoisty elektroniczny podpis użytkownika. Hasło powinno zawierać co najmniej 6–8 znaków, nie tylko literowych, ale także liczbowych lub znaków specjalnych [2].

Bezpieczeństwo transakcji elektronicznych

Bankowość elektroniczną, ze względu na kanał komunikacji można podzielić na [1]:

- bankowość telefoniczną, w której kontakt klienta z bankiem następuje za pomocą telefonu (komórkowego, stacjonarnego),
- dedykowaną bankowość komputerową – komunikacja z bankiem odbywa się za pośrednictwem specjalnego oprogramowania i modemu,
- bankowość mobilną, z wykorzystaniem telefonów komórkowych,
- bankowość terminalową (samoobsługową) – dokonywanie transakcji przy pomocy elektronicznych urządzeń (bankomaty, terminale elektroniczne),
- bankowość internetową – dostęp do rachunku bankowego przy wykorzystaniu technologii przeglądarek internetowych.

Najczęstszą formą e-usług oferowaną przez banki są bankomaty, karty płatnicze, operacje bankowe dokonywane za pomocą telefonu lub Internetu.

W ujęciu informatycznym bezpieczeństwo to stan charakteryzujący się wysokim poziomem następujących atrybutów [4]:

- niezawodność – system działa w sposób bezawaryjny,
- poufność – tylko osoby uprawnione mają dostęp do przetwarzanych i przechowywanych w systemie danych,

- integralność – dane przesyłane w czasie transakcji nie są przez postronne osoby modyfikowane,
- niezaprzeczalność – nadawca nie może zaprzeczyć faktu nadania komunikatu,
- autentyczność – można stwierdzić, czy osoba podpisująca się pod dokonaną transakcją jest tą konkretną osobą,
- dostępność – stały dostęp do systemu bankowości, który jest oparty na dostępie do danych.

Analizując wskazane atrybuty bezpieczeństwa można wskazać potencjalne niebezpieczeństwa bankowości elektronicznej [3]:

- zagrożenie autentyczności – podrobienie,
- zagrożenie dostępności – przerwanie,
- zagrożenie integralności – modyfikacja,
- zagrożenie poufności – przechwycenie.

Barierą rozwoju bankowości elektronicznej są zagrożenia zewnętrzne, czyli włamania do systemu, nieuprawnione wykorzystanie kart magnetycznych, identyfikatorów, nieuprawnione ujawnienie danych, przechwycenie transakcji elektronicznych. Poniżej scharakteryzowano niektóre z nich [7]:

- Man-in-the-middle (człowiek pośrodku) – polega na modyfikacji i podsłuchu wiadomości przesyłanych pomiędzy dwiema stronami (bank-klient), bez ich wiedzy,
- Skimming – nielegalne skopiowanie paska magnetycznego karty płatniczej w celu stworzenia kopii lub wykonania niedozwolonej płatności za produkty i usługi, lub wypłaty z bankomatu. Wyróżnia się dwa typy skimmingu: bankomatowy oraz sklepowy.
- Man-in-the-broswer (człowiek w przeglądarce) – poprzez stosowanie złośliwego oprogramowania można dokonywać zmian w komputerze ofiary. Można przestawić poprawność certyfikatów, podsłuchać hasło, podmienić dane,
- Phishing (łowienie haseł) – dotyczy zmuszenia użytkownika do wejścia na fałszywa stronę, na której przestępca przechwytuje dane konieczne do autoryzacji. Może to być hasło, login użytkownika, czy lista kodów jednorazowych.

Zagrożenia związane ze świadczeniem usług bankowych wywołują u klientów obawę o bezpieczeństwo własnych środków finansowych i wpływają na obniżenie poziomu zaufania. Ogólną klasyfikację środków ochrony stosowanych przez banki przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Klasyfikacja środków ochrony stosowanych w bankach

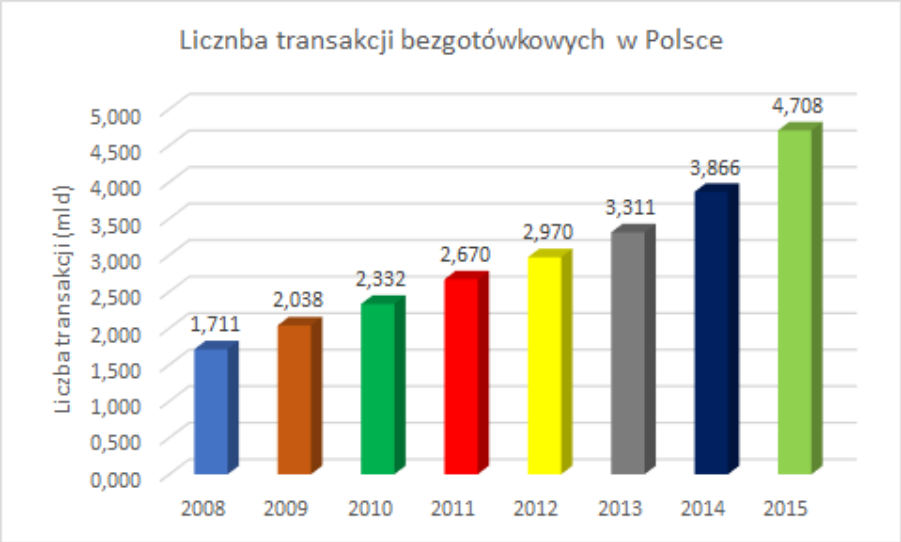
Kategoria	Charakterystyka zabezpieczenia
prawne	Unormowania prawne dotyczące ochrony danych przetwarzanych w bankach
techniczne	Rozwiązania sprzętowe: urządzenia podtrzymujące zasilanie, serwery Proxy, blokady dostępu do napędów dysku, klawiatur, urządzenie wykorzystywane do utworzenia kopii zapasowych wraz z metodami ich stosowania
fizyczne	Urządzenia antywłamaniowe, alarmy, sejfy
programowe	Rozwiązania zabezpieczające: programy śledzące, dzienniki systemowe, mechanizmy rozliczania, oprogramowanie antyspamowe, antywirusowe
kryptograficzne	Wysyłanie wiadomości w ukrytej postaci, tak aby odbiorca mógł ja odczytać
organizacyjne	Analiza ryzyka, polityka bezpieczeństwa
kontrola dostępu	Identyfikacja, autoryzacja, uwierzytelnienie

Źródło: Z. Mazur, T. Mendyk-Krajewska, *Bezpieczeństwo systemów informatycznych*, PTI, Katowice 2006, s. 35.

Nie sposób w jednym artykule zająć się wszystkimi kategoriami środków ochrony, dlatego w artykule omówione zostaną tylko niektóre.

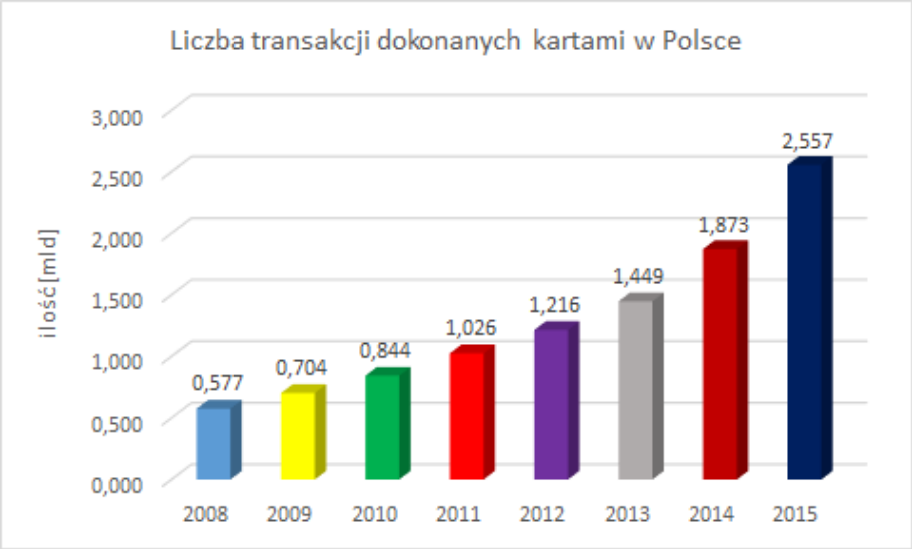
Zagrożenia instrumentów płatniczych

Jedną z najczęstszych form e-usług oferowanych przez banki są bezgotówkowe transakcje dokonywane przy pomocy kart płatniczych oraz operacji bankowych z użyciem telefonu lub Internetu. Na rysunku 1 przedstawiono liczbę transakcji bezgotówkowych dokonanych w Polsce w latach 2008–2015. W samym tylko 2015 r. liczba transakcji dokonanych kartą stanowiła 54,31%, natomiast przelewy – 45,13% ogólnej liczby transakcji bezgotówkowych.



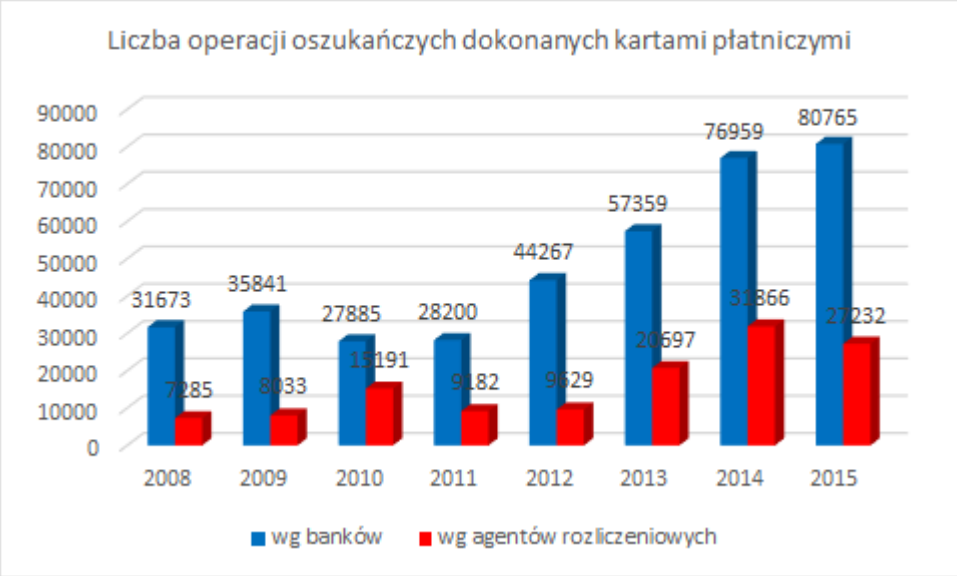
Rys. 1. Liczba transakcji bezgotówkowych w Polsce w latach 2008-2015 (sporządzono na podstawie danych z: Raportu NBP, *„Ocena funkcjonowania polskiego systemu płatniczego w II półroczu 2015”*, Departament Systemu Płatniczego, Warszawa 2016, s. 77)

Rysunek 2 przedstawia liczbę transakcji przeprowadzanych w Polsce przy użyciu kart płatniczych na przestrzeni ostatnich lat.



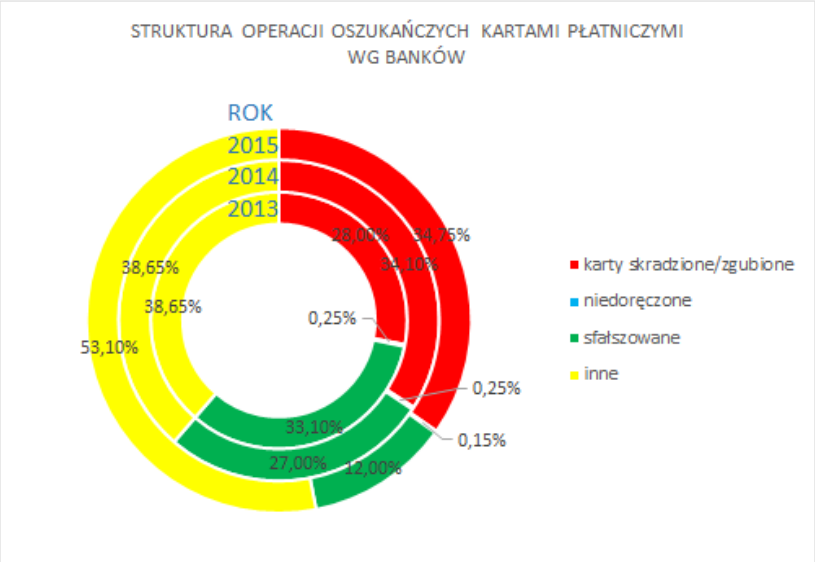
Rys. 2. Liczba transakcji dokonywanych kartami w Polsce w latach 2008-2015 (sporządzono na podstawie danych z: Raportu NBP, *„Ocena funkcjonowania polskiego systemu płatniczego w II półroczu 2015”*, Departament Systemu Płatniczego, Warszawa 2016, s. 77)

Rysunek 3 obrazuje liczbę transakcji oszukańczych dokonanych kartami płatniczymi w Polsce w latach 2008–2015. Liczba oszustw przekazywana przez agentów rozliczeniowych jest znacznie mniejsza od liczby przekazywanej przez banki. Dane od agentów rozliczeniowych nie obejmują transakcji dokonywanych przez oszustów w bankomatach kartami skradzionymi lub kartami skopiowanymi wraz z PIN-kodem oraz transakcji oszukańczych dokonanych poza granicami kraju kartami wydanymi w Polsce. Natomiast dane z banków nie obejmują bezgotówkowych transakcji oszukańczych dokonanych w Polsce kartami wydanymi w innych krajach [9].

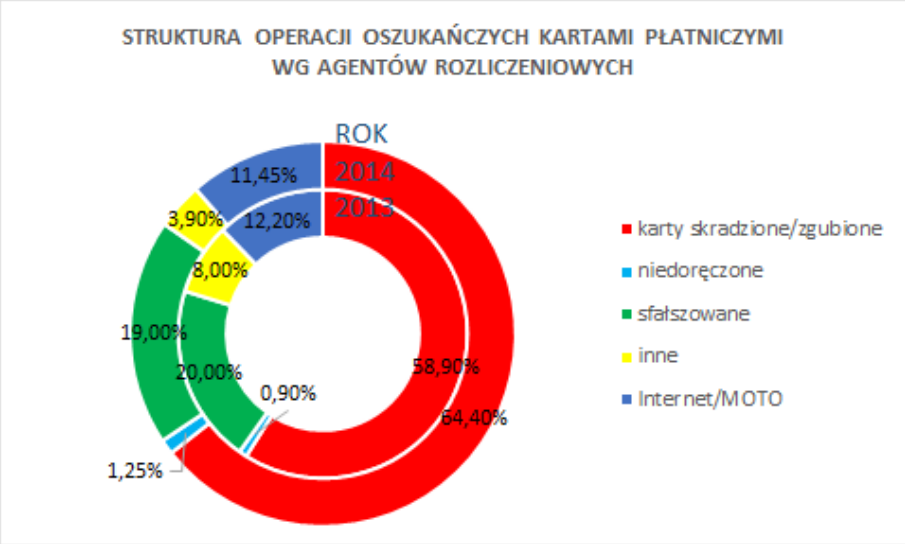


Rys. 3. Liczba transakcji oszukańczych z wykorzystaniem kart płatniczych w Polsce w latach 2008–2015 (sporządzono na podstawie danych z: Raportu NBP, *„Ocena funkcjonowania polskiego systemu płatniczego w II półroczu 2015”*, Departament Systemu Płatniczego, Warszawa 2016, s.89)

Strukturę operacji oszukańczych z wykorzystaniem kart płatniczych w Polsce w ostatnich latach z podziałem na rodzaje operacji oszukańczych przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Struktura operacji oszukańczych z wykorzystaniem kart płatniczych w Polsce w latach 2013–2015 z podziałem na rodzaje operacji oszukańczych wg banków (sporządzono na podstawie danych z: Raportu NBP, „*Ocena funkcjonowania polskiego systemu płatniczego w II półroczu 2013, 2014, 2015*", Departament Systemu Płatniczego, Warszawa)



Rys. 5. Struktura operacji oszukańczych z wykorzystaniem kart płatniczych w Polsce w latach 2013–2014 z podziałem na rodzaje operacji oszukańczych wg agentów rozliczeniowych (sporządzono na podstawie danych z: Raportu NBP, „*Ocena funkcjonowania polskiego systemu płatniczego w II półroczu 2013, 2014*", Departament Systemu Płatniczego, Warszawa)

W analizowanym okresie największy udział oszustw kartowych, wg danych przekazanych przez banki, pod względem liczby transakcji wystąpił w transakcjach w kategorii Inne. Obserwowany jest spadek liczby i wartości transakcji oszukańczych dokonanych kartami sfałszowanymi.

Z danych otrzymanych od agentów rozliczeniowych liczba transakcji oszukańczych w II półroczu 2015 r. była wyższa niż w I półroczu, również wartość transakcji oszukańczych w II półroczu 2015 r. była wyższa niż w poprzednim. Według autorów raportu skala oszustw z użyciem kart jest niewielka w porównaniu do całości obrotu kartami płatniczymi.

Według ostatnich porównywalnych danych (za 2013 r.) Polska była na 3–4 miejscu w rankingu najbardziej bezpiecznych pod tym kątem krajów [9].

Uwierzytelnianie i autoryzacja w bankowości elektronicznej

Proces logowania do bankowości elektronicznej stanowi pierwszą przeszkodę przed nieautoryzowanym dostępem do informacji o rachunkach klienta i do jego środków finansowych. Metody uwierzytelniania klientów banków ciągle się zmieniają, powstają nowe regulacje, nowe koncepcje biznesowo-technologiczne, zmieniają się certyfikaty i szyfrowania połączeń.

Standardem jest otrzymanie przez klienta rozpoczynającego korzystanie z bankowości elektronicznej w danym banku tzw. „pakietu aktywacyjnego" zawierającego unikalny numer klienta, na początku najczęściej wspólny dla wszystkich kanałów dostępu oraz kod aktywacyjny, który umożliwia pierwsze logowanie do systemu a następnie powinien zostać zmieniony, aby stać się pełnoprawnym hasłem.

W bankowości internetowej czy mobilnej wprowadza się dodatkowe narzędzia mające na celu zwiększenie bezpieczeństwa korzystania z kanału np. hasła maskowane, kody SMS, tokeny, obrazki bezpieczeństwa (Tab. 2 i 3), jednak żadna z tych metod nie daje 100% zabezpieczenia i klient powinien zachować szczególną uwagę i skupienie przy procesie logowania.

Początkowo sposób logowania do kanału bankowości internetowej i mobilnej wyglądał podobnie, klienci korzystali z tych samych danych identyfikacyjnych, jednak ze względu na niewygodny proces logowania (przeniesienie rozwiązań z kanału internetowego w skali 1:1 do kanału mobilnego przy znacznie mniejszych rozmiarach ekranu) uproszczono logowanie – wprowadzono skrócone i uproszczone hasła, ale konieczne stało się przejście procesu rejestracji urządzenia mobilnego, czyli tzw. „dowiązanie" do kanału mobilnego w bankach.

Tab. 2. Narzędzia uwierzytelniania klienta w bankowości internetowej

	Bank	Alior	BZWBK	Eurobank	Getin	ING	mBank	Millenium	Pekao S.A.	PKO BP	Raiffeisen Polbank
uwierzytelnianie - Internet	Własny Login	–	–	+	–	–	+	+	–	+	–
	Hasło maskowane	+	opcjonalnie	–	opcjonalnie	+	–	–	+	–	–
	Dodatkowe pytanie przy logowaniu	–	–	–	–	–	–	PESEL/ Paszport/ Dowód	–	–	–
	Obrazek bezpieczeństwa	+	opcjonalnie	–	–	–	–	opcjonalnie	–	–	–
	Dodatkowa autoryzacja (np. Kod SMS)	–	opcjonalnie	opcjonalnie	–	–	–	–	–	–	opcjonalnie

(Źródło: sporządzono na podstawie danych pozyskanych z: Raportu Specjalnego OBSERWATORIUM.BIZ „*Bezpieczeństwo bankowości elektronicznej*", 04/2015, s. 9).

Tab. 3. Narzędzia uwierzytelniania klienta w bankowości mobilnej

	Bank	Alior	BZWBK	Eurobank	Getin	ING	mBank	Millenium	Pekao S.A.	PKO BP	Raiffeisen Polbank
uwierzytelnianie - mobilne	Konieczna aktywacja aplikacji	–	–	+	+	–	+	+	–	+	+
	Zapamiętywanie loginu	–	+	+	+	–	+	+	+	+	+
	Hasło maskowane	+	opcjonalnie	–	–	–	–	–	+	–	–
	Uproszczone hasło	–	opcjonalnie	+	+	+	+	+	–	+	+
	Logowanie biometryczne	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–

(Źródło: sporządzono na podstawie danych pozyskanych z: Raportu Specjalnego OBSERWATORIUM.BIZ „*Bezpieczeństwo bankowości elektronicznej*", 04/2015, s. 10).

Podstawowym elementem ochrony danych i środków finansowych klientów bankowości elektronicznej są narzędzia autoryzacyjne, które mają chronić zarówno klienta, jak i instytucję finansową. Najbardziej popularne wśród narzędzi autoryzacyjnych stosowanych przez banki są kody SMS (Tab. 4 i 5), które jednak generują zbyt duże koszty i mogą być przejęte przez cyberprzestępców. Poszukiwania prostego substytutu dla kodów SMS doprowadziły do wprowadzenia tokenów mobilnych, które sprawdzają się bardziej w bankowości internetowej. Innymi stosowanymi metodami autoryzacji w bankach są tokeny sprzętowe (fizyczne) i listy kodów jednorazowych (zdrapki), lecz stanowią one jedynie narzędzie dla grupy klientów nie przekonanych do nowszych rozwiązań.

Tab. 4. Narzędzia autoryzacji transakcji w bankowości internetowej

	Bank	Alior	BZWBK	Eurobank	Getin	ING	mBank	Millenium	Pekao S.A.	PKO BP	Raiffeisen Polbank
autoryzacja - Internet	Kod SMS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Token mobilny	–	–	+	–	–	–	–	+	+	–
	Token sprzętowy	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–
	Autoryzacja przez serwis telefon.	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–
	Autoryzacja zdrapką	–	–	–	+	–	+	–	+	+	+

(Źródło: sporządzono na podstawie danych pozyskanych z: Raportu Specjalnego OBSERWATORIUM.BIZ „*Bezpieczeństwo bankowości elektronicznej*", 04/2015, s. 11).

Tab. 5. Narzędzia autoryzacji transakcji w bankowości mobilnej

	Bank	Alior	BZWBK	Eurobank	Getin	ING	mBank	Millenium	Pekao S.A.	PKO BP	Raiffeisen Polbank
autoryzacja - mobilne	Brak autoryzacji do limitu wartości transakcji	–	+	–	–	+	–	–	–	w zależności od ustawień	+
	PIN mobilny	+	–	–	+	–	+	+	+	w zależności od ustawień	–
	Token mobilny	–	–	+	–	–	–	–	–	–	+
	Dzienny limit transakcji mobilnych	brak	+	+	+	+	+	+	+	w zależności od ustawień	+

(Źródło: sporządzono na podstawie danych pozyskanych z: Raportu Specjalnego OBSERWATORIUM.BIZ „*Bezpieczeństwo bankowości elektronicznej*", 04/2015, s. 13).

Autoryzacja transakcji w bankowości mobilnej jest znacznie bardziej skomplikowana, brakuje takiego standardu autoryzacji transakcji mobilnych jakim są kody sms w przypadku transakcji internetowych. Póki co, najważniejszym elementem zabezpieczenia aplikacji wszystkich badanych banków jest konieczność rejestracji urządzenia, na którym aplikacja bankowości mobilnej ma być zainstalowana. Rejestracja ta najczęściej wymaga kontaktu z serwisem telefonicznym lub wizyty w oddziale.

Autoryzacja transakcji w aplikacjach mobilnych wygląda bardzo różnie, jest realizowana poprzez zastosowanie limitów wartości transakcji, PIN-ów lub tokenów mobilnych lub określenie dziennych limitów transakcji mobilnych.

Tabela 6 przedstawia zestawienie najpopularniejszych narzędzi uwierzytelniania i autoryzacji z uwzględnieniem kanałów ich stosowania, kosztów dla instytucji finansowej, poziomu ryzyka i popularności wykorzystania przez banki.

Tab. 6. Zestawienie narzędzi uwierzytelniania i autoryzacji transakcji

	Kanał zastosowania	Koszt dla banku	Poziom ryzyka	Stosowanie przez polskie banki
Lista haseł jednorazowych	Internet Mobile - WEB Mobile - APP	Wdrożenie - średnie Utrzymanie - wysokie	Wysoki	Tak
Token mobilny	Internet Mobile - APP (lecz wówczas brak utrzymania standardu dwóch kanałów)	Wdrożenie - wysokie Utrzymanie - niskie	Niski w kanale Internet Średni w kanale Mobile	Tak (PKO - tylko do Internetu, Alior - również do Mobile z koniecznością osobnej instalacji, Raiffaisen Polbank - wbudowany w aplikację mobilną)
Token sprzętowy	Internet Mobile - WEB Mobile - APP	Wysoki (wydawnictwo i wymiana urządzeń)	Niski	Tak (głównie dla klientów firmowych)
Kod QR	Internet	Wdrożenie - wysokie Utrzymanie - niskie	Średni	Nie
Podpis elektroiczny	Internet	Wdrożenie - wysokie Utrzymanie - niskie	Niski	Rzadko (BGŹ BNP Paribas)

(Źródło: sporządzono na podstawie danych pozyskanych z: Raportu Specjalnego OBSERWATORIUM.BIZ „*Bezpieczeństwo bankowości elektronicznej*", 04/2015, s. 17).

Mechanizmy zabezpieczeń transakcji elektronicznych – kierunki rozwoju

Na polskim rynku został już wypracowany model zabezpieczania transakcji elektronicznych uwzgledniający specyfikę głównych kanałów dostępu do bankowości elektronicznej – internetowego i mobilnego, niemniej jednak przed sektorem finansowym wciąż stoi wiele wyzwań związanych z tworzeniem nowych zasad i narzędzi identyfikacji i uwierzytelniania.

Duże nadzieje związane z uwierzytelnianiem i autoryzacją transakcji w bankowości elektronicznej wiąże się z rozwojem narzędzi biometrycznych, które będą systematycznie standaryzowane, na przykład poprzez modele Fast Identity Online (FIDO). Techniki biometryczne zajmują się weryfikowaniem osób poprzez porównanie pewnych cech (odcisk palca, głos, twarz, oko) z zapisaną wcześniej próbką. Niestety metody biometryczne mają pewne wady np. nie u wszystkich osób dana cecha istnieje w stanie możliwym do pomiaru, ponadto prawie wszystkie cechy ulegają zmianie w trakcie życia. Ważne są też czynniki techniczne, a więc jakość odczytu parametrów biometrycznych, charakterystyka czujników, jakość połączenia.

Poszukiwania optymalnej i uniwersalnej metody autoryzacji dla bankowości mobilnej i internetowej prowadzone są np. w ramach tzw. USF (Universal Second Factor/Universal Authentication Framework) i mogą doprowadzić do wykorzystania rozwiązań sprzętowych na przykład „miksu" klasycznego tokena z urządzeniami typu „wearables", czyli tzw. urządzeniami ubieralnymi (smartwatche, inteligentne okulary, bransoletki, wirujące buty i in.).

W instytucjach finansowych musi nastąpić rozwój rozwiązań wewnętrznych, czyli procesów i systemów umiejących w elastyczny sposób odpowiedzieć na pojawiające się zagrożenia – wśród nich wymienić można: SIEM (Security Information and Event Management), SOC (Security Operation Center), systemy antyfraudowe „skanujące" ruch i transakcje w bankowości elektronicznej, czy międzyorganizacyjne systemy wymiany danych.

Bezpieczeństwo elektroniczne sektora finansowego, przy zwiększającej się popularności e-administracji, staje się interesem wagi państwowej, a nie tylko jednego z komercyjnych sektorów gospodarki.

Edukacja klienta jest również kluczowym elementem działań zabezpieczających zarówno banki, jak i samego klienta przed zagrożeniami i atakami cyberprzestępców.

Zasady bezpiecznego korzystania z bankowości elektronicznej obejmują zalecenia dla użytkowników dotyczące nawyków pewnych zachowań:

- nie podawać kodów, loginu, haseł, numerów telefonów na nieznanych stronach;
- aktualizować i zabezpieczyć komputer i telefon za pomocą programów antywirusowych;
- używać legalnego oprogramowania;
- właściwie wybierać, ustawiać i aktualizować przeglądarkę internetową;
- nie przechowywać informacji o szyfrowanych stronach (w tym celu stosować odpowiednie ustawienia pamięci podręcznej);
- sprawdzać certyfikaty bezpieczeństwa;
- chronić numer klienta i hasło, sprawdzać daty ostatniego logowania;
- logować się w zaufanych komputerach i sieciach, włączyć hasło do routera.

Do najnowszych zagrożeń dla bankowości elektronicznej należą:

- phishing mailowy sugerujący blokadę lub zmianę hasła internetowego;
- złośliwe oprogramowanie wyłudzające numer telefonu;
- maile phishingowe zawierające informacje o blokowaniu rachunku i konieczności odblokowania;
- nietypowe komunikaty na temat ubezpieczenia transakcji.

Należy uświadamiać klientów, aby nie podejmowali takich działań pożądanych przez przestępców.

Informowanie o zasadach bezpieczeństwa w serwisach mobilnych jest znacznie skromniejsze, wiele banków nie umieszcza żadnych informacji na ten

temat. Podstawowe zasady bezpiecznego korzystania z bankowości mobilnej to podstawowe zasady korzystania z telefonu komórkowego, a więc:

- aktualizacja oprogramowania systemowego;
- stosowanie zabezpieczeń – oprogramowania antywirusowego i zapory sieciowej;
- fizyczne zabezpieczenie telefonu – ochrona przed zgubieniem lub kradzieżą, uaktywnienie blokady dostępu do telefonu, niestosowanie łatwych PIN-ów, unikanie publicznych sieci Wi-Fi.

Podsumowanie

W XXI wieku odczuwamy coraz większe tempo zmian w zakresie bankowości elektronicznej. Coraz częściej mamy do czynienia z bankowością mobilną czy płatnościami zbliżeniowymi kartami, niebawem standardem staną się płatności telefonem.

Jak widać, wpływ innowacji IT na e-bankowość jest bardzo duży i dlatego tak ważne są działania podejmowane w zakresie bezpieczeństwa bankowości elektronicznej.

Komisja Nadzoru Finansowego wskazuje wytyczne w zakresie oceny ryzyka oraz polityki bezpieczeństwa płatności. Rekomendacje KNF oraz inne regulacje europejskie wskazują na potrzebę tworzenia nowych narzędzi zabezpieczania usług elektronicznych i to nie tylko tych widocznych dla klienta, ale i tych niewidocznych związanych z zabezpieczeniem systemów, monitorowaniem aktywności czy też wdrażaniem nowych rozwiązań technicznych po stronie banku czy instytucji płatniczej.

Na świecie działa wiele korporacji zajmujących się tematem bezpieczeństwem bankowości elektronicznej, takich jak RSA, IBM, CISCO, ale też pojawia się ogromna liczba dynamicznych firm, start-upów, które proponują ciekawe produkty. Wśród nich wymienić można:

- SecuRing, założona w 2003 roku, pracuje dla wiodących banków, ubezpieczycieli, telekomów, administracji publicznej i dostawców oprogramowania, dostarczając usługi, takie jak: testy bezpieczeństwa aplikacji i infrastruktury, definiowanie wymagań dotyczących bezpieczeństwa, szkolenia [11];
- Bit9, która w połączeniu z Carbon Black (www.redcanary.co) konkuruje z IBM w zakresie zabezpieczania urządzeń końcowych oraz serwerów w firmach na całym świecie;
- Norse (www.norse-corp.com), powstała w 2010 r. jest liderem w zakresie wykrywania ataków cyberprzestępczych;

– Fortscale, powstała w 2012 r., dostarcza technologię do budowy skalowanych rozwiązań analizy ryzyka dotyczącej aktywności użytkowników w firmie, w tym wizualizacji i raportowania [10].

Literatura

[1] Bajor B., (2011), *Bankowość elektroniczna*, Wyd. Scholar, Warszawa.
[2] Chrząszcz A., (2010), *Zabezpieczenie prywatności w usługach Internetowych*, Wyd. CERT Polska, Warszawa.
[3] Dmowski A., (2010), *Rynki finansowe*, Wyd. Digfin, Warszawa.
[4] Gospodarowicz A., (2006), *Bankowość elektroniczna*, PWE, Warszawa.
[5] Kolbusz E., (2005), *Inżynieria systemów informatycznych w e-gospodarce*, PWE, Warszawa.
[6] Mazur Z., Mendyk-Krajewska T., (2006), *Bezpieczeństwo systemów informatycznych*, PTI, Katowice.
[7] Patena W., Cwynar W., (2010), *Podręcznik do bankowości*, Oficyna a Wolters Kluwer business, Warszawa.
[8] Rudnicki A., (2007) *ABC bezpieczeństwa danych osobowych przetwarzanych przy użyciu systemów teleinformatycznych*, Wyd. Sejmowe, Warszawa.
[9] Raport NBP, *„Ocena funkcjonowania polskiego systemu płatniczego w II półroczu 2015”*, Departament Systemu Płatniczego, Warszawa 2016.
[10] Raport Specjalny OBSERWATORIUM.BIZ *„Bezpieczeństwo bankowości elektronicznej”*, 04/2015.
[11] https://www.securing.pl/index.html

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 163–171

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.13

Adam Gnatowski, Mateusz Chyra
Instytut Technologii Mechanicznych
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa
e-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl

ANALIZA WPŁYWU KONTROLI PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH I ŚRODOWISKA PRACY NA JAKOŚĆ RUR WYTWARZANYCH W PROCESIE WYTŁACZANIA

Streszczenie. W artykule scharakteryzowano wpływ wybranych parametrów procesu wytłaczania i środowiska pracy na jakość wytworzonych rur. W celu określenia częstotliwości i przyczyn występowania wad wytłoczyn wykorzystano takie narzędzie doskonalenia jakości, jak diagram Ishikawy. Zanalizowano 10 dominujących wad powstałych podczas procesu wytłaczania. Podjęto próbę ustalenia intensywności występowania wad oraz możliwości ich eliminacji.
Słowa kluczowe: kontrola procesów technologicznych, wytłaczanie, jakość.

ANALYSIS OF THE IMPACT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS CONTROL AND WORK ENVIRONMENT ON THE QUALITY PIPES MADE IN EXTRUSION TECHNOLOGY

Abstract. In article was characterized the impact of extrusion process parameters and work environment on the quality of manufactured pipes. In order to determine the causes of defects of extrudates was used for quality improvement tools such as Ishikawa diagram. They analyzed 10 dominant defects occurring during the extrusion process. An attempt was made to determine the intensity of defects and their possible elimination.
Keywords: process control, extrusion, quality.

Wstęp

Wytłaczanie tworzyw polimerowych jest dynamicznie rozwijającą się metodą, która odgrywa istotną rolę w produkcji elementów z tworzyw polimerowych. Technologia ta posiada wiele odmian, takich jak np. wytłaczanie jedno dwu- i wieloślimakowe, wytłaczanie autotermiczne, z rozdmuchiwaniem, i wiele innych. Metodą tą wytwarzane są przedmioty codziennego użytku, takie jak np.: profile, płyty czy rury [1–4]. Jakość gotowych wyrobów zależy od wielu różnych czynników, do których zaliczyć można m.in.: charakterystykę surowca, jakość linii wytłaczarskiej oraz stan obsługi technicznej [3, 5]. W skład linii wytłaczarskiej do produkcji rur, oprócz samej wytłaczarki, wchodzą również: kalibrator, wanna chłodząca, urządzenie odbierające oraz urządzenie do cięcia. Podstawowymi parametrami opisującymi proces wytłaczania są temperatura materiału polimerowego oraz prędkość wytłaczania [2–4]. Jednakże duży wpływ na jakość wyrobu mają również kształt głowicy i kalibratora oraz prędkość odciągu, która musi być zsynchronizowana z prędkością wytłaczania [2–3, 5]. Oceniając efektywność procesu wytłaczania, należy wziąć pod uwagę kryteria ilościowe, eksploatacyjne oraz jakościowe, do których zalicza się m.in. jakość wytłoczyny [3, 7].

Materiały i metodyka badań

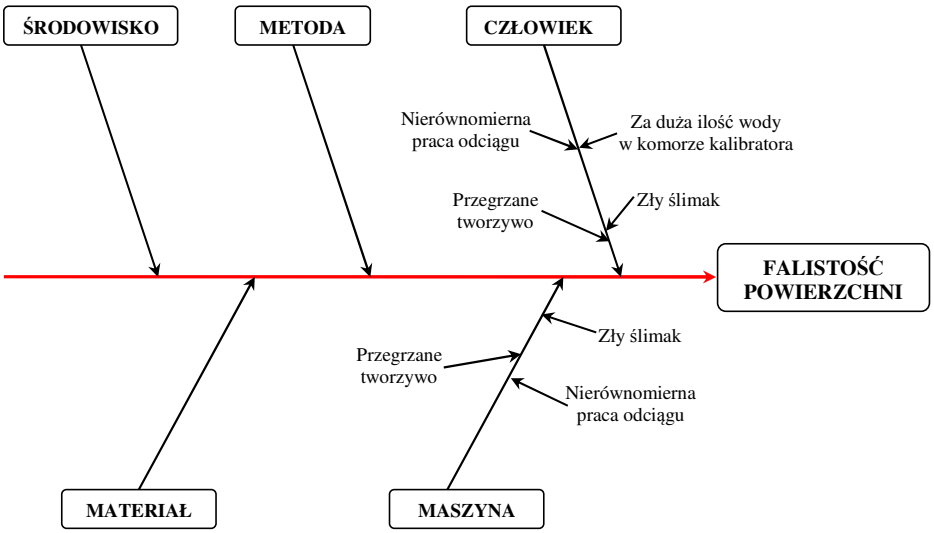
Celem przeprowadzonych badań była analiza jakości rur polimerowych wytwarzanych technologią wytłaczania. Badania jakości wykonano na rurach o średnicy 63 mm i SDR 11, wyprodukowanych z tworzywa PDPE 3802 YCF. Proces wytłaczania przebiegał zgodnie z parametrami przetwórczymi zalecanymi przez producenta tworzywa. Analizie poddano jakość wytworów, ustalono przyczyny oraz intensywność występowania wad. Przeprowadzono badania 50 sztuk rur ciętych na długość 2 metrów, z partii jednego zlecenia wytwórczego.

Zbadano wpływ wybranych parametrów procesu na jakość wytłoczyn. Analizie poddano główne wady powstałe w skutek nieprawidłowości podczas procesu wytłaczania. Następnie przy użyciu narzędzi doskonalenia jakości, takich jak diagram Ishikawy określono intensywność oraz przyczyny powstawania zauważonych wad. Diagram Ishikawy służy do graficznego przedstawienia czynników, które mają wpływ na określony efekt. Uwzględnia on, że na końcowy wynik miało wpływ kilka różnych aspektów, takich jak np.: aspekt ludzki, materiał czy metoda [9–11].

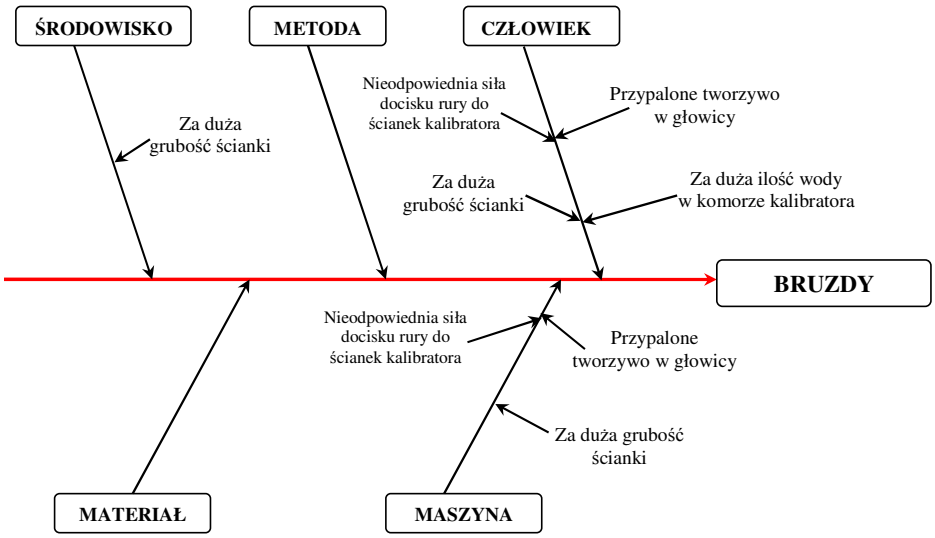
Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie wyników badań określono dominujące wady wyrobów. Następnie zdefiniowano przyczyny występowania defektów oraz czynniki, któ-

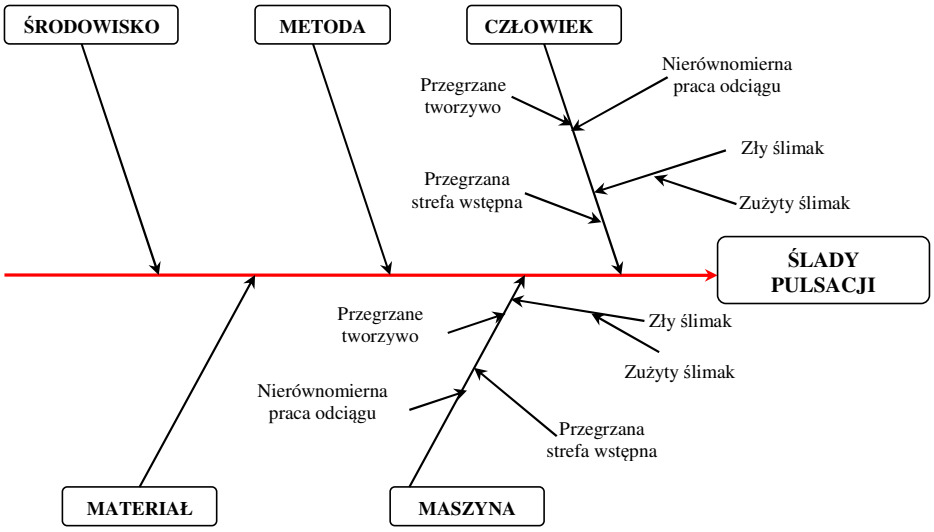
re wpływają na ich powstawanie oraz sporządzono diagramy Ishikawy dla 10 najczęściej występujących niedoskonałości. Dla każdej wady wyodrębniono pięć czynników, takich jak: środowisko, metoda, człowiek, materiał oraz maszyna, które mogą mieć wpływ na powstanie defektów wytłoczyn.



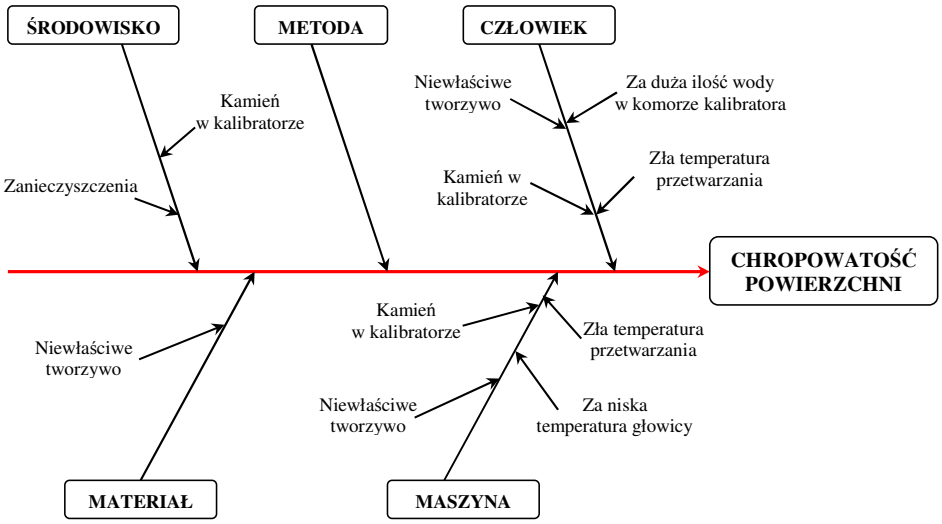
Rys. 1. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania falistości powierzchni



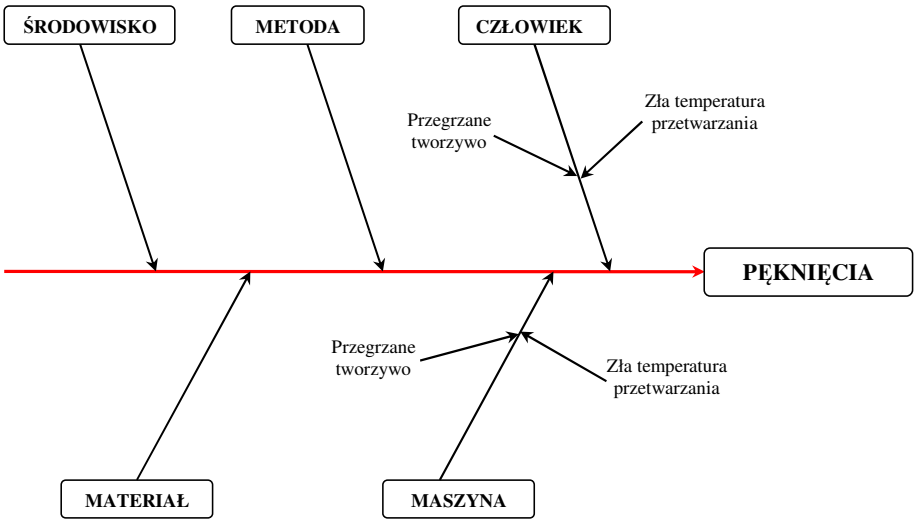
Rys. 2. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania bruzd



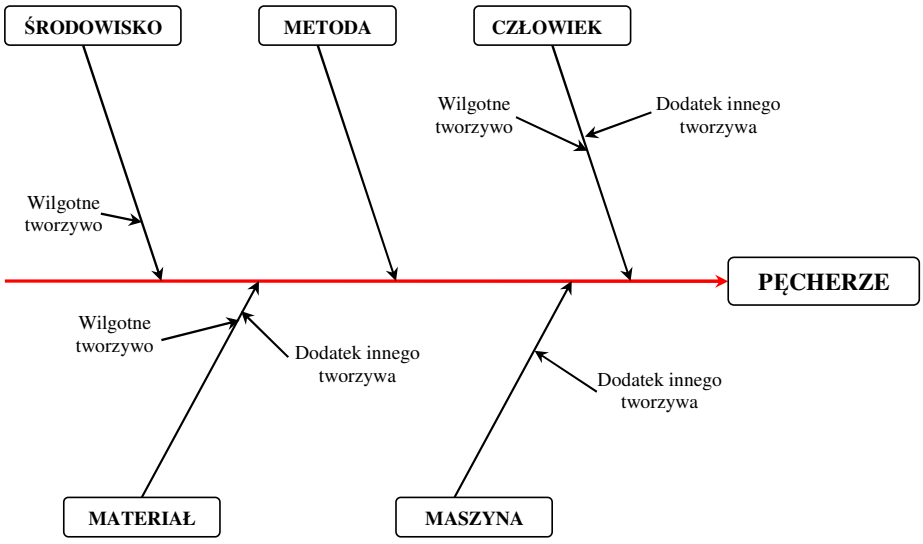
Rys. 3. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania śladów pulsacji



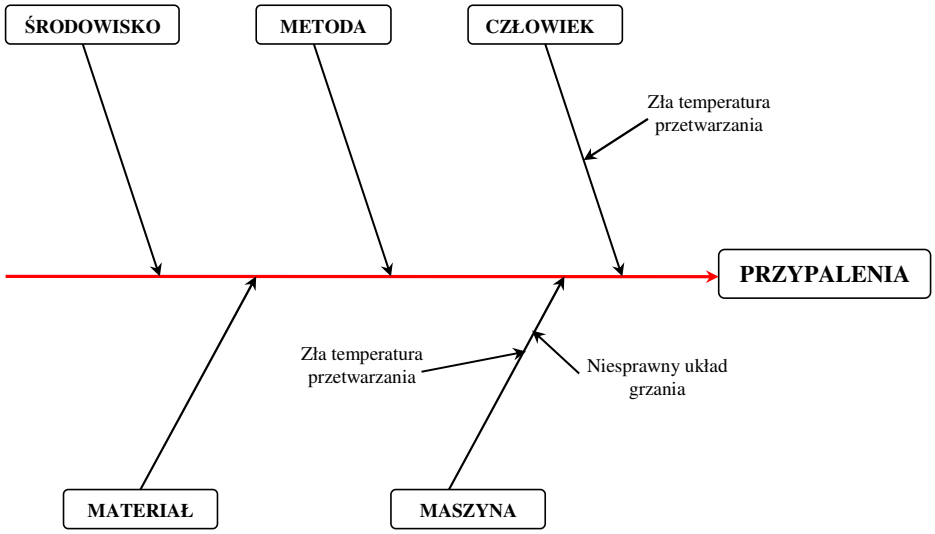
Rys. 4. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania chropowatości powierzchni



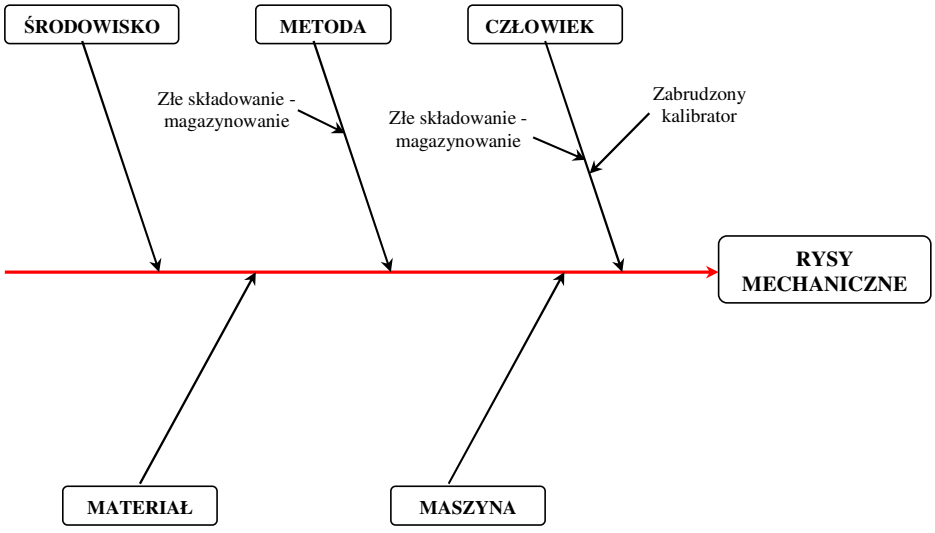
Rys. 5. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny pęknięć



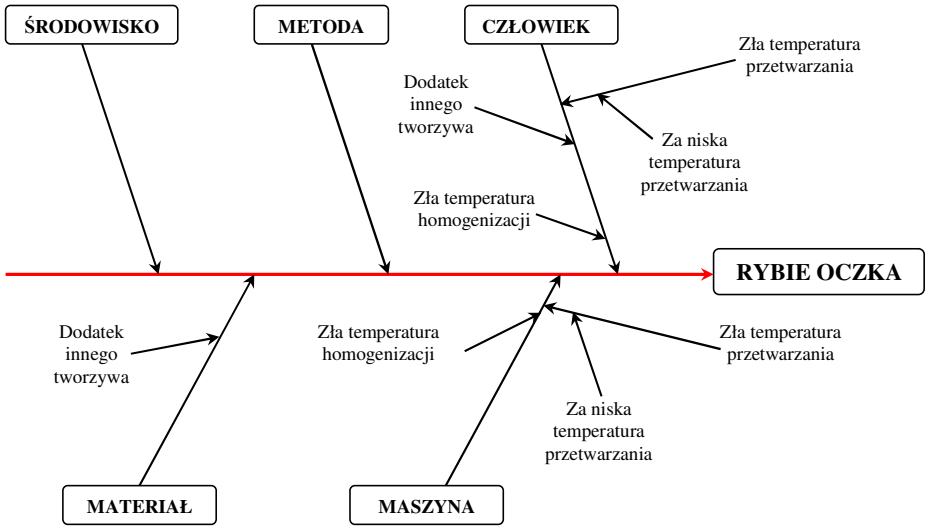
Rys. 6. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny pęcherzy



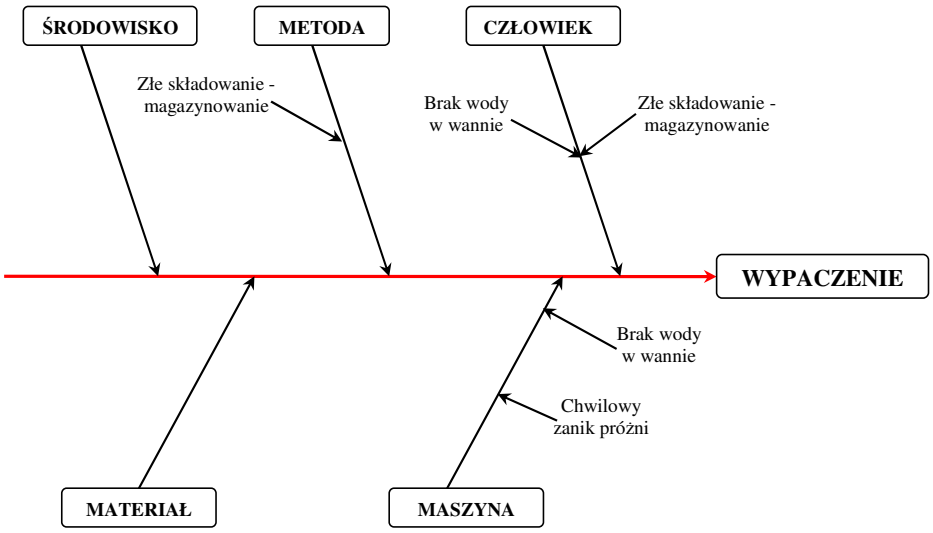
Rys. 7. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania przypaleń



Rys. 8. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania rys mechanicznych



Rys. 9. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania rybich oczek



Rys. 10. Diagram Ishikawy przedstawiający przyczyny powstawania wypaczeń

Z analizy wykresów Ishikawy można wywnioskować, iż największy wpływ na powstawanie wad wytłoczyn może mieć człowiek. Na każdym zaprezentowanym wykresie widnieją nieprawidłowości wynikające z błędu ludzkie-

go, co spowodowane może być np. niewielkim doświadczeniem operatora. Ważnym aspektem może być tutaj również wytłaczarka. Przykładowo nieprawidłowo działające czujniki temperatury mogą powodować przegrzanie tworzywa. Nie bez znaczenia jest również jakość przetwarzanego tworzywa oraz czynniki środowiskowe związane np. z twardością wody, która może powodować osady na elementach linii wytłaczarskiej, które mogą być przyczyną powstawania śladów na powierzchni wytłaczanej rury. Najmniej wad wytłoczyn generują metoda oraz środowisko.

Wnioski

Na jakość rur wytłaczanych z tworzyw polimerowych ma wpływ wiele czynników, mogących powodować powstawanie różnorodnych wad wytłoczyn. Jak wynika z przeprowadzonych badań, najczęściej występującymi wadami są: falistość powierzchni, bruzdy, ślady pulsacji oraz chropowatość.

Z wykonanych diagramów Ishikawy wywnioskowano, iż na wszystkie wymienione defekty duży wpływ ma operator linii wytłaczarskiej. Dlatego ważnym aspektem jest, aby proces wytłaczania kontrolowany był przez osoby wykwalifikowane, posiadające odpowiednie doświadczenie. Duże znaczenie ma też jakość urządzeń wchodzących w skład linii wytłaczarskiej oraz środowisko pracy i jakość przetwarzanego tworzywa. Należy przeprowadzać co jakiś czas przegląd techniczny maszyn i urządzeń (kontrola czujników temperatury, wymiarów i kształtu głowicy wytłaczarskiej oraz kalibratora, itp.), badać laboratoryjnie tworzywo, z którego wytłacza się rury oraz zadbać o jak najlepszy stan środowiska pracy.

Literatura

[1] Sakai, T., *Screw extrusion technology – past, present and future*. Polimery, No 11–12, 2013, p. 847–857.
[2] Wilczyński K., *Przetwórstwo tworzyw sztucznych*. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
[3] Stasiek J., *Wytłaczanie tworzyw polimerowych – zagadnienia wybrane*. Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, Bydgoszcz, 2007.
[4] Sikora R., *Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*. Wydawnictwo Edukacyjna Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
[5] Sikora R., Garbacz T., *Ocena jakości wytworów otrzymywanych metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniem*. Polimery, nr. 7–8, 2001, s. 540–545.

[6] Broel-Plater Bogdan, Sikora J.W., *Proces wytłaczania jako obiekt sterowania automatycznego*. Polimery, nr 2, 2004, s. 114–122.
[7] Jasica G., Heinrich M., *Kształtowanie jakości wyrobu w procesie produkcyjnym*. Problemy Eksploatacji, nr. 2, 2012, s. 79–91.
[8] Tor-Świątek A., *Evaluation of the effectiveness of the microcellular extrusion process of low density polyethylene*. Eksploatacja i Niezawodność, nr. 3, 2013, s. 225–229.
[9] Hamrol A., *Zarządzanie jakością z przykładami*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2005.
[10] Lenik P., *Monitorowanie jakości we współczesnych firmach produkcyjnych*. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego – Finanse, Rynki Finansowe, Ubezpieczenia, nr. 47, 2011, s. 97–105.
[11] Łybacki W., Zawadzka K., *Wspomaganie diagnostyki wad odlewów narzędziami zarządzania jakością*. Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, nr. 1, 2008, s. 89–101.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 173–181

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.14

Adam Gnatowski, Mateusz Chyra
Instytut Technologii Mechanicznych, Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa
e-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl

WŁAŚCIWOŚCI TERMOMECHANICZNE KOMPOZYTU POLIETYLENU Z NAPEŁNIACZEM POCHODZĄCYM Z PRZEMIAŁU DYWANIKÓW SAMOCHODOWYCH

Streszczenie. Problemy dotyczące utylizacji i recyklingu elementów polimerowych znajdujących się w samochodach są aktualnym i istotnym problemem w przetwórstwie tworzyw sztucznych. W przeciętnym pojeździe znajduje się ogromna liczba przedmiotów wykonanych z tworzyw polimerowych. Należą do nich m.in. dywaniki samochodowe, które stanowią cenny potencjał do odzyskania np. poliamidu. W artykule przedstawiono wyniki badań próbek kompozytów polietylenu z dodatkiem 25% i 50% napełniacza pochodzącego z przemiału używanych dywaników samochodów różnych marek. Wykonano badania twardości, różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, badania wytrzymałości na rozciąganie oraz dynamicznych właściwości mechanicznych DMTA.
Słowa kluczowe: recykling, polietylen, kompozyty, przemiał, dywaniki samochodowe.

THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYETHYLENE COMPOSITE WITH FILLER DERIVED FROM THE MILLING OF CAR CARPETS

Abstract. Problems concerning the disposal and recycling of polymer elements found in cars are current and important issue in plastics processing. In the average vehicle there is a huge number of objects made of plastics. Among them there are car mats, which constitute a valuable potential for recovery, eg. polyamide. The article presents the results of research the composite samples of polyethylene with the addition 25% and 50% filler, derieved from the milling of used mats of cars of different brands. The harness, differential scanning calorimetry DSC, tensile strength testing, and dynamic mechanical properties DMTA were investigated.
Keywords: recycling, polyethylene, composites, milling, car mats.

Wstęp

Zagadnienia związane z utylizacją i recyklingiem elementów wytworzonych z tworzyw polimerowych używanych w motoryzacji są bardzo istotnym zagadnieniem we współczesnym świecie. Związane jest to ze zwiększającą się ilością nowych samochodów, co powoduje generowanie odpadów samochodowych z wycofywanych z użytku starych pojazdów [1].

Celem recyklingu samochodowego jest ograniczenie oddziaływania przemysłu motoryzacyjnego na środowisko naturalne, czyli jak najmniejsze wykorzystanie nowych surowców, dzięki ponownemu wykorzystaniu już istniejących [2]. W ostatnich latach odnotowuje się stały wzrost recyklingu i odzysku energii kosztem składowania zużytych elementów [8]. Zjawisko to jest skutkiem wymagań prawnych, coraz większej świadomości obywateli oraz możliwości pozyskania środków finansowych i stworzenia nowych miejsc pracy [4, 5].

W literaturze spotykany jest podział recyklingu na trzy grupy:

- recykling produktowy – którego istotą jest ponowne wykorzystanie przedmiotów będących w dobrym stanie technicznym,
- recykling materiałowy – polegający na przetworzeniu elementów nie nadających się do użytku na surowce, które mogą być użyte powtórnie do produkcji nowych wytworów,
- odzysk energetyczny – poprzez, który rozumie się zamianę przedmiotów (np. polimerowych) na energię cieplną [4, 6].

Istotą wytwarzania kompozytów polimerowych jest możliwość poprawienia ich właściwości termomechanicznych, obniżenie ceny finalnego produktu oraz zmniejszenie ilości odpadów pochodzących ze zużytych przedmiotów (np. samochodów) [3, 7].

W artykule przedstawiono wyniki badań kompozytów polietylenu z dodatkiem 25% oraz 50% napełniacza pochodzącego z przemiału dywaników samochodowych różnych marek.

Wykonano badania twardości, różnicowej kalorymetrii skaningowej, wytrzymałości na rozciąganie oraz dynamicznych właściwości mechanicznych.

Materiały i metodyka badań

Jako osnowy do wytworzenia kompozytów użyto polietylenu dużej gęstości o nazwie handlowej HOSTAEN GC 7260, produkcji firmy LyondellBasell. Jako napełniacz zastosowano przemiał pochodzący ze zużytych dywaników samochodowych różnych marek.

Dywaniki rozdrobniono przy użyciu młynka wolnoobrotowego Shini SG-2417-CE.

Próbki wykonano na wtryskarce Krauss Maffei KM 65-1600C1 ze ślimakiem o średnicy 30 mm, trzystrefowym, o stałym skoku na całej długości, stosunku L/D = 23 oraz siłą zamykania formy 650 kN. Optymalne właściwości badanych próbek uzyskano przy następujących parametrach wtrysku:

- ciśnienie wtrysku: 60 MPa,
- czas wtrysku: 0,6 s,
- ciśnienie docisku: 30 MPa,
- czas docisku: 28 s,
- czas chłodzenia 15 s,
- czas dozowania 6,6 s,
- temperatura formy: 40°C,
- temperatura stref cylindra: t_1=150°C, t_2=170°C, t_3=180°C, t_4=195°C, temp. dyszy: t_5=205°C.

Próbki o wszystkich składach wytworzono przy tych samych parametrach przetwórczych.

Badania twardości wykonano metodą wciskania kulki, przy obciążeniu pomiarowym równym 132 N.

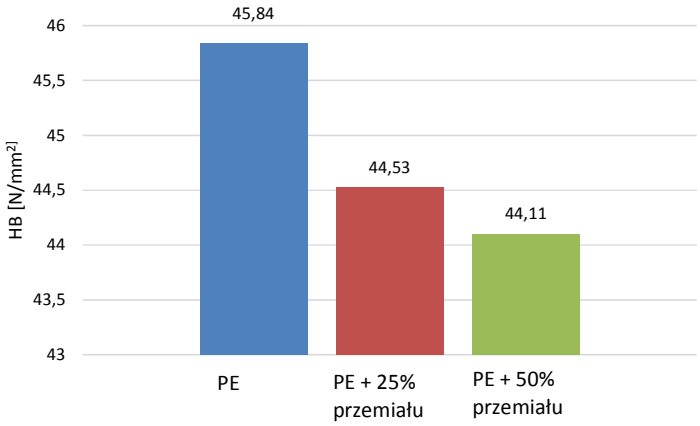
Analizę różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono na urządzeniu DSC Phox 204 PC firmy Netzsch. Pomiar wykonano w zakresie temperaturowym od 25°C do 200°C ze stałą prędkością nagrzewania wynoszącą 10°C na minutę. Wartości temperatur przemian fizycznych oraz stopień krystaliczności próbek wyznaczono za pomocą oprogramowania firmy Netzsch. Program ten umożliwia wyznaczenie pola powierzchni pomiędzy krzywą termograficzną a osią współrzędnych, w zakresie występowania refleksu endotermicznego. Przed wykonaniem badań DSC, próbki zważono przy użyciu wagi firmy SARTORIUS o dokładności 0,01 mg, z funkcją wewnętrznej kalibracji i możliwością zamknięcia przestrzeni pomiarowej. Waga próbek mieściła się w przedziale od 7 do 10 mg.

Wytrzymałość na rozciąganie zbadano na maszynie wytrzymałościowej firmy Inspekt Desk 20 firmy Hegewald&Peschke, przy stałej prędkości rozciągania równej 50 mm/min.

Badania dynamicznych właściwości mechanicznych przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia DMA 242 firmy Netzsch z użyciem uchwytu do trójpunktowego zginania próbki w kształcie belki o wymiarach 50×10×4 mm. Próbkę obciążano sinusoidalnie zmienną siłą z częstotliwością 1 i 10 Hz oraz ogrzewano z prędkością 3°C/min w zakresie temperatury od -130 do 130 ^{o}C. Zarejestrowano: moduł zachowawczy E', moduł stratności E" oraz tangens kąta stratności tgδ.

Wyniki badań i ich omówienie

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki badań twardości przeprowadzone metodą wciskania kulki.



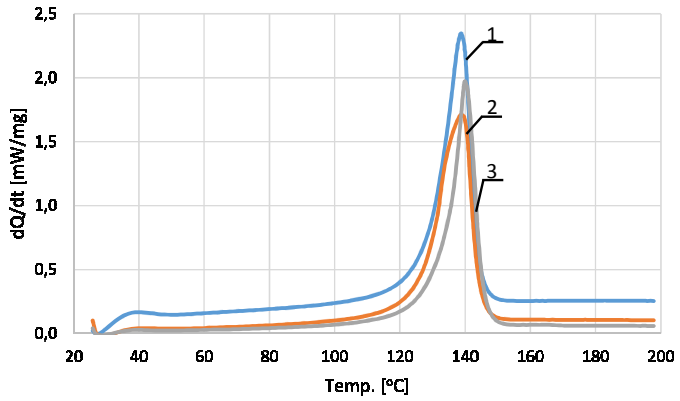
Rys. 1. Wyniki pomiaru twardości metodą wciskania kulki

Zauważano, że dodatek przemiału z dywaników wpływa wprost proporcjonalnie na spadek twardości kompozytów. W próbkach z 25% dodatkiem napełniacza odnotowano zmniejszenie twardości o 1,31 MPa, natomiast w próbkach o składzie 50% czystego tworzywa i 50% przemiału spadek ten osiągnął 1,73 MPa.

W tabeli 1 oraz na rysunku 2 pokazano wyniki analizy metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej badanych kompozytów.

Tab. 1. Wyniki badań metodą DSC

Tworzywo	**Stopień krystaliczności [%]**	**Zakres temp. topnienia [^{o}C]**	**Temp. topnienia maks. refleksu [^{o}C]**
PE	39,25	130,9 – 143,3	139
PE + 25% przemiału	37,79	129,3 – 144,2	139,5
PE + 25% przemiału	35,25	133,1 – 143,7	138,5

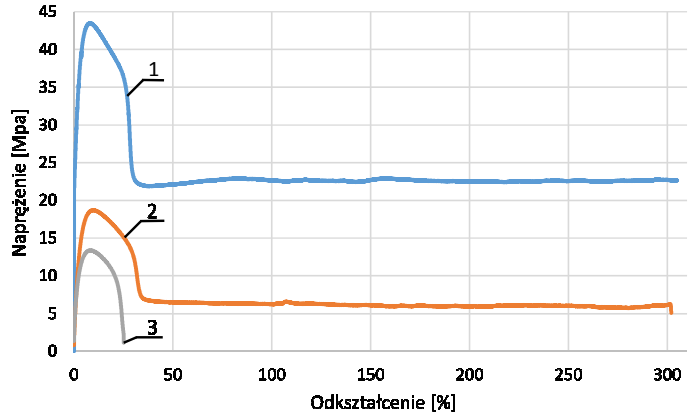


Rys. 2. Termogramy badanych próbek: 1 - PE, 2 – PE + 25% przemiału, 3 – PE + 50% przemiału

W badanych kompozytach nie zauważono istotnych zmian w wartościach temperatur topnienia. Dla próbki z 25% dodatkiem przemiału odnotowano niewielkie rozszerzenie zakresu temperatury topnienia oraz wzrost temperatury, w której topnienie fazy krystalicznej przebiega najszybciej. Z kolei w próbce z 50% dodatkiem napełniacza zauważono nieznaczne rozszerzenie zakresu temperatury topnienia oraz wzrost wartości temperatury najszybszego topnienia fazy krystalicznej.

Dodatek napełniacza wpłynął na spadek stopnia krystaliczności próbek. Największą wartość odnotowano dla czystego polietylenu. W kompozycie o mniejszej zawartości napełniacza zauważono spadek o 1,46%, natomiast w próbce z 50% dodatkiem przemiału zarejestrowano zmniejszenie stopnia krystaliczności o 4%.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań statycznej próby rozciągania.



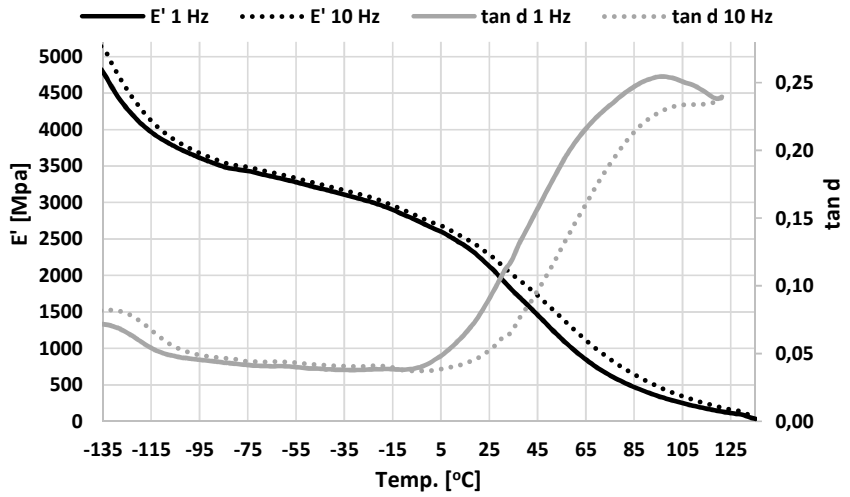
Rys. 3. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie: 1 – PE, 2 – PE + 25% przemiału, 3 – PE + 50% przemiału

Dla próbek zawierających w składzie przemiał dywaników samochodowych odnotowano znaczący spadek właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do próbek z czystego polietylenu. Dla nienapełnionego tworzywa zarejestrowano wartość wytrzymałości na rozciąganie równą 43,2 MPa, dla polietylenu z 25% dodatkiem przemiału 18,47 MPa, natomiast dla kompozytu napełnionego w 50% 13,3 MPa.

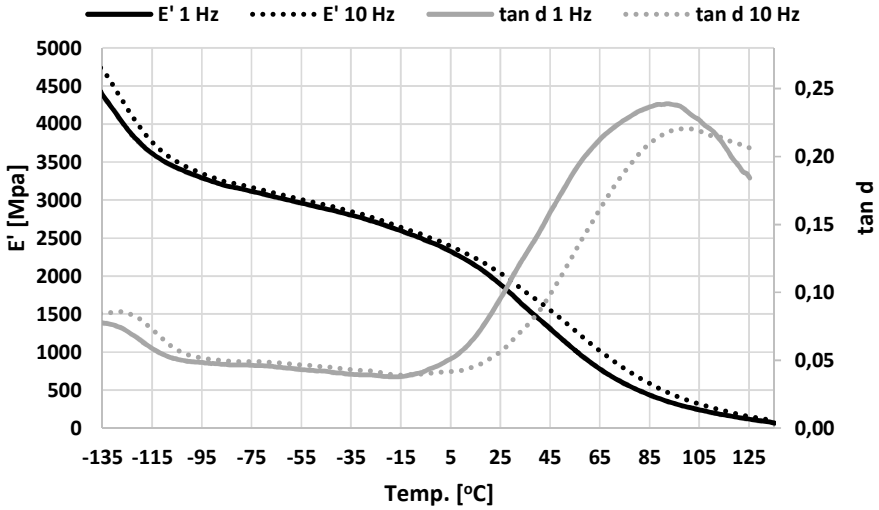
W próbkach napełnionych zarejestrowano znaczny spadek wydłużenia. Dla czystego polietylenu odnotowano najwyższą, wynoszącą 400% wartość. W próbce zawierającej 25% przemiału zarejestrowano spadek wydłużenia 100% w porównaniu do nienapełnionego tworzywa. Natomiast najmniejszą wartość wydłużenia równą 25% odnotowano dla polietylenu z 50% dodatkiem napełniacza.

Na rysunkach 4, 5 oraz 6 przedstawiono krzywe termograficzne otrzymane podczas badania metodą DMTA.

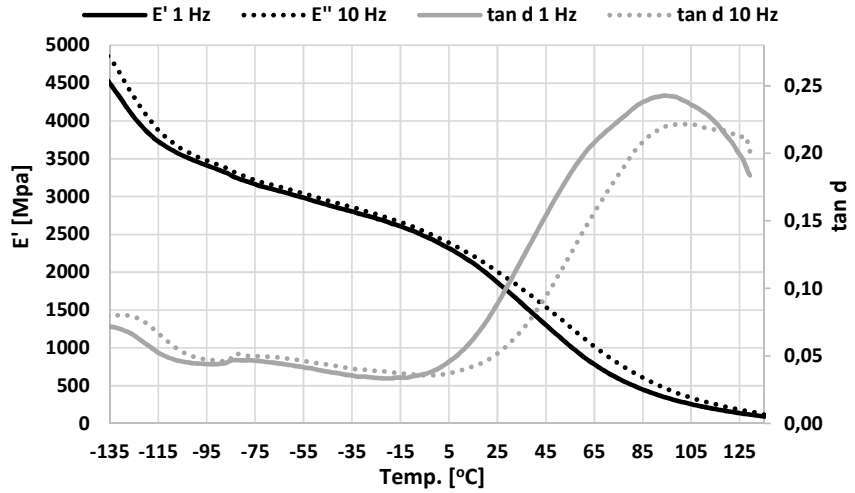
Analiza przeprowadzonych badań wykazuje, że dodatek przemiału z dywaników samochodowych powoduje zmniejszenie zarówno modułu zachowawczego, jak i tangensa kąta stratności. Wartość modułu zachowawczego materiałów napełnionych uległa zmniejszeniu w całym zakresie przebiegu krzywej. Dla polietylenu z dodatkiem 25% przemiału w fazie zeszklenia odnotowano spadek o ok. 400 MPa, natomiast dla próbek napenionych 50% o ok. 300 MPa, w porównaniu do czystego tworzywa. W zakresie fazy odkształceń wysokoelastycznych różnica nie jest już tak wyraźna. Przebieg krzywych zależności modułu zachowawczego od temperatury jest taki sam dla wszystkich badanych kompozytów. Nie zarejestrowano także większych różnic w wartościach. Wszystkie próbki mają również zbliżone wartości modułu zachowawczego E`.



Rys. 4. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury dla PE



Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury dla PE + 25% przemiału



Rys. 6. Zależność modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności mechanicznej od temperatury dla PE + 50% przemiału

Z analizy przebiegu zmian tg δ odpowiednio dla częstotliwości 1 jak i 10 Hz wynika, iż badane materiały mają zbliżoną wartość temperatury zeszklenia. Wartości tg δ w funkcji temperatury również nie uległy większej zmianie. Jedynie powyżej 85°C. zauważono zmniejszenie się wartości tangensa kąta stratności dla próbek napełnionych.

Wnioski

Z przedstawionych badań wynika, iż rozdrobnienie zużytych dywaników samochodowych oraz dodawanie ich jako napełniacza do polietylenu daje możliwość uzyskania kompozytów o zadowalających właściwościach termomechanicznych. Badania twardości metodą wciskania kulki wykazały nieznaczny spadek twardości kompozytów z dodanym przemiałem w porównaniu do próbek z czystego polietylenu. Dla napełnionego polietylenu odnotowano nieznaczne zmniejszenie się stopnia krystaliczności oraz minimalne różnice wartości temperatury topnienia fazy krystalicznej. Odnotowano istotne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie w skutek dodatku napełniacza. Zauważono również zmniejszenie się wydłużenia próbek napełnionych w porównaniu do czystego polietylenu. W badaniach dynamicznych właściwości mechanicznych odnotowano spadek modułu zachowawczego próbek napełnionych jedynie w fazie szklistej. Z kolei wartość tangensa kąta stratności dla próbek kompozytowych uległa nieznacznemu zmniejszeniu dla wartości temperatury powyżej 85°C. Wtryskiwanie elementów z kompozytu polietylenu i rozdrobnionych używanych dywaników samochodowych daje szansę oszczędności nowego tworzywa oraz zmniejszenia ilości odpadów samochodowych.

Literatura

[1] Kozłowski M., *Recykling tworzyw sztucznych w Europie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006.
[2] Merkisz-Guranowska A., *Recykling samochodów w Polsce*, Instytut Technologii Eksploatacji, Poznań-Radom, 2007.
[3] German J., *Podstawy mechaniki kompozytów włóknistych*, Politechnika Krakowska, Katedra wytrzymałości Materiałów, Wydział Inżynierii Lądowej, Kraków 2001.
[4] Małuszyńska I., Bielecki B., Wiktorowicz A., Małuszyński M.J., *Recykling materiałowy i surowcowy odpadów samochodowych*, Inżynieria Ekologiczna, 2012, nr 28, s. 111–118.
[5] Romański L., Kowalczyk M., *Ocena procesu odzysku wybranych odpadów pochodzących z eksploatacji pojazdów samochodowych na przykładzie przedsiębiorstwa Moto-Polis*, Iżynieria Rolnicza, 2010, 2(120), s. 149–156.
[6] Mroziński A., *Problemy recyklingu tworzyw polimerowych*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2010, 49, 5, s. 89–90.

[7] Gnatowski A.*, Influence of injection moulding condition and annealing on thermal properties, structure, color and gloss of composite polyamide 6 with glass beads*, Composites Theory and practice, 2012, nr 2, s. 115–120.
[8] http://www.plasticseurope.pl/Document/tworzywa-sztuczne---fakty-2015.aspx?FolID=2.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 183–193

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.15

Agnieszka Godela, Monika Lewańska, Dominika Olszewska, Magdalena Myga-Nowak
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: a.godela@ajd.czest.pl

BEZPIECZEŃSTWO ŻYWNOŚCI W POLSCE - PRZEGLĄD NAJWAŻNIEJSZYCH ZAGADNIEŃ

Streszczenie. Bezpieczeństwo żywności obejmuje zagadnienia związane m.in. z procesami wytwarzania, przetwarzania czy też dystrybucją żywności. Ujednolicenie europejskiego prawa żywnościowego poprzez wprowadzenie odpowiednich ustaw i rozporządzeń pozwala na kontrolowanie jakości i bezpieczeństwa żywności produkowanej, przetwarzanej oraz konsumowanej nie tylko we własnym kraju, ale również sprowadzanej z całego świata. System zarządzania bezpieczeństwem żywności ma na celu szeroko pojętą ochronę konsumentów z jednoczesnym zagwarantowaniem zrównoważonego i niezakłóconego działania rynku. Współpraca pomiędzy producentami, konsumentami i rządami poszczególnych państw warunkuje odpowiednią jakość i zapewnia bezpieczeństwo produkowanej i dystrybuowanej żywności. Niniejsza praca przedstawia podstawowe pojęcia dotyczące bezpieczeństwa żywności, przegląd obowiązujących w Polsce praw dostosowanych do ustawodawstwa Unii Europejskiej oraz podstawowe systemy zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności pozwalające na uzyskanie żywności bezpiecznej, ekonomicznie dostępnej oraz zaspokajającej potrzeby konsumenta.
Słowa kluczowe: żywność, bezpieczeństwo żywności, systemy zarządzania jakością.

FOOD SAFETY IN POLAND - OVERVIEW OF THE MOST IMPORTANT ISSUES

Abstract. Food safety covers a very wide range of issues concerning all its aspects starting from scratch production through the entire process of production, finally distribution. Unification of European food law by the introduction of relevant laws and regulations, allows us to control the quality and most of all the safety of food produced, processed and consumed in the European Union as well as imported from around the

world. Food safety management system has aiming at the broader consumer protection along with ensuring balanced and smooth functioning on the field. Cooperation between producers, consumers and governments of each country determines the quality and ensures the safety of food produced and distributed. This paper presents the basic concepts of food safety, a review of laws applicable in Poland adapted to EU legislation and basic systems of quality management and food safety can achieve safe food, economically availability and serves the needs of the consumers.
Keywords: food, food safety, quality management systems.

Wstęp

Prawidłowe odżywianie, spożywanie zdrowego, bezpiecznego i smacznego posiłku jest ważnym aspektem ludzkiego życia [20]. Żywność powinna charakteryzować się odpowiednią jakością zdrowotną, której integralną częścią jest bezpieczeństwo. W aktach prawnych i literaturze przedmiotu wykorzystywane jest sformułowanie „jakość i bezpieczeństwo żywności", z których tylko bezpieczeństwo żywności jest regulowane prawnie. Aspekt ten z punktu widzenia nabywcy jest najważniejszą cechą jakości [9]. W krajach uprzemysłowionych, gdzie dylemat bezpieczeństwa żywnościowego jest zwykle nieobecny, problemy zdrowotne związane z żywnością odnoszą się głównie do dwóch czynników: bezpieczeństwa i ryzyka żywieniowego [14]. Żywność bezpieczna to taka, która nie zawiera obcych, toksycznych związków chemicznych, szkodliwych mikroorganizmów i innych ciał fizycznych oraz charakteryzuje się niezbędnym poziomem energii i zestawem składników pokarmowych we właściwych proporcjach, a także jest dostępna fizycznie i ekonomicznie [11].

Bezpieczeństwo żywnościowe

Pojęcie „bezpieczeństwo żywnościowe" po raz pierwszy pojawiło się w słowniku polityki żywnościowej w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Definicja została podana w 1974 roku na Światowej Konferencji Żywnościowej w Rzymie, aby przyjąć ostateczną wersję w 1996 roku na Światowym Szczycie Żywnościowym w Rzymie [19]. Definicja mówi, że na każdym poziomie (od pojedynczego obywatela po państwo) powinien być zapewniony fizyczny i ekonomiczny dostęp do wystarczającej ilości bezpiecznej i pożywnej żywności, która będzie zaspokajała potrzeby człowieka w zależności od jego trybu życia i preferencji. Dodatkowo definicja została poszerzona o aspekt społecznego dostępu do odpowiedniej żywności w 2001 roku przez Organizację Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) [15].

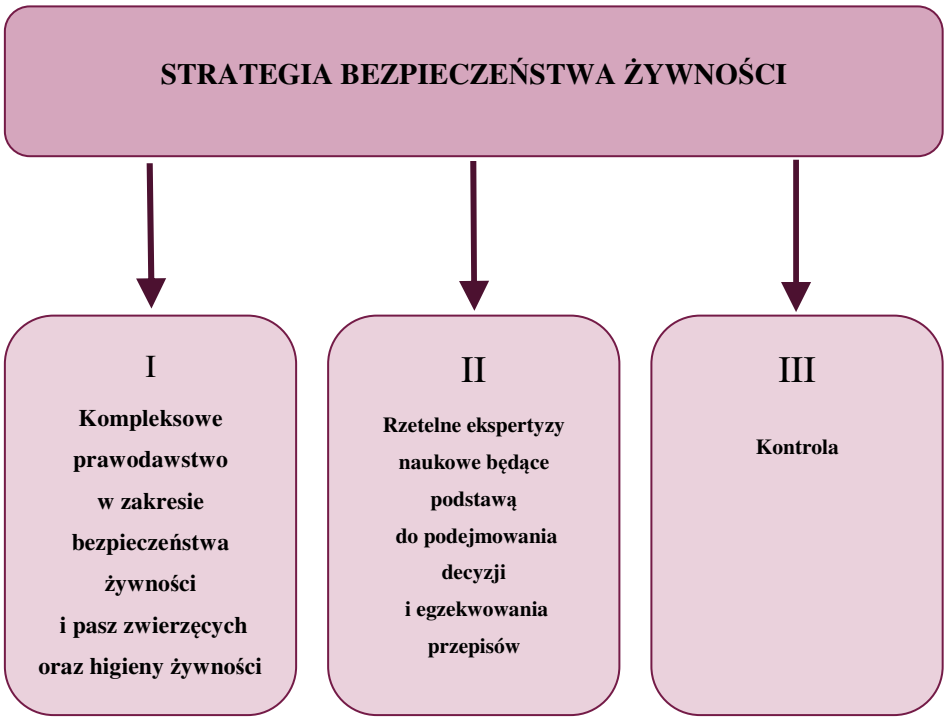
Definicja prawa żywnościowego mówi, że jest to zespół norm prawnych ustalających zasady wytwarzania i obrotu surowcami, produktami spożywczymi, używkami i przedmiotami użytku, które wchodzą w kontakt z nimi, w zakresie niezbędnym do ochrony zdrowia oraz zaspokojenia oczekiwań konsumentów. Bezpieczeństwo zdrowotne żywności określane przez prawo światowe określamy mianem *Codex Alimentarius* (Kodeks Żywnościowy) [8]. Kodeks jest tworzony i ustanawiany za pośrednictwem Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO liczącej obecnie 181 państw członkowskich, w tym całą Unię Europejską. Do głównych zadań komisji należy zapewnienie ochrony zdrowia konsumentów, dbanie o współpracę i uczciwą praktykę handlową, kierowanie i nadzór nad przygotowywaniem oraz pomoc w opracowaniu projektów norm zarówno w zasięgu regionalnym, jak i globalnym, i finalne ich publikowanie [13]. System ten został powołany, aby usprawnić międzynarodowy handel żywnością, a jego priorytetem jest harmonizacja najlepszych idei i koncepcji, które zostały wypracowane przez kraje członkowskie. Dodatkowo *Codex Alimentarius* kładzie znaczny nacisk na etyczne aspekty produkcji żywności [8]. Daje również zapewnienie, że żywność nie spowoduje uszczerbku dla zdrowia konsumenta o ile jest przygotowana oraz spożywana zgodnie z planowanym zastosowaniem [9].

Polityka spójności i finansowania badań dla przemysłu rolno-spożywczego opiera się obecnie na poszukiwaniu wśród dostępnych, nowych lub tradycyjnych wyrobów łączących w sobie zdrowotność, wygodę, wysoką jakość i bezpieczeństwo żywnościowe produktów. Pomimo kilku zaniedbań dotyczących żywności, takich jak obecność dioksyn, melaniny czy nowych szczepów patogenów, wykrywanych w żywności w ostatnich latach, dzięki postępowi w analityce i technologii, wyznacznik jakości żywności w tym zakresie znajduje się po raz pierwszy na tak wysokim poziomie. Jednak odzyskanie pełnego zaufania konsumentów, będzie wymagać dodatkowo właściwej edukacji dotyczącej wyboru żywności oraz jej przydatności do konsumpcji. Utworzenie w 2002 roku Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) pozwoliło na uzyskanie stałego wzrostu bezpieczeństwa żywności. Kwestia dotycząca zapewnienia bezpieczeństwa żywności obejmuje kilkanaście priorytetowych kierunków badań dotyczących m. in. rozwoju mikrobiologii prognostycznej czy konieczności analizy ryzyka w całym łańcuchu powstawania żywności [11].
Z bezpieczeństwem żywnościowym wiążą się również takie pojęcia jak samowystarczalność żywnościowa oraz dostępność ekonomiczna żywności, jednak w Polsce obie te składowe są zapewnione, dlatego możemy rozpatrywać je tylko w aspekcie zapewnienia jakości i bezpieczeństwa żywności [15].

Bezpieczeństwo żywności w świetle norm unijnych

Według Kodeksu Żywnościowego (*Codex Alimentarius)* bezpieczeństwo żywności to ogół czynników zapewniających bezpieczną dla zdrowia i życia człowieka żywność, o ile jej przygotowanie jest prawidłowe i/lub spożycie zgodne z jej przeznaczeniem [4].

Bezpieczeństwo żywnościowe w Polsce poprawiło się w momencie jej wstąpienia do Unii Europejskiej (UE), ze względu na zobowiązanie państw członkowskich do realizacji zadań z zakresu zdrowia publicznego oraz ochrony interesów konsumenta przez ściśle określone rozporządzenia. Wymogi w zakresie produkcji podstawowej dotyczące higieny, tożsamości, składu i bezpieczeństwa produktu, troski o środowisko, o zdrowie zwierząt i roślin oraz o dobrostan zwierząt są jednymi z najsurowszych w świecie. Strategia bezpieczeństwa żywności w Europie obejmuje trzy filary (rys. 1) [15, 10].



Rys. 1 Strategia bezpieczeństwa żywności w Europie [15].

Strategia umożliwia sprawdzenie pochodzenia żywności w koncepcji „od pola do stołu", czyli na wszystkich etapach produkcji i sprzedaży [15] poprzez

zapewnienie dokładnych i przejrzystych informacji o pochodzeniu, składzie i etykietowaniu oraz wykorzystaniu żywności [10].

Pod względem czynników ujętych w szczegółowych przepisach UE za żywność bezpieczną jest uważana taka, która spełnia wymagania wskazane w przepisach Wspólnoty dotyczących bezpieczeństwa żywności. Podstawowym aktem prawnym prawa żywnościowego w UE jest Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 178/2002, w którym w szczególności zostały określone procedury w sprawie bezpieczeństwa żywności oraz powołano Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności [12].

Prawo żywnościowe Unii Europejskiej opiera się na następujących zasadach:

- ochrona zdrowia publicznego, zdrowia roślin oraz zdrowia i dobrostanu zwierząt,
- analiza ryzyka i niezależne doradztwo naukowe,
- środki ostrożności,
- możliwość określenia pochodzenia wszystkich produktów,
- przejrzystość i jasne, jednoznaczne informacje dotyczące jedzenia i paszy,
- jasno określony zakres odpowiedzialności wszystkich uczestników łańcucha rolno-spożywczego (wszyscy uczestnicy łańcucha rolno-spożywczego są odpowiedzialni za wprowadzanie do obrotu bezpiecznej żywności)
- surowe i regularne kontrole,
- szkolenie i edukacja.

Zasady te są wspólne dla wszystkich państw członkowskich UE a ich stosowanie musi być bezwzględnie egzekwowane [10].

Na państwie spoczywa zabezpieczenie jakościowych i zdrowotnych wartości spożywczych. W Polsce obowiązują akty prawne dotyczące bezpieczeństwa żywności, takie jak ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 roku o bezpieczeństwie żywności i żywienia znowelizowana ustawą z dnia 8 stycznia 2010 roku o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia [15]. Zawarto w nich wszystkie wymagania i procedury konieczne do zapewnienia prawidłowej jakości żywności i żywienia zgodnie z przepisami Rady i Parlamentu Europejskiego z dnia 2 stycznia 2002 roku [22].

Zgodnie z prawami obowiązującymi w Polsce i UE niedopuszczona do spożycia jest żywność niebezpieczna dla zdrowia. Określono definicje żywności szkodliwej dla zdrowia i życia człowieka obejmującą żywność szkodliwą dla zdrowia, żywność nieprzydatną do spożycia przez człowieka z powodów innych niż sama szkodliwość oraz środka spożywczego zepsutego (nieprzydatność do spożycia zgodnie z przeznaczeniem), które może wynikać z zanieczyszczenia, procesu gnilnego, rozkładu lub innych czynników skutkujących jego pogorszeniem [12].

Systemy zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności

Kształtowanie jakości i bezpieczeństwa żywności wymaga dokładnej kontroli, co umożliwia stworzenie i wprowadzenie systemów zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności. Oznacza to skupienie się na problemach zapewnienia odpowiednich warunków do produkcji żywności o oczekiwanej jakości i bezpieczeństwie dla konsumenta [8]. Systemy zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności dotyczą kontroli żywności w koncepcji „od pola do stołu", co daje gwarancję produktów niezmiennych pod względem wymagań zdrowotnych [19, 21].
Ogólny opis poszczególnych systemów zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności znajdują się w tabeli 1.

Tab. 1. Systemy stosowane dla zapewnienia wysokiej jakości produktów spożywczych

System	Opis
Dobra Praktyka Produkcyjna (GMP – ang. *Good Manufacturing Practice*)	Określa zasady i działania opisane we właściwych dokumentach, które określają wymagane warunki higieniczne, techniczne i środowiskowe niezbędne do wytwarzania oraz rozprowadzania żywności o prawidłowej jakości zdrowotnej. GMP obejmuje kształtowanie jakości odżywczej, bezpieczeństwa zdrowotnego oraz cech organoleptycznych żywności [19]
Dobra Praktyka Higieniczna (GHP – ang. *Good Hygenic Practice*)	Określa działania oraz warunki higieniczne, które muszą być spełnione i kontrolowane na każdym etapie produkcji i dystrybucji w celu zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności. GHP obejmuje procedury i instrukcje dotyczące realizacji procesów higienicznych w zakładzie, a w szczególności: częstości i czasu mycia oraz dezynfekcji powierzchni produkcyjnych, sprzętu, personelu, częstotliwości i zakresu szkolenia personelu w zakresie GHP [1]
Analiza Zagrożeń i Krytyczny Punkt Kontrolny (HACCP – ang. *Hazard Analysis and Critical Control Point*)	Pozwala na aktywna kontrolę jakości produktów. Jest systemowym postępowaniem mającym na celu identyfikację i oszacowanie skali zagrożeń bezpieczeństwa żywności z punktu widzenia jej jakości zdrowotnej oraz ryzyka wystąpienia tych zagrożeń podczas przebiegu wszystkich etapów produkcji

System	Opis
	i dystrybucji żywności. Umożliwia zlokalizowanie miejsc skażeń i niepożądanych zmian jakości produktu w istniejących procesach przetwórczych [18, 6, 23]. System pozwala opracować metody ograniczające, korygujące lub eliminujące zagrożenia mogące powstawać podczas produkcji żywności [22]
ISO 9001	Normy ISO 9001 określają podstawy systemów zarządzania jakością i przedstawiają właściwą im terminologię [8]. ISO 9001 to międzynarodowa norma zawierająca wszystkie wymagania jakie powinien spełniać system zarządzania jakością w danym zakładzie. Umożliwia dokładne przeanalizowanie zagrożeń wynikających z jego działalności, ich minimalizacje lub skuteczną eliminację Pozwala na ukształtowanie organizacji zgodnie z wymaganymi kryteriami podnosząc jednocześnie jakość i prestiż analizowanego przedsiębiorstwa. Globalny postęp techniczny i organizacyjny wymaga aktualizacji norm w miarę potrzeb co pięć lat - najnowsza nowelizacja normy to ISO 9001;2015 [7]
ISO 22000	Norma definiująca wymagania w zakresie systemów zarządzania bezpieczeństwem żywności stosowana przez przedsiębiorstwa zajmujące miejsca w całym łańcuchu dostaw, np. producenci opakowań, środków czyszczących, dodatków spożywczych itp. które chcą zaprezentować zgodność stosowanych procedur z międzynarodowymi wymaganiami oraz przepisami w zakresie bezpieczeństwa żywności [21]
BRC (British Retail Consortium)	Brytyjska organizacja zrzeszająca kupców zajmująca się bezpieczeństwem i legalnością produktów żywnościowych. Łączy przepisy ISO, HACCP, GMP i GHP formułując wymagania niezbędne do uzyskania bezpiecznych produktów o powtarzalnej jakości. System preferowany przez brytyjskich i skandynawskich odbiorców żywności [5]

System	Opis
IFS (International Food Standard)	System opracowany przez niemieckie i francuskie sieci handlowe, oceniający i gwarantujący bezpieczeństwo zdrowotne sprzedawanej żywności pod tzw. własną marką. W tym przypadku wzrasta odpowiedzialność za sprzedawany produkt, a co za tym idzie ewentualne rozprzestrzenianie opinii o potencjalnie złej jakości produkowanej żywności. Posiadanie systemu IFS preferują francuscy i niemieccy odbiorcy żywności [5]
RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed)	System obowiązujący na terenie wszystkich państw członkowskich Unii Europejskiej dotyczący sposobu szybkiego ostrzegania o niebezpiecznych produktach żywnościowych [22]. System działa na zasadzie sieci. W każdym państwie członkowskim istnieje tzw. punkt kontaktowy zbierający informacje o bezpośrednim lub pośrednim niebezpieczeństwie dotyczącym jakości żywności a następnie powiadamia Komisję Europejską powiadamiającą pozostałe państwa członkowskie [2]

Na terenie Unii Europejskiej obowiązujące przepisy nakazują wdrożenie niektórych systemów zapewniających bezpieczeństwo żywności. Należą tu GHP i GMP - w Polsce obowiązek od 20 lipca 2000 r. oraz HACCP - w Polsce obowiązek od 1 maja 2004 r. Prócz obligatoryjnych, zakłady przemysłu spożywczego mogą wprowadzić inne, nieobowiązkowe systemy zapewniające jakość produkowanej żywności. Należą do nich m.in. normy ISO 22000 oraz ISO 9001, standardy BRC oraz IFS [16], a także zintegrowane systemy zarządzania jakością (ZSZJ) skupiające dwa lub więcej współdziałających i uzupełniających się podsystemów przedsiębiorstwa, dążąc do ciągłego zwiększania efektywności danej organizacji [3]. Jednak aby zapewnić prawidłowo funkcjonujący system zarządzania bezpieczeństwem prócz ustanowienia reguł ważne jest również kształtowanie świadomości i nakreślanie zasad postępowania w przypadku określonych zagrożeń. Odpowiedzialność w pierwszej kolejności powinna dotyczyć zagadnień podstawowych, związanych z własnym obszarem bytowania, a dopiero później aspektów o szerszym charakterze, w tym także globalnym. Dlatego tez niezwykle istotną rolę pełni edukacja, tylko człowiek uświadomiony o istniejących zagrożeniach jest w stanie prawidłowo na nie reagować i przez to sam czuwać nad swoim bezpieczeństwem [17].

Podsumowanie

Rynek żywnościowy nieustannie podlega ocenie polskiego konsumenta. Wybór produktów zależy przede wszystkim od subiektywnej oceny podstawowych cech warunkujących ich odpowiednią jakość w oczach klienta. Zaliczamy tu przede wszystkim cechy sensoryczne, koszty, przekonania, wartości zdrowotne oraz bezpieczeństwo. Obiektywną oceną żywności warunkującą spokojny sen konsumenta zajmują się kompetentne w tej kwestii organy i instytucje państwowe, dokonujące rzetelnej analizy i opiniujące jakość recenzowanej żywności. Publikowane wyniki przeprowadzanych kontroli warunkują bezpieczeństwo żywności we wszystkich ogniwach omawianego łańcucha żywnościowego, a obostrzenia narzucane na producentów żywności przez podmioty nadzorujące dodatkowo pozwalają konsumentowi czuć się bezpiecznie. Skutecznym usprawnieniem i dopełnieniem systemu jest uświadamianie społeczeństwa o wszelkich realnych zagrożeniach płynących z niewłaściwego doboru, przechowywania i konsumpcji produktów żywnościowych. Dzięki sprawnie działającemu systemowi kontroli żywności przemysł spożywczy, zarówno polski, jak i globalny nieustannie podlega procesom ewolucji i doskonalenia, przyczyniając się do osiągania lepszych wyników dotyczących jakości i bezpieczeństwa w przedsiębiorstwach zajmujących się produkcją, przechowywaniem, przetwarzaniem i dystrybucją żywności, która z założenia powinna być wolna od zagrożeń.

Literatura

[1] Bilska A., Kowalski R., *Food Quality and Safety Managment,* [in.] Scientific Journal of Logistic, Vol. 10, No. 3, 2014, pp. 351–361

[2] Buczkowska M., Sadowski T., Gadomska J., *System wczesnego ostrzegania dotyczący żywności i pasz*, Problemy Higieny i Epidemiologii, t. 95, nr 3, 2014, str. 550–555

[3] Ejdys J., Kobylińska U., Lulewicz-Sas A., *Zintegrowane systemy zarządzania jakością środowiskiem i bezpieczeństwem pracy.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej Białystok 2012.

[4] Gawęcki J., *Żywienie człowieka, Podstawy nauki o żywieniu*, cz. I, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.

[5] Jeznach M., *Międzynarodowe standardy zarządzania jakością i bezpieczeństwem żywności w branży rolno-spożywczej.* SGGW Warszawa 2007 pp 63–69

[6] Kafetzopoulos D. P., Psomas E. L., KafetzopoulosP. D., *Measuring the effectiveness of the HACCP Food Safety Management System,* [in.] Food Control, Vol. 33, 2013, pp. 505–513, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.03.044

[7] Kobylińska U., *Ewolucja czy rewolucja? Zmiany w standardzie ISO 9001:2015*. Economics and Menagement, 1, Białystok 2014 pp.205–219
[8] Kołożyn-Krajewska D. (red.), *Higiena Produkcji Żywności,* Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2007
[9] Kołożyn-Krajewska D. *Jakość i bezpieczeństwo żywności w sprzedaży bezpośredniej,* Kancelaria Senatu, Warszawa, 2015
[10] Komisja Europejska, *Zrozumieć Politykę Unii Europejskiej - Bezpieczeństwo Żywności,* Urząd Publikacji Unii Europejskiej, Luksemburg, 2014
[11] Koziołkiewicz M., Nebesny E., Krysiak W., Rosicka-Kaczmarek J., Budryn G., Gałązka-Czarnecka I., Libudzisz Z., *Żywność i Żywienie w XXI wieku. Strategiczny program badawczy,* Społeczna Wyższa Szkoła Przedsiębiorczości i Zarządzania, Łódź, 2011
[12] Kubicz A., *Europeizacja prawa żywnościowego – zagrożenia i korzyści,* [w:] Zeszyt Studencki Kół Naukowych Wydziału Prawa i Administracji UAM, t. 5, 2015, s. 151–163.
[13] Kwiatek K., *Zadanie Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO w systemie zapewnienia bezpieczeństwa i jakości żywności.* Życie Weterynaryjne 85 (10), 2010, pp 852–855
[14] Losasso C., Cibin V., Cappa V., Roccato A., Vanzo A., Andrighetto I., Ricci A., *Food safety and nutrition: Improving consumer behaviour,* [in.] Food Control, Vol. 26, 2012, pp. 252–258, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.01.038
[15] Mikuła A., *Bezpieczeństwo żywnościowe Polski,* [w:] Roczniki Ekonomii Rolnictwa i Rozwoju Obszarów Wiejskich, t. 99, z. 4, 2012, s. 38–48
[16] Morkis G., *Systemy Zarządzania Bezpieczeństwem i Jakością Żywności w przemyśle spożywczym w Polsce*. Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Arobiznesu, t.16, zeszyt 6, Warszawa 2014, pp. 366–370
[17] Prauzner T., *Edukacja dla bezpieczeństwa w świetle aktualnych i historycznych uwarunkowań społeczno-politycznych,* [w:] Paradygmaty badań nad bezpieczeństwem. Infrasturktura krytyczna w procesie zarządzania w sytuacjach kryzysowych. Red. Gałecki A i inni, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Bezpieczeństwa, Poznań 2014, pp. 51–64,
[18] Qianqian G., Harasawa H., *Fruit Deep Processing Product Quality and Food Safety Risk Detection Scheme Based on HACCP System,* [in.] Journal Applied Science and Engineering Innovation, Vol. 3, No. 1, 2016, pp. 13–17
[19] Sitarz S.,Janczar-Smuga M., *Współczesne zagrożenia bezpieczeństwa żywności, możliwości ich kontroli i eliminacji,* [w:] Nauki Inżynierskie i Technologie, t.2, nr 5, 2012, str. 68–94

[20] Szymańska-Brałkowska M., Malinowska E., *Organic food in the aspect of food safety in Poland and in the European Union,* [in.] Economic and Environmental Studies, Vol. 14, No. 3, 2014, pp. 313–327
[21] Toruński J., *Zarządzanie jakością w przemyśle spożywczym,* [w:] Zeszyty Naukowe Uniwersytety Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach, Seria: Administracja i Zarządzanie, t. 95, 2012, str.119–127
[22] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. Dz. U. z 2015 r. poz. 594, 1893, z 2016 r. poz. 65
[23] Wallace C. A., Holyoak L., Powell S. C., Dykes F. C., *HACCP - The difficulty with Hazard Analysis,* [in.] Food Control, Vol. 35, 2014,pp. 233–240, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.07.012

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 195–202

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.16

Marek Hütter[1], Radomir Ščurek[2]
[1] *Ph.D student, Lecturer*
Fire Rescue College, Fire Rescue Service of the Czech Republic
Pionýrů 2069, 738 01 Frýdek-Místek 12, Czech Republic
e-mail: marek.hutter.st@vsb.cz
[2] *University of Occupational Safety Management in Katowice*
Bankowa 8, 40-007 Katowice, Poland

POSSIBILITIES OF MISUSE OF UNMANNED AERIAL VEHICLES (UAV) TO TERRORIST TARGETS

Abstract. This paper deals with description of current technological developments in the field of UAVs and analyzes the possibilities of abuse them with unlawful acts, in particular with regard to the potential application of CBRNE agents. Then describes the incidence of similar events in recent times and predicts its development trend of the future. It is also given the example of theoretical calculation of the effects of selected CBRNE agents in selected area.
Keywords: Unmanned Aerial Vehicle, improvised explosive device, CBRNE substances, terrorist groups.

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA BEZZAŁOGOWYCH STATKÓW POWIETRZNYCH DO CELÓW TERRORYSTÓW

Streszczenie. W publikacji przedstawiono nowoczesne technologie w zakresie bezzałogowych statków powietrznych oraz dokonano analizy możliwości ich wykorzystania w działaniach nielegalnych, ze szczególnym uwzględnieniem zagrożeń CBRNE. Ponadto przedstawiono rzeczywiste przypadki takich działań oraz oszacowano możliwość ich wystąpienia w przyszłości. Zaprezentowano również teoretyczną analizę efektów wystąpienia zagrożeń CBRNE na wybranym obszarze.
Słowa kluczowe: Bezzałogowe statki powietrzne, improwizowane ładunki wybuchowe, czynniki CBRNE, grupy terrorystyczne.

Introduction

Unmanned Aerial Vehicle (UAV) is defined as an aircraft with no pilot on board. UAVs are usually remote controlled aircrafts (flown by a pilot at a ground control station) or can fly autonomously based on pre-programmed flight plans or more complex dynamic automation systems. Complex system, including ground stations and other elements besides the actual air vehicles, is called as the unmanned aerial system (UAS).

Unmanned aerial vehicles were invented initially for military purposes. UAVs came into first use after World War II when unmanned jets, such as the Ryan Firebee started its field operation.

Since then, the number of UAVs in military use increased extremely that the New York Time decided to refer to it as a new paradigm for warfare [1, 2].

The Pentagon now has some 7,000 UAVs, compared with fewer than 50 a decade ago. Within the next decade the Air Force anticipates a decrease in "multirole" UAV (the ones that spy as well as strike) to nearly quadruple, to 536 [1].

The rotor UAVs gradually become available to the general public. The civil and commercial market for unmanned aerial vehicles has grown significantly over the last five years. As approximately 200 000 civilian-use UAVs are being sold worldwide every month. Governments around the world are currently trying to keep up (in terms of legislation) with the speed with which new UAVs are being developed and put to new use [3].

Commercially available UAVs have the potential to be converted into flying attacker, carrying all kind of various explosives, biological, chemical and radiological weapons (CBRNE), capable of hitting targets such as nuclear power stations or other important objects.

Authors of this article consider possibilities which today's commercially available UAVs have and also consider cases of terrorist attacks using UAVs in the past.

UAVs in the hands of terrorist groups

With the increasing availability of UAVs and their technological development, the UAVs can become a dangerous weapon in the hands of terrorists. A range of terrorist and insurgent groups have already deployed UAVs for attacks and intelligence gathering.

Today's commercial UAVs are exploitable mainly in two ways:

- for placement improvised explosive devices (IEDs), CBRN substances, etc.
- for reconnaissance of area

Well known terrorist group Hezbollah allegedly has a small fleet of UAVs, including Iranian Ababil-3 and Shahed-129. The Ababil-3 is a small reconnaissance UAV with limited range and flight endurance. It's also been deployed by the Sudanese armed forces in the former Iranian ally's various civil conflicts. But the Shahed-129 is superficially similar in design to the US's Reaper and Predator platforms, and Iranian military officials claim that the UAV can carry as many as 8 Sadid missiles [4].

Some reports estimate that the fleet includes up 200 platforms for reconnaissance and combat missions. In November 2004, Hezbollah allegedly flew an Iranian UAV over parts of northern Israel before returning to Lebanese territory. In August 2006, Hezbollah launched three small Ababil UAV with explosive payloads, with the purpose of attacking Israeli military targets. The UAV were destroyed by Israeli F-16s. In October 2012, Hezbollah supposedly flew a small UAV 35 miles into Israeli airspace with the aim of undertaking reconnaissance on a nuclear reactor. An Israeli aircraft destroyed the UAV before it could return back to Lebanon. Attacks of Hezbollahs' UAVs supplied into Israel from Lebanon have occurred with increased frequency and sophistication since 2012. Although they are used only for purposes of reconnaissance, they have the potential for future attacks on military and civilian targets. Much depends on the political situations [3, 5, 6].

Hamas's military wing Al-Qassam Brigades in December 2014 launched a locally manufactured UAV at a Gaza City terror group's 27th anniversary march in honor of the founding of the group, prompting the Israel Air Force to raise its alertness level. The UAV activity led the air force to summon jets to the area, but no shots were fired at the unmanned aerial vehicle [7].

In January 2014 Hamas allegedly launched several unmanned aerial vehicles into the Israeli skies. In a statement the group said, that the planes, loaded with explosives, flew 60 kilometers deep in the Israeli skies. Al-Qassam said the planes were launched to carry out certain missions without giving details of what the missions would be [8].

On the seventh day of Operation Protective Edge in the summer of 2014, a Hamas UAV infiltrated southern Israel. It was intercepted by a Patriot missile near Ashdod.

More recently (in July 2015) al-Qassam Brigades revealed that a special unit took over an Israeli Skylark I UAV and was able to making it operational. The Skylark I UAV, developed by Elbit Systems, is used by the Artillery Corps. It has crashed in Palestinian areas in the Gaza Strip and the West Bank several times over the past few years [9].

The so-called Islamic State uses UAVs especially for reconnaissance purposes. In case of assault on the Baiji oil refinery complex (in April 2015), several scenes were shown by using of unmanned aerial vehicles.

The use of UAV allowed the Islamic State to gather information to be used by commanders for command and control purposes, as well as act as spotters for artillery pieces.

This was not the first time the Islamic State has used UAVs on the battlefield. In August 2014, the group released a video showing its forces using UAV in a similar fashion at the Syrian Army's Brigade 93 base in Raqqah province [10].

David Cameron, the Prime Minister of Great Britain, warned that terrorists of the Islamic State are planning to use UAVs to spray nuclear material over Western cities in a horrific "dirty bomb" attack. The risk is that jihadists want to buy basic UAV that are widely available online for transport radioactive material into the heart of major cities in a strike that could kill thousands. Cameron said that the danger of Islamic State getting hold of nuclear material was "only too real" [11].

Characteristics of selected UAVs

Most commercially available models are rotary multicopters UAVs (quadcopter - four propellers, hexacopter - six propellers, octocopter - eight propellers). UAVs are more operative in a small area in comparison with the UAV with fixed wings. In case of terrorists' attack at some location in Europe, it is much more probable, that these groups would use some multicopter unmanned aerial vehicle.

Below (Table 1) is given a list of some commercial UAVs and we show also important characteristics (payload, flight time, range, maximum speed) in terms of their potential exploitability of hostile groups.

Tab. 1 Important characteristics of UAVs

Model	Payload (kg)	Max. speed (m/s)	Flight time (min.)	Range (km)
DJI Phantom 3	cca 1.1[12)]	20	28	3.5
Robodrone Kingfisher	5	14	60	2
UAVEX Octocopter	10	-	35	-
DJI Phantom 4	0.46[13)]	20	28	5
DJI Inspire 1	0.63[13)]	18	18	5
SkyJib-X4 XL Ti-QR	7.5	86.4[3)]	15	3-25

We can consider from the above mentioned characteristics that commercially available UAVs have a relatively small payload, but payload is one of the most critical characteristics for prediction of damages. Maximum value of payload is only 7.5 kg. 7.5 kg of explosives likely do not cause so much damage compared to 7.5 kg of hazardous chemical weapons or another type of CBRN. Figure 1 shows a range of explosion of 7.5 kg TNT explosives on the street Sabinowska 62/64 in Częstochowa (Poland).

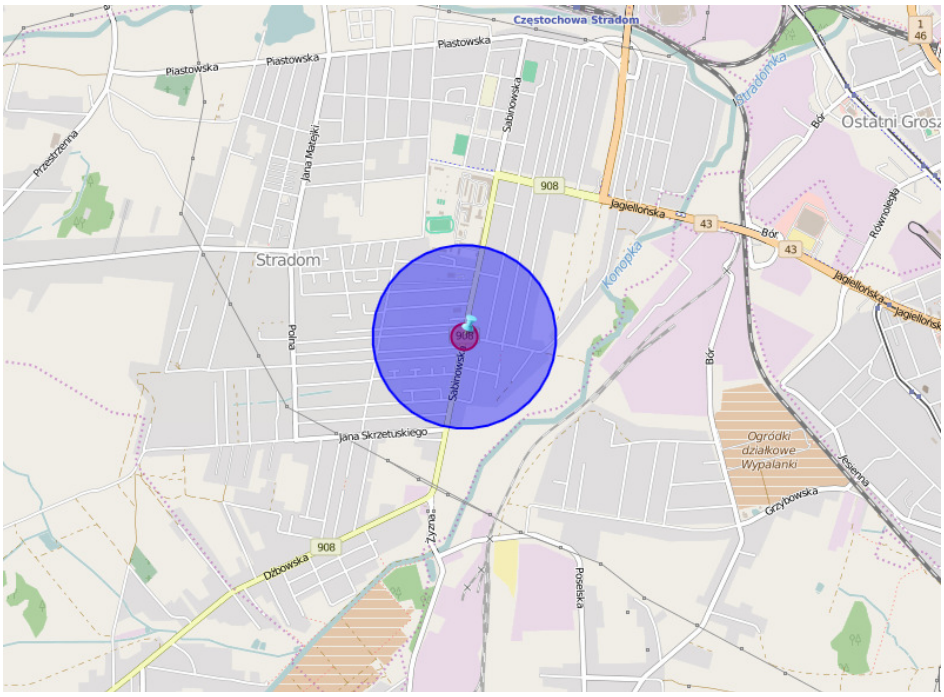


Fig. 1. Range of explosion of 7.5 kg TNT in Częstochowa. Terex was used for this assessment

Figure 2 shows the consequences of the explosion of 7.5 kg TNT.

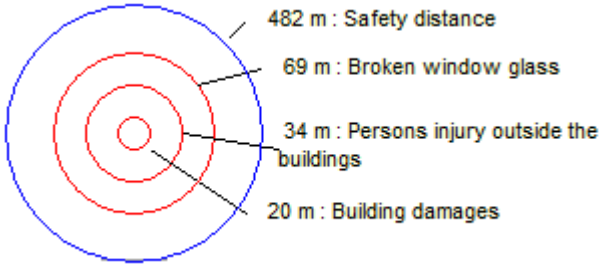


Fig. 2. Consequences of the explosion of 7.5 kg TNT. Terex was used for this assessment

Figures 3 and 4 show the consequences of 7.5 kg mustard gas attack.

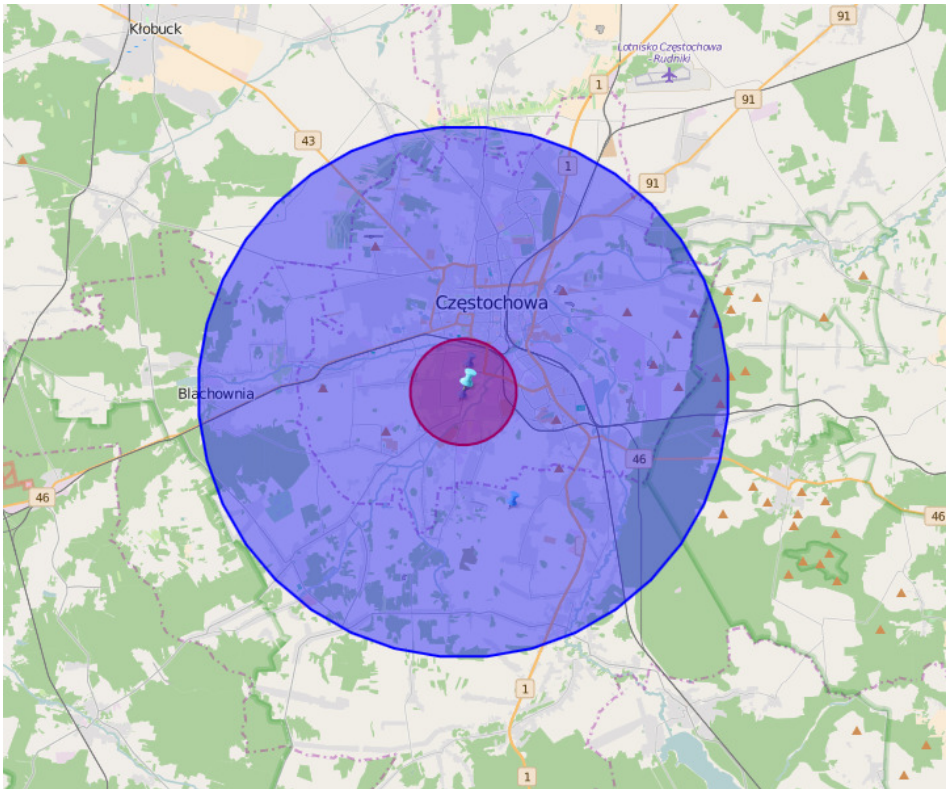


Fig. 3 Result of 7.5 kg of mustard gas (Yperit) attack. Terex was used for this assessment

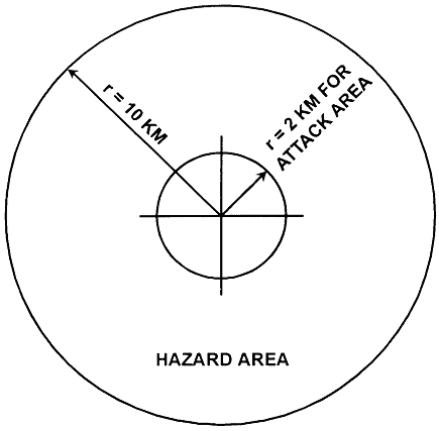


Fig. 4 Schematic representation of the effect of 7.5 kg mustard. Terex was used for this assessment

Initial conditions of attack are following:
Type of substance: N-yperit, surface air temperature: 20°C, downwind speed 10 km/h, Day-Summer, urban area.
From these result we can consider, that much more dangerous would be use some chemical, biological and radiological substance.

Conclusion

Unmanned aerial vehicle at this time presents the extreme risk because of their capabilities and widespread availability. Small rotor UAV are really available for a wide range of population, including terrorists. A range of terrorists groups have already demonstrated the ability to use civilian UAV for attacks and intelligence gathering. Certain restriction for using UAV is their small payload (for explosives).

Unmanned aerial vehicles can pose serious threat to society in case of sophisticated use of chemical, biological and radiological substances.

References

[1] Bumiller, Elisabeth a Thom Shanker. *War Evolves With Drones, Some Tiny as Bugs*. The New York Times [online]. [cited 2016-05-23]. Available from: http://www.nytimes.com/2011/06/20/world/20drones.html?pagewanted=all&_r=0

[2] *Drones: a history of flying robots*. Nesta [online]. [cited 2016-05-23]. Dostupné z: http://www.nesta.org.uk/drones-history-flying-robots

[3] Abott, Chris, Matthew Clarke, Steve Hathorn a Scott Hickie. *Hostile drones: The hostile use of drones by non-state actors against british targets* [online]. London: Remote Control project, 2016, (January), 21 [cit. 2016-05-23]. Available from:: http://remotecontrolproject.org/press-release-civilian-drones-at-risk-of-being-used-by-terrorist-and-other-hostile-groups-stricter-regulation-and-countermeasures-needed-new-report-finds/

[4] Rosen, Armin. *Here's Hezbollah's game-changing secret drone base*. Business insider [online]. 2015 [cited 2016-05-23]. Available from: http://www.businessinsider.com/hezbollahs-secret-drone-base-2015-4

[5] Hoenig, Milton. Hezbollah and the Use of Drones as a Weapon of Terrorism. Public Interest Report [online]. 2014, 67(2), 5 [cited 2016-05-23]. Available from: https://fas.org/wp-content/../Hezbollah-Drones-Spring-2014.pdf

[6] Hubbard Ben. *Syrian Fighting Gives Hezbollah New but Diffuse Purpose.* The New York Times, May 20, 2014.
[7] Newman Marissa. *Jets scrambled after Hamas launches drone over Gaza*. The times of Israel [online]. 2014 [cited 2016-05-23]. Available from: http://www.timesofisrael.com/israel-scrambles-jets-after-hamas-launches -drone-over-gaza/
[8] *Al-Qassam Brigades launch unmanned drones into Israel*. The Middle East Monitor *(MEMO)* [online]. 2014 [cited 2016-05-23]. Available from: https://www.middleeastmonitor.com/20140714-al-qassam-brigades -launch-unmanned-drones-into-israel/
[9] Kais Roi a Liad OSMO. *Hamas claims captured Israeli drone, made it operational.* Ynetnews.com [online]. Israel, 2015 [cited 2016-05-23]. Available from: http://www.ynetnews.com/articles/0,7340,L-4690273,00.html
[10] Weiss Caleb. *Islamic State uses drones to coordinate fighting in Baiji*. The Long War Journal [online]. 2015 [cited 2016-05-23]. Available from: http://www.longwarjournal.org/archives/2015/04/islamic-state-uses -drones-to-coordinate-fighting-in-baiji.php
[11] Riley-Smith Ben. *Isil plotting to use drones for nuclear attack on West*. The Telegraph [online]. 2016 [cited 2016-05-23]. Available from: http://www.telegraph.co.uk/news/2016/04/01/isil-plotting-to-use-drones-for-nuclear-attack-on-west
[12] DJI Phantom 3 Payload Test-How much Can Phantom 3 Pick Up? [online]. youtube.com, 2015 [cit. 2016-05-26]. Available from: https://www.youtube.com/watch?v=-ZJJf93vrFA
[13] DJI Phantom 4 vs Inspire 1 v.2.0. DJI-Phantom4.com [online]. [cit. 2016-05-26]. Dostupné z: http://dji-phantom4.com/dji-phantom-4-vs-inspire-1/

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 203–213

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.17

Adam Idzikowski, Anna Makowska
Katedra Systemów Technicznych i Bezpieczeństwa
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: adam.idzikowski@poczta.fm

OCENA BEZPIECZEŃSTWA PRACY NA STANOWISKACH ADMINISTRACYJNYCH W JEDNOSTKACH SAMORZĄDU TERYTORIALNEGO

Streszczenie: Bezpieczeństwo i higienę pracy można zdefiniować jako stan warunków pracy oraz zachowań pracowników, które zapewniają odpowiedni poziom ochrony zdrowia i życia przed zagrożeniami w środowisku pracy. Właściwy stan bezpieczeństwa w miejscu pracy jest bardzo ważnym elementem dla utrzymania poprawnego funkcjonowania przedsiębiorstwa, organizacji, jak również jednostek samorządu terytorialnego lub innych instytucji. Odpowiednie warunki pracy wpływają znacząco na rozwój i wzrost wydajności pracy oraz ograniczenie strat powstających na skutek awarii, przerw w pracy czy wypadków.
W artykule dokonano analizy zagrożeń i oceny ryzyka zawodowego na wybranych stanowiskach pracy metodą Risk Score, zaproponowano również działania na rzecz poprawy bezpieczeństwa pracy.
Słowa kluczowe: zagrożenia, ocena ryzyka zawodowego, działania profilaktyczne.

ASSESSMENT OF OCCUPATIONAL SAFETY AT ADMINISTRATIVE POSITIONS IN LOCAL GOVERNMENT UNITS

Abstract: Occupational health and safety can be defined as the state of working conditions and behavior of employees providing an appropriate level of the protection of health and life against risks in the working environment. The provision of an appropriate level of safety in a workplace is very important to maintain an adequate operation of an enterprise, organization as well as local government units or other institutions. Ap-

propriate working conditions significantly affect the development and growth in labor productivity and reduction in losses resulting from failures, interruptions or accidents. In the paper, there has been conducted the analysis of risks and assessment of the occupational risk at selected workplaces with the Risk Score method. There have also been proposed the actions for the benefit of improvement in occupational safety.
Keywords: risks, assessment of occupational risk, preventive measures.

Wprowadzenie

Zapewnienie właściwego stanu bezpieczeństwa w miejscu pracy jest bardzo istotnym elementem utrzymania poprawnego funkcjonowania całego przedsiębiorstwa. Odpowiednie warunki w pracy wpływają znacząco na rozwój całej firmy poprzez wzrost wydajności, jak i poprawę jakości wykonywanej pracy oraz ograniczenie strat powstających na skutek awarii, przerw w pracy czy wypadków. Bezpieczeństwo pracy ma na celu zapobieganie wypadkom przy pracy oraz zapewnienie nieszkodliwych warunków, które powinny być zachowane w zakładzie pracy, aby pracownicy mogli wykonywać swoje zadania bezpiecznie i bez szkody dla zdrowia [5]. W celu zapewnienia odpowiednich warunków i bezpieczeństwa pracy zostały wydane dyrektywy określające techniczne standardy maszyn, urządzeń wytwórczych i technologii, jak też niezbędne wymagania w zakresie warunków środowiska pracy, ochrony bezpieczeństwa i higieny oraz zdrowia pracowników [3]. Zastosowane rozwiązania mają zapewnić wysoki poziom ochrony wszystkich pracowników, a zwłaszcza określonych grup zawodowych, narażonych na szczególne ryzyko związane z działaniem czynników rakotwórczych, biologicznych i chemicznych w środowisku pracy. Pracodawca jest zobligowany do oceny stopnia ryzyka oraz do zapewnienia odpowiednich warunków pracy i kształcenia pracowników w zakresie BHP. Zagwarantowanie odpowiednich warunków pracy wymaga od pracodawców określenia czasu pracy, zapewnienia płatnych dni świątecznych, corocznego płatnego urlopu oraz skróconego czasu pracy dla pracujących w warunkach szkodliwych i niebezpiecznych dla zdrowia [4].

W wyniku identyfikacji zagrożeń za pomocą różnych metod określa się ryzyko zawodowe, a następnie stwierdza, czy jest ono dopuszczalne, akceptowalne, czy nie do przyjęcia. W przypadku, kiedy ryzyko zawodowe jest zbyt duże należy wdrożyć działania, które będą mu zapobiegały, likwidowały lub utrzymywały na dotychczasowym poziomie. Oceniając ryzyko zawodowe, należy wziąć pod uwagę skutki, jakie mogą one powodować, w szczególności [1]:

- wykaz i klasyfikację czynników biologicznych,
- rodzaj i czas trwania narażenia na działanie czynnika szkodliwego,
- potencjalne skutki chorobowe w wyniku narażenia (np. alergie, choroby),
- drogę przenoszenia,

- istnienie skutecznej szczepionki,
- wykonywane prace przy dużym stężeniu danego czynnika,
- wykonywanie pracy z czynnikami znajdującymi się w wysokiej grupie ryzyka lub infekcyjnymi,
- potencjalnego działania alergizującego lub toksycznego szkodliwego czynnika biologicznego lub chemicznego,
- chorób, które mogą wystąpić w następstwie narażenia,
- stwierdzonych chorób, które mają bezpośredni związek z wykonywaną pracą,
- profilaktyki i działań zapobiegawczych.

Eliminacja źródeł czynników niebezpiecznych i szkodliwych może być realizowana poprzez:

- dobór nieszkodliwych materiałów lub zastępowanie bardziej szkodliwych mniej szkodliwymi materiałami,
- dobór procesów technologicznych oraz maszyn i urządzeń nie stwarzających zagrożeń czynnikami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi,
- unieszkodliwianie odpadów.

Systemowe zarządzanie bezpieczeństwem jest metodą, która pozwala uporządkować i usystematyzować wszelkie działania związane z ochroną pracy, a jej istotą jest pełne i udokumentowane zaangażowanie zarówno władz miasta, jak i urzędników w autentyczne działania na rzecz bezpieczeństwa pracy. W szczególności polega to na konsekwentnej realizacji ustalonych działań obejmujących [2]:

- opracowanie i ogłoszenie załodze polityki oraz celów w zakresie BHP, będących wyrazem zaangażowania najwyższego kierownictwa urzędu,
- określenie odpowiedzialności i uprawnień poszczególnych pracowników w zakresie działań na rzecz BHP,
- zapewnienie właściwych szkoleń oraz motywowanie pracowników do bezpiecznej i higienicznej pracy.

Analiza zagrożeń i ocena ryzyka zawodowego na wybranych stanowiskach pracy metodą Risk Score

Analiza zagrożeń w środowisku pracy

Miejsce pracy to środowisko, w którym nieraz bezpieczeństwo człowieka jest znacząco zagrożone. Zgodnie z regulacjami prawnymi, pracodawca zobowiązany jest zarówno do wdrażania, jak i do przestrzegania zasad bezpieczeństwa oraz higieny pracy. W celu zminimalizowania możliwości wystąpienia zagrożeń i łagodzenia ich następstw, na każdym stanowisku pracy należy prowadzić szczegółową identyfikację zagrożeń i ocenę ryzyka zawodowego. Iden-

tyfikacja zagrożeń na danym stanowisku pracy powinna być skorelowana z zakresem zadań, które zostały powierzone pracownikowi w momencie przyjęcia go do pracy. Należy zatem uznać, że identyfikacja zagrożeń na stanowisku pracy to proces rozpoznawania tego, czy dane zagrożenie istnieje, jak i dokładnego określenia jego charakterystyki.

Analizę zagrożeń przeprowadzono na stanowisku pracy sekretarza oraz informatyka w jednostkach samorządu terytorialnego, według czterech głównych kategorii takich jak:

- czynniki ryzyka związane z ergonomią,
- środowiskowe czynniki zagrożenia,
- czynniki ryzyka związane z osobowością,
- inne.

W tabeli 1 zawarto otrzymane w toku badań wyniki, gdzie N – oznacza nie, T – oznacza tak.

Tab. 1. Listy kontrolne dla stanowiska sekretarza i informatyka - *identyfikacja zagrożeń na stanowisku pracy*

l.p.	**Czynniki ryzyka związane z ergonomią**	**Sekretarz**	**Informatyk**
1.	Obciążenie fizyczne (możliwość przeciążenia układu kostno-stawowego)	N	N
2.	Statyczne obciążenie fizyczne (praca wymuszająca daną pozycję ciała)	N	T
3.	Obciążenie psychiczne (stres)	T	T
4.	Obciążenie umysłu (praca angażująca znaczny wysiłek umysłowy)	T	T
5.	Niepoprawna organizacja pracy (nieprawidłowy czas pracy, zmianowość oraz metody pracy - przemęczenie, wypadki)	N	T
6.	Brak przerw w toku pracy lub też złe ich organizowanie (niewystarczający odpoczynek)	N	N
l.p.	**Środowiskowe czynniki zagrożenia**	**Sekretarz**	**Informatyk**
1.	Zbyt mała przestrzeń do pracy (ograniczenie zakresu ruchów)	N	N
2.	Brak możliwości regulacji siedziska	N	N
3.	Niepoprawne rozmieszczenie urządzeń biurowych	N	T
4.	Brak możliwości do zmiany pozycji w toku pracy	N	N

l.p.	Środowiskowe czynniki zagrożenia	Sekretarz	Informatyk
5.	Ograniczona przestrzeń (dojścia lub przejścia w miejscu pracy)	N	N
6.	Nieodpowiedni mikroklimat (wentylacja w miejscu pracy)	N	N
7.	Układanie oraz wyciąganie dokumentacji (możliwość upadku z drabiny, uderzenia przez spadający element)	T	T
8.	Złe oświetlenie (przeciążenie wzroku, możliwe potknięcie się oraz upadek)	N	T
9.	Mała czytelność obrazu na monitorze (przeciążenie wzroku)	N	T
10.	Przygotowywanie ciepłego posiłku (możliwość oparzenia przy kontakcie z gorącymi elementami)	T	T
11.	Prowadzenie pojazdów służbowych (możliwe złamania, potłuczenia, jak i urazy kręgosłupa czy paraliż, a nawet śmierć w wyniku wypadku drogowego)	N	N
12.	Zamykanie drzwi w samochodzie (możliwość zranienia, stłuczenia czy zmiażdżenia grożącego amputacją w skutek przytrzaśnięcia kończyny)	N	N
13.	Przemieszczające się środki transportu (możliwość uderzenia albo najechania przez inny środek transportu podczas przemieszczania się)	T	N
14.	Hałas (pracujące urządzenia biurowe lub też dźwięk silnika pojazdu transportowego oraz ruch uliczny)	T	N
15.	Pożar (możliwość poparzenia, zatrucia czy nawet śmierci w kontakcie z ogniem, wysoką temperaturą i gazami)	T	T
16.	Prąd elektryczny (możliwość porażenia prądem elektrycznym lub też wystąpienia oparzenia termicznego)	T	T
17.	Czynniki biologiczne w postaci wirusów, bakterii, grzybów i innych (możliwość infekcji)	T	T
18.	Agresja osób trzecich (w tym napad rabunkowy, możliwość uderzenia czy postrzelenia przez osobę trzecią, znieważenia słownego)	T	T

l.p.	Czynniki ryzyka związane z osobowością	Sekretarz	Informatyk
1.	Brak niezbędnych kwalifikacji	N	N
2.	Luki w szkoleniach pracowniczych w zakresie BHP	N	N
3.	Nieposiadanie aktualnych badań lekarskich	N	N
4.	Nieposiadanie bieżących badań specjalistycznych	N	N

Źródło: opracowanie własne.

Jak wynika z przeprowadzonej analizy, na każdym ze stanowisk objętych badaniem występuje zespół czynników mogących powodować zagrożenie na stanowisku pracy. Z racji wielu zadań do wykonywania, sekretarz narażony jest głównie na stres oraz znaczne obciążenie umysłowe. Analiza wykazała, iż jego stanowisko pracy jest przygotowane w sposób odpowiedni, a ewentualne zagrożenia mogą pojawić się w kontakcie z prądem, podczas przemieszczania się po budynku oraz poza nim, podczas transportu. Dodatkowym elementem ryzyka zawodowego jest w przypadku tego stanowiska pracy kontakt z innymi ludźmi. Wówczas pojawia się zagrożenie biologiczne – wirusy, grzyby i inne drobnoustroje. Dodatkowo sekretarz może być też narażony na agresję ze strony osób trzecich – zarówno współpracowników, jak i petentów. Konieczność koordynacji wielu działań sprawia, że czasem jego rola sprowadza się do pozycji mediatora i koordynatora działań współpracujących ze sobą jednostek.

Stanowisko pracy informatyka narażone jest natomiast na większe zagrożenia związane z ergonomią. Praca przy komputerze często wymusza daną pozycję ciała, co przekłada się na statyczne obciążenie fizyczne. Jest to także wysiłek dla umysłu i niejednokrotnie praca pod presją czasu. Sytuacje stresogenne pojawiają się w momencie konieczności napraw nagłych awarii. Konieczność czuwania nad prawidłowym działaniem sprzętu informatycznego, organizacja zaplecza niezbędnego do poprawnego funkcjonowania całej organizacji, to bardzo odpowiedzialne zadania. Zdarza się także, że praca informatyka nie kończy się po 8 godzinach. Stąd zagrożenie niepoprawną organizacją pracy. Ilość sprzętu niezbędnego do pracy dodatkowo przysparza problemu w postaci nieodpowiedniego rozmieszczenia urządzeń biurowych. Informatyk, poza własnymi urządzeniami, często ma do czynienia w najbliższym otoczeniu także ze sprzętem komputerowym innych osób, który musi zostać poddany konfiguracji czy też usprawnieniu. Kolejne zagrożenie na tym stanowisku pracy związane jest z przeciążeniem wzroku. Praca przy monitorze wymaga częstych przerw. Jest to istotny czynnik pozwalający na zachowanie dobrego wzroku przez długie lata życia. Przygotowywanie nowych stanowisk pracy, aktualizacja informacji na stronie internetowej, serwis i naprawa komputerów związane są z obcowaniem z ludźmi. Wzrasta więc zagrożenie infekcjami i różnego rodzaju chorobami.

Dodatkowo może pojawić się agresja osób trzecich. Ostatnim czynnikiem wpływającym na zagrożenie na tym stanowisku pracy jest ryzyko zastosowania nieodpowiednich instrukcji stanowiskowych.

Ocena ryzyka zawodowego metodą Risk Score

Ocena ryzyka zawodowego jest określona wymogami prawa. Główne powody, dla których należy ją wykonywać to:

- zmniejszenie ryzyka pojawienia się skutków zagrożeń poprzez eliminację zagrożeń o charakterze nieakceptowalnym;
- zmniejszenie ryzyka wystąpienia utraty zdrowia przez pracownika i konieczności wypłaty dożywotniej renty;
- uzyskanie zabezpieczenia przed nałożeniem kar.

Ocenę ryzyka zawodowego przeprowadzono według metody Risk Score. Użyte do badań symbole oznaczają:

- P – prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia wypadkowego,
- E – czas wystawienia na działanie szkodliwego czynnika,
- S – możliwe skutki jak i ich ciężkość.

Wskazane elementy służą do obliczenia parametru R

$$(R=P\times S\times E)$$

Wyniki analizy oceny ryzyka zawodowego na wybranych stanowiskach pracy zamieszczono w tabelach 2–3.

Z przeprowadzonej oceny ryzyka zawodowego wynika, że stanowisko pracy sekretarza w jednostkach samorządu terytorialnego narażone jest na działanie czynników niebezpiecznych i uciążliwych, mogących stwarzać zagrożenie. Należy zaliczyć stres, praca przy komputerze w wymiarze powyżej czterech godzin dziennie oraz niewłaściwie zaprojektowane stanowisko pracy (ergonomia stanowiska pracy). Praca pod presją czasu, wielozadaniowość oraz elastyczne godziny pracy sprawiają, że wiele osób narażonych jest na ciągły stres w pracy. Czynnik ten przekłada się zarówno na efektywność ich pracy, jak i ogólny stan zdrowia. Zagrożenia związane z niepoprawną postawą ciała przekładają się natomiast na bóle kręgosłupa oraz stawów. Pozycja siedząca oraz brak ruchu przez większą część dnia są bardzo niebezpieczne. Dodatkowym zagrożeniem jest praca na komputerze – nieodpowiednie ustawienie monitora czy też parametrów jego jasności, często wpływają negatywnie na wzrok. Ostatnim z czynników, który stwarza średnie zagrożenie na stanowisku pracy sekretarza jest kontakt z innymi ludźmi i wzrost prawdopodobieństwa zachorowania. W dużych skupiskach ludzi kontakt z wirusami, bakteriami czy też innymi drobnoustrojami jest wzmożony.

Tab. 2. Ocena zagrożeń metodą Risk Score dla sekretarza

Źródło	Zagrożenie	Przyczyny	S	E	P	R	Wynik	Prewencja
Miejsce pracy	Obciążenie fizyczne układu mięśniowo szkieletowego (bóle oraz zwyrodnienia kręgosłupa jak i stawów)	Niezdatne siedziska, używanie mebli nie odpowiednich do parametrów pracownika (brak podparcia dla nadgarstków oraz dostatecznej powierzchni roboczej)	3	6	1	18	Zagrożenie pomijalne	Stosowanie przerw w pracy, stworzenie ergonomicznego stanowiska pracy
Praca z komputerem powyżej 4 godzin dziennie	Narażenie wyroku (osłabienie widzenia, łzawienie oczu, bóle oczu oraz głowy)	Złe ustawienie monitora, rozmyty obraz, obecność dużych kontrastów pomiędzy ekranem, klawiaturą oraz dokumentami, starte oznaczenia na klawiszach, brak okularów korekcyjnych	3	10	3	90	Zagrożenie średnie	Przerwy w pracy, stałe badania okresowe wzroku oraz korzystanie z okularów korekcyjnych
Upadek	Potłuczenie, zwichnięcie lub złamanie kończyn	Śliska lub mokra podłoga, luźno leżące i wiszące przewody, otwarte szuflady i szafki	3	6	3	54	Zagrożenie małe	Wzmożona koncentracja i odpowiednie obuwie
Stres	Zmęczenie oraz obciążenie psychiczne	Nadmierna ilość obowiązków, źle rozplanowane działania, zbyt duża ilość godzin pracy	3	6	3	18	Zagrożenie pomijalne	Odpowiednia organizacja pracy, oddelegowanie części obowiązków
Wyposażenie biura	Upadek rzeczy, przedmiotów	Przechowywanie dokumentów na zbyt wysokich regałach czy półkach, niestabilność mebli biurowych	3	6	1	18	Zagrożenie pomijalne	Konieczność zachowania porządku w dokumentach oraz dbanie o dobry stan techniczny mebli biurowych
Instalacje elektryczne	Pożar	Instalacja elektryczna z wadami, zostawienie urządzeń emitujących ciepło bez nadzoru, używanie otwartego ognia w miejscach niedozwolonych, nie działający sprzęt gaśniczy	40	6	0,5	120	Zagrożenie średnie	Postępowanie zgodne z przepisami oraz stałe kontrole i przeglądy
Hałas	Uszkodzenie narządów słuchu	Sprzęty biurowe emitujące hałas	3	6	0,5	9	Zagrożenie pomijalne	Dbałość o utrzymanie sprzętu wysokiej jakości
Chorzy współpracownicy i petenci	Zagrożenie biologiczne	Kontakty międzyludzkie ze współpracownikami jak i petentami	3	6	1	18	Zagrożenie pomijalne	Dbałość o stan zdrowia, okresowe szczepienia
Urazy termiczne	Poparzenia skórne podczas przygotowywania ciepłych posiłków	Własna nieuwaga, pośpiech	1	6	3	18	Zagrożenie pomijalne	Kontrola wykonywanych działań

Źródło: Opracowanie własne.

Tab. 3. Ocena zagrożeń metodą Risk Score na stanowisku pracy - informatyk

Źródło	Zagrożenie	Przyczyny	S	E	P	R	Wynik	Prewencja
Miejsce pracy	Obciążenie fizyczne układu mieśniowo szkieletowego (bóle oraz zwyrodnienia kręgosłupa zespół cieśni nadgarstka,)	Niezdatne siedziska, używanie mebli nie odpowiednich do parametrów pracownika (brak podparcia dla nadgarstków oraz dostatecznej powierzchni roboczej)	3	6	6	108	Zagrożenie średnie	Stosowanie przerw w pracy, stworzenie ergonomicznego stanowiska pracy
Praca z komputerem powyżej 4 godzin dziennie	Narażenie wzroku (osłabienie widzenia, łzawienie oczu, bóle oczu oraz głowy)	Złe ustawienie monitora, rozmyty obraz, obecność dużych kontrastów pomiędzy ekranem, klawiaturą oraz dokumentami, starte oznaczenia na klawiszach, brak okularów korekcyjnych	3	10	3	90	Zagrożenie średnie	Przerwy w pracy, stałe badania okresowe wzroku oraz korzystanie z okularów korekcyjnych
Upadek	Potłuczenie, zwichnięcie lub złamanie kończyn	Śliska lub mokra podłoga, luźno leżące i wiszące przewody, otwarte szuflady i szafki	3	6	3	54	Zagrożenie małe	Wzmożona koncentracja i odpowiednie obuwie
Stres	Zmęczenie oraz obciążenie psychiczne	Nadmierna ilość obowiązków, źle rozplanowane działania, zbyt duża ilość godzin pracy	3	6	3	18	Zagrożenie pomijalne	Odpowiednia organizacja pracy, oddelegowanie części obowiązków
Wyposażenie biura	Upadek rzeczy, przedmiotów	Przechowywanie dokumentów na zbyt wysokich regałach czy półkach, niestabilność mebli biurowych	3	6	1	18	Zagrożenie pomijalne	Konieczność zachowania porządku w dokumentach oraz dbanie o dobry stan techniczny mebli biurowych
Instalacje elektryczne	Pożar	Instalacja elektryczna z wadami, zostawienie urządzeń emitujących ciepło bez nadzoru, używanie otwartego ognia w miejscach niedozwolonych, nie działający sprzęt gaśniczy	40	6	0,5	120	Zagrożenie średnie	Postępowanie zgodne z przepisami oraz stałe kontrole i przeglądy
Hałas	Uszkodzenie narządów słuchu	Sprzęty komputerowe oraz serwerownia emitujące hałas	3	6	0,5	9	Zagrożenie pomijalne	Dbałość o utrzymanie sprzętu wysokiej jakości
Chorzy współpracownicy i petenci	Zagrożenie biologiczne	Kontakty międzyludzkie ze współpracownikami	3	6	1	18	Zagrożenie pomijalne	Dbałość o stan zdrowia, okresowe szczepienia
Urazy termiczne	Poparzenia skórne podczas przygotowywania ciepłych posiłków	Własna nieuwaga, pośpiech	1	6	3	18	Zagrożenie pomijalne	Kontrola wykonywanych działań

Źródło: Opracowanie własne.

Dokonując ocena ryzyka zawodowego na stanowisku pracy informatyka, uzyskano podobne wyniki analizy. Główne czynniki, które zostały zidentyfikowane jako zagrożenie, to nieodpowiednia postawa ciała, stała praca przy komputerze, stres oraz narażenie na kontakt z bakteriami i wirusami. Zakres pracy informatyka wymaga ciągłego kontaktu z ludźmi. Konfiguracja sprzętu komputerowego, przygotowywanie nowych stanowisk pracy czy też edycja treści strony internetowej to codzienne wyzwania, jakie przed nim stoją. Kontakt z ludźmi stwarza więc prawdopodobieństwo narażenia na styczność z drobnoustrojami, ale także na sytuacje stresowe. Sytuacje o podniesionym poziomie emocji zdarzają się niestety dość często. Sprzyjają temu awarie komputerów, drukarek czy sieci. Od tych czynników uzależniona jest praca innych osób, więc przed opiekunem działu technicznego stoi szereg wyzwań. Jest on też, bardziej niż inni, narażony na niesprawiedliwe traktowanie.

Działania na rzecz poprawy bezpieczeństwa pracy

Identyfikacja zagrożeń oraz ocena ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy sekretarza i informatyka wskazały pola, które stanowią potencjalne źródło problemów i wymagają kontroli. W celu eliminacji czynnika stresu należy zadbać o poprawną organizację czasu i sposobu pracy, unikać realizacji powierzonych zadań pod presją czasu. W chwilach nadmiernego napięcia emocjonalnego warto pomyśleć o odpoczynku, pomocne będą różnego rodzaju ćwiczenia relaksacyjne. Sytuacją stresogenną jest też kontakt z agresywnym współpracownikiem czy klientem. W celu eliminacji tego typu ryzyka należy prowadzić cykliczne szkolenia pracowników dotyczące kontaktu z osobami konfliktowymi. W takich sytuacjach bardzo ważne jest zachowanie spokoju, a w skrajnych przypadkach pomoc ze strony wykwalifikowanych pracowników ochrony.

Grupę czynników stanowiących zagrożenie dla omawianych stanowisk pracy stanowi również ergonomia miejsca pracy. Wymuszona, siedząca pozycja ciała przez większość godzin pracy wiąże się z ryzykiem powstania wielu chorób, np. ból kręgosłupa, kończyn czy stawów. Ważna jest organizacja miejsc pracy zgodnie z zasadami ergonomii. Odpowiednio wyprofilowany fotel, podkładka dla myszy zapewniająca stabilność nadgarstka, wystarczająca przestrzeń wokół biurka zapewniająca swobodę ruchu, to bardzo ważne elementy, o których nie można zapomnieć. Kluczowe jest także korzystanie z przynajmniej 5-minutowych przerw po każdej przepracowanej godzinie przy monitorze ekranowym. Nie można również zapomnieć o oświetleniu w miejscu pracy, jak i odpowiednim mikroklimacie, pozwalającym na utrzymanie właściwej ilości tlenu w pomieszczeniu.

Kolejnym zagrożeniem na objętych analizą stanowiskach pracy jest przeciążenie wzroku. W przypadku stanowisk sekretarza i informatyka zagrożenie

przeciążenia wzroku można wyeliminować przez odpowiednie dostosowanie rozdzielczości monitora, robienie przerw w pracy czy też noszenie okularów korekcyjnych. Korzystając ze sprzętu wysokiej jakości, problemy ze wzrokiem nie powinny mieć miejsca. Osoby mające stały kontakt ze współpracownikami oraz klientami są także narażone na ekspozycję na różnego rodzaju drobnoustroje. W celu poprawy bezpieczeństwa na tym polu, powinno zalecać się pracownikom szczepienia okresowe, a sami zainteresowani powinni przestrzegać zasad higieny.

Podsumowanie

Poprzez zidentyfikowanie zagrożeń pojawiających się na danym stanowisku pracy, a także dzięki podjętym działaniom mającym na celu ograniczenie ich występowania, możliwe staje się zapewnienie pracownikom odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa oraz higieny w miejscu pracy. Bardzo ważnym elementem tego procesu jest również budowanie świadomości, zarówno pracodawców, jak i pracowników, na jakie elementy niebezpieczne czy szkodliwe dla zdrowia ludzie narażeni są podczas pracy. Znajomość tych zagrożeń i wiedza na ich temat sprawiają, że każdy z zatrudnionych w danym przedsiębiorstwie stara się zapewnić sobie oraz innym jak najwyższy poziom bezpieczeństwa.

Wdrożenie zasad zbieżnych z założeniami norm z zakresu bhp powoduje, że organizacja pracuje konsekwentnie nad utrzymaniem jakości świadczonych usług i dba o pracowników.

Literatura

[1] Czapka M., *Charakterystyka zagrożeń w środowisku pracy i metody ich zwalczania*. Zeszyty Naukowe Katedry Nauk Ekonomicznych. Wydawnictwo WSEiA. Bytom 2005, nr 1/2, s. 26–35. (67)
[2] Dwojewski D., *Bezpieczeństwo i higiena pracy w urzędzie*, www.samorzad.infor.pl, dostęp: 30.09.2015 (129)
[3] Dyrektywa Rady 83/391/EWG, Dyrektywa Rady 383/91/WE (38)
[4] Dyrektywa Rady 93/104/WE (39)
[5] Karczewski J.T., Karczewska K.W., *Zarządzanie bezpieczeństwem pracy*. Wydawnictwo ODDK. Gdańsk 2012, (6)

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 215–224

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.18

Józef Iwaszko
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: iwaszko@wip.pcz.pl

PŁYTY AZBESTOWO-CEMENTOWE - BADANIA MIKROSTRUKTURALNE WŁÓKIEN AZBESTU

Streszczenie. W pracy podjęto się analizy materiałoznawczej włókien azbestu występujących w płytach azbestowo-cementowych. Do zobrazowania mikrostruktury włókien wykorzystano mikroskopię optyczną i skaningową mikroskopię elektronową. W oparciu o badania mikrostrukturalne dokonano oceny zagrożeń dla życia i zdrowia człowieka, wynikających z eksploatacji eternitu. Badaniom mikrostrukturalnym poddano ponadto płyty azbestowo-cementowe po obróbce termicznej. Badania te miały na celu zobrazowanie ewentualnych zmian w strukturze płyty oraz występujących w nich włókien azbestu, jakie mogą wystąpić w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, w tym także otwartego ognia np. w trakcie pożaru. Naświetlono ponadto aktualną sytuację w zakresie eliminowania zagrożeń, wynikających z użytkowania wyrobów zawierających azbest i przedstawiono metody utylizacji tego typu wyrobów.
Słowa kluczowe: azbest, płyty azbestowo-cementowe, analiza mikrostrukturalna, skaningowa mikroskopia elektronowa.

ASBESTOS-CEMENT PANELS - MICROSTRUCTURAL INVESTIGATIONS OF ASBESTOS FIBRES

Abstract. In this study, the material science analysis of asbestos fibres present in asbestos-cement panels was undertaken. To illustrate the microstructure of asbestos fibres, both optical and scanning electron microscopy was used. Based on the microstructural analysis, the risk to human life and health resulting from the use of eternit was assessed. In addition, structural investigations were carried out for asbestos-cement panels, subjected to thermal treatment. These investigations were aimed at illustrating the possible changes in panel microstructure and the asbestos fibres present within, which can come about as the result of the effect of a high temperature, including from a naked flame,

e.g. during a fire. In addition, the current situation in the removal of risk resulting from the use of products containing asbestos fibres was made clear and methods of recycling such products were presented.
Keywords: asbestos, asbestos-cement panels, microstructural analysis, scanning electron microscopy.

Wprowadzenie

Azbest to minerał nieorganiczny o budowie włóknistej, będący uwodnionym krzemianem metali (Mg, Na, Ca, Fe). Materiał ten charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną i izolacyjnością termiczną, a także odpornością na działanie czynników chemicznych i biologicznych (w tym korozję) i ścieranie [6, 7]. Ale to przede wszystkim ogniotrwałość i wysoka izolacyjność termiczna ukształtowały główny obszar aplikacyjny azbestu. To, co ogranicza atrakcyjność aplikacyjną azbestu, a w przypadku wielu aplikacji całkowicie dyskwalifikuje ten materiał, to oddziaływanie chorobotwórcze, a zwłaszcza kancerogenne azbestu. Do niedawna azbest był intensywnie wykorzystywany w przemyśle budowlanym, a najbardziej rozpowszechnionym wyrobem zawierającym włókna azbestu były kompozytowe płyty azbestowo-cementowe, występujące pod handlową nazwą eternit. Eternit, zawierający od 11 do 18% azbestu, ze względu na dobre właściwości izolacyjne, łatwość montażu, a przede wszystkim konkurencyjną cenę ($1m^2$ eternitu był blisko dwa razy tańszy od blachy ocynkowanej i prawie pięć razy tańszy od dachówki ceramicznej) stanowił alternatywę dla innych materiałów budowlanych o analogicznym przeznaczeniu. Płyty azbestowo-cementowe stanowią do dnia dzisiejszego wątpliwy element architektury wielu budynków praktycznie na całym świecie. Występowanie płyt azbestowych w Polsce, tylko w przypadku pokryć dachowych, szacuje się na około 1,5÷2 mld m^2. Okładziny elewacyjne i pokrycia dachowe to najbardziej charakterystyczne przykłady wykorzystania kompozytu cementowo-azbestowego. Abstrahując od walorów estetycznych płyt azbestowo-cementowych, to, wbrew obiegowym opiniom, eternit jest materiałem relatywnie bezpiecznym w eksploatacji, pod warunkiem, że nie jest naruszona spójność płyty, a jej powierzchnia jest zabezpieczona np. powłoką malarską. Wszelkie zatem prace montażowe i modernizacyjne, prowadzące do naruszenia spójności płyty dachowej lub elewacyjnej poprzez jej złamanie, przecięcie, uszkodzenie warstwy wierzchniej itp. prowadzić mogą do uwolnienia włókien azbestu z kruchej osnowy cementowej. Jeśli płyta nie jest zabezpieczona np. powłoką malarską to także deszcz wypłukując spoiwo cementowe prowadzić może do uwolnienia włókien azbestu do otoczenia. Szacuje się, że z powodu chorób wywołanych azbestem np. pylicy azbestowej, międzybłoniaka opłucnej, raka płuc i raka oskrzeli, umiera co roku na świecie ok. 100 tysięcy osób. Narażeni

na oddziaływanie azbestu częściej chorują także na inne nowotwory - trzustki, żołądka, nerek, itp. Co więcej, efekty oddziaływania chorobotwórczego azbestu ujawniają się często dopiero po wielu latach od momentu przedostania się włókien do organizmu człowieka (okres ten wynosić może nawet kilkadziesiąt lat). Nie bez powodu azbest uważany jest za jedno z dziesięciu najgroźniejszych zanieczyszczeń na Ziemi. Szkodliwość azbestu zależy przede wszystkim od wymiarów włókien. Najbardziej niebezpieczne są zwłaszcza włókna o średnicy poniżej 3 μm i długości powyżej 5 μm, tzw. włókna respirabilne. Włókna te odkładają się w końcowych odcinkach dróg oddechowych, a ich obecność prowadzi do wystąpienia chronicznych stanów zapalnych, których konsekwencją może być wzmożona produkcja wolnych rodników tlenowych i, w rezultacie, procesy kancerogenne. Rakotwórczość włókien krótszych niż 5 μm nie została potwierdzona [8, 9].

Metody utylizacji wyrobów zawierających azbest

Rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa oraz możliwość częściowego dofinansowania wymiany pokryć dachów i elewacji zawierających azbest, są niewątpliwie czynnikami sprzyjającymi eliminowaniu płyt azbestowo-cementowych z naszego otoczenia. Eliminacja płyt azbestowo-cementowych byłaby szybsza, gdyby dofinansowanie miało charakter masowy i było obligatoryjne (finansowanie demontażu pokryć zawierających azbest nie jest obowiązkiem gminy ani powiatu). Niestety tylko część gmin w Polsce takie dofinansowanie oferuje. Bez takiej pomocy koszty rozbiórki i unieszkodliwienia, wynoszące od 1500 do 5000 zł za 100 m^2, zniechęcają właścicieli posesji do wymiany eternitu na bezpieczne alternatywne materiały budowlane. Jeśli jednak już do demontażu dojdzie, płyty azbestowo-cementowe muszą zostać poddane neutralizacji. Praktycznie jedynym rozwiązaniem, jakie stosuje się obecnie w Polsce, jest deponowanie materiałów zawierających azbest na składowiskach odpadów niebezpiecznych (nielicznych niestety) lub w nieczynnych kopalniach. Na składowiskach wyroby takie przysypywane są grubą warstwą gruntu, aby uniemożliwić przedostanie się włókien azbestu do otoczenia. Alternatywnym rozwiązaniem stosowanym w wielu krajach jest neutralizacja termiczna. Zanik postaci włóknistej azbestu następujący w wyniku oddziaływania temperatury rzędu 700°C i wyższej niweluje chorobotwórczy charakter azbestu, pozbawiając go budowy włóknistej. Co więcej, oddziaływaniu wysokiej temperatury towarzyszą znaczące zmiany strukturalne i fazowe w azbeście [4, 5]. Zmiany te są szczególnie zauważalne w temperaturach bliskich 1200°C [4]. Skuteczną metodą neutralizacji materiałów azbestowo-cementowych jest także wysokoenergetyczne mielenie w młynkach. Rozwiązanie to pozwala na całko-

witą neutralizację postaci włóknistej azbestu i prowadzi do znaczących zmian strukturalnych. Powstały w ten sposób sproszkowany materiał może być wykorzystany np. w produkcji materiałów budowlanych. Badania wykonane przez autorów pracy [2] wykazały, że już 2-godzinne mielenie jest wystarczające do całkowitego wyeliminowana postaci włóknistej azbestu i zmian strukturalnych skutkujących całkowitym zanikiem refleksów dyfrakcyjnych od chryzotylu na dyfraktogramach. Do neutralizacji azbestu wykorzystywać można także źródła mikrofal [1, 3, 5, 10]. Obróbka azbestu realizowana za pomocą mikrofal pozwala na skuteczną eliminację włóknistej budowy azbestu, głównej przyczyny kancerogennych właściwości azbestu.

Mając na uwadze zagrożenia wynikające z eksploatacji płyt azbestowo-cementowych, a także zagrożenia występujące np. w trakcie akcji gaśniczych w budynkach zawierających wyroby azbestowe, w ramach niniejszej pracy podjęto się oceny materiałoznawczej tego materiału oraz weryfikacji eksperymentalnej skuteczności termicznych metod neutralizacji azbestu.

Materiał i metodyka badań

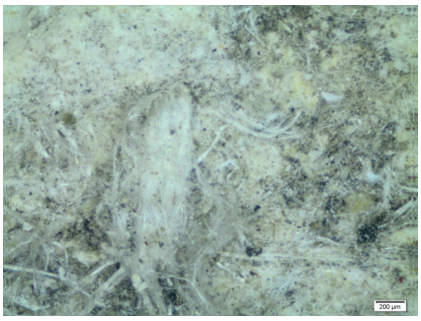
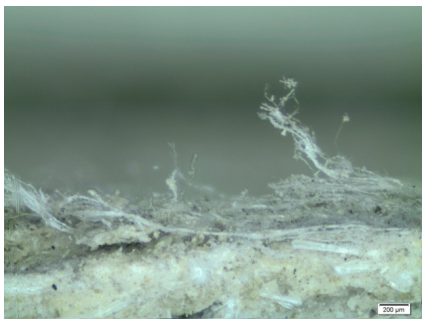
Materiał do badań stanowiła płyta falista cementowo-azbestowa wykorzystywana na pokrycia dachów, pochodząca z demontażu. Szacunkowy czas eksploatacji analizowanej płyty wynosił około 15 lat. Zakres badań obejmował mikroskopię świetlną i skaningową mikroskopię elektronową. Próbki do badań przygotowywano w formie przełomów. Ze względu na brak przewodnictwa elektrycznego materiałów tworzących płytę azbestowo-cementową, próbki do badań skaningowych pokryto przewodzącą warstwą złota w napylarce próżniowej. Badania z zakresu mikroskopii świetlnej realizowano za pomocą mikroskopu stereoskopowego Olympus SZ61, a badania skaningowe przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6610LV. Obserwacje prowadzono z użyciem powiększenia od 120× do 2500× w przypadku mikroskopu skaningowego oraz 45× w przypadku mikroskopu stereoskopowego. Przyjęty zakres badań obejmował także analizę mikrostruktury włókien azbestu po godzinnej ekspozycji płyt cementowo-azbestowych w płomieniu palnika Bunsena zasilanego gazem ziemnym oraz po godzinnym wygrzewaniu w piecu w temperaturze 1300°C. Badania te miały na celu zobrazowanie ewentualnych zmian w strukturze płyty oraz włókien azbestu, powstałych w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury oraz otwartego ognia, i ocenę zagrożeń z tym związanych.

Omówienie wyników badań

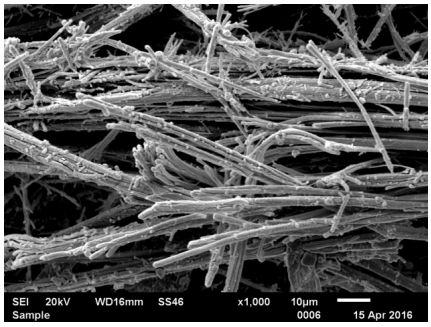
Strukturę płyty azbestowo-cementowej i obecnych w niej włókien azbestu prezentują rys. 1a–d. Charakterystyczna włóknista budowa materiału widoczna jest zarówno na powierzchni płyty, jak i na przełomie. Pomiary włókien azbestu wykazały, że są to włókna o bardzo małej średnicy, rzędu 1÷2 μm, długości powyżej 5 μm i stosunku długości do średnicy > 3, a zatem, że są to tzw. włókna respirabilne, bardzo niebezpieczne dla zdrowia i życia człowieka, których własności kancerogenne zostały potwierdzone klinicznie. Strukturę płyty azbestowo-cementowej po wygrzewaniu w piecu w temperaturze 1300°C przedstawiają rys. 2 i rys. 3, a płyty poddanej ekspozycji w płomieniu panika rys. 4. Jak wiadomo w temperaturze 350°C wytrzymałość mechaniczna włókien azbestu spada o blisko 20% w efekcie częściowego odparowaniem wody, z kolei w temperaturach wyższych niż 700°C włókna kruszą się wskutek całkowitego odparowania wody. Należało zatem oczekiwać znaczących zmian w strukturze materiału poddanego obróbce termicznej. Przeprowadzone badania mikrostrukturalne potwierdziły wystąpienie takich zmian, stwierdzone zmiany w mikrostrukturze i morfologii włókien azbestowych miały jednak różny charakter w zależności od zastosowanej obróbki termicznej. Zmiany te były bardzo znaczące i objawiały się całkowitym zanikiem budowy włóknistej w przypadku próbki wygrzewanej w temperaturze 1300°C. Z kolei w przypadku próbki wygrzewanej w płomieniu palnika wystąpiła całkowita degradacja budowy włóknistej jedynie w tej części płyty, która narażona była na bezpośredni kontakt z płomieniem palnika, w pozostałej części płyty degradacja włóknistej budowy była częściowa lub nie stwierdzano wyraźnych zmian w mikrostrukturze i morfologii azbestu. Efekt ten tłumaczyć należy wysoką izolacyjnością płyty i spadkiem temperatury wraz z oddalaniem się od powierzchni narażonej na bezpośrednie oddziaływanie płomienia palnika.

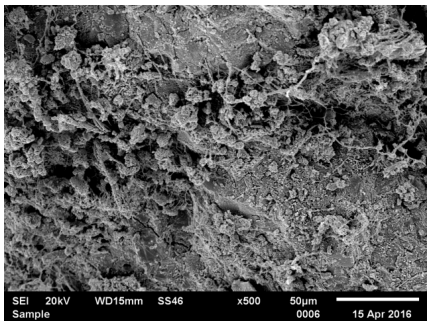
Zastosowana metodyka przygotowania próbek do badań fraktograficznych pozwoliła poczynić pewne spostrzeżenia na temat odporności na pękanie kompozytowych płyt azbestowo-cementowych. W przypadku płyt poddanych obróbce termicznej, ich odporność na pękanie była zdecydowanie mniejsza niż materiału bez obróbki. Różnica ta była szczególnie wyraźna w przypadku płyty wygrzewanej w temperaturze 1300°C. Spostrzeżenia te skłoniły autora pracy do wykonania badania odporności na zginanie analizowanych próbek. Trójpunktowa próba zginania wykonana została przy pomocy maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell 100. Uzyskane wartości naprężeń, przy których analizowane próbki traciły spójność potwierdziły wcześniejsze spostrzeżenia.

Materiał bez obróbki - mikroskopia świetlna

a)  b) 

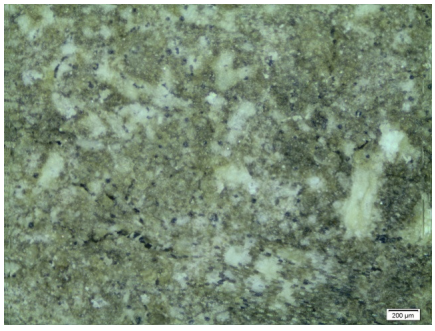
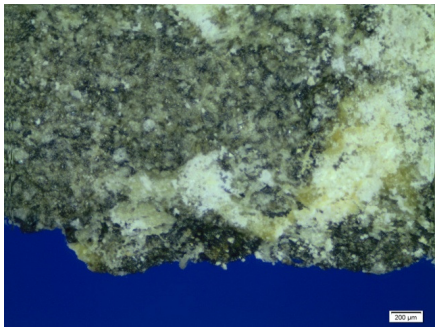
Materiał bez obróbki - mikroskopia skaningowa

c) 

d) 

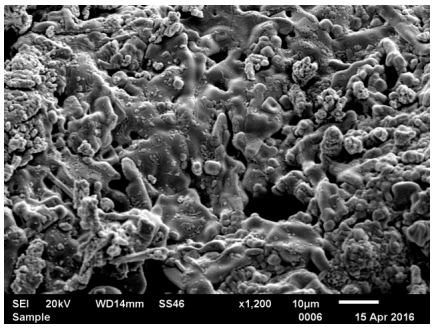
Rys. 1. Struktura płyty azbestowo-cementowej w stanie bez obróbki; (a) powierzchnia płyty, (b–d) przełom

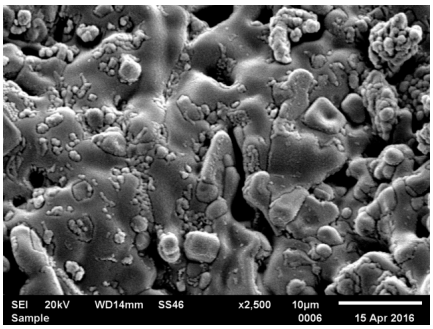
Materiał po wygrzewaniu w temp. 1300°C - mikroskopia świetlna

a)  b) 

Rys. 2. Struktura płyty azbestowo-cementowej po obróbce cieplnej w temp. 1300°C; (a) powierzchnia płyty, (b) przełom

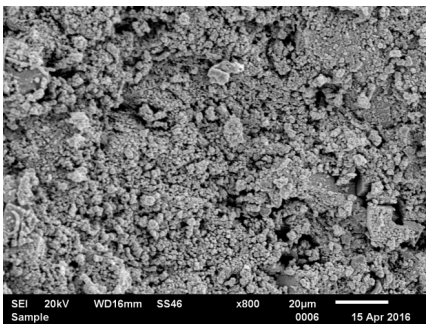
Materiał po wygrzewaniu w temp. 1300°C - mikroskopia skaningowa

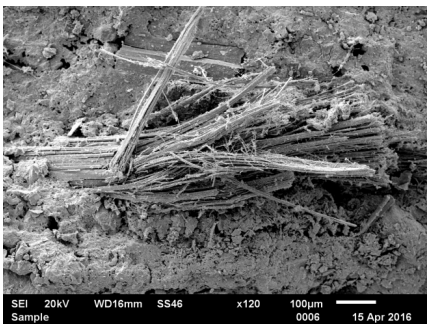
a) 

b) 

Rys. 3. Struktura płyty azbestowo-cementowej po obróbce cieplnej w temp. 1300°C - przełomy

Materiał po wygrzewaniu w płomieniu palnika - mikroskopia skaningowa
strona "od płomienia" strona przeciwległa

a) 

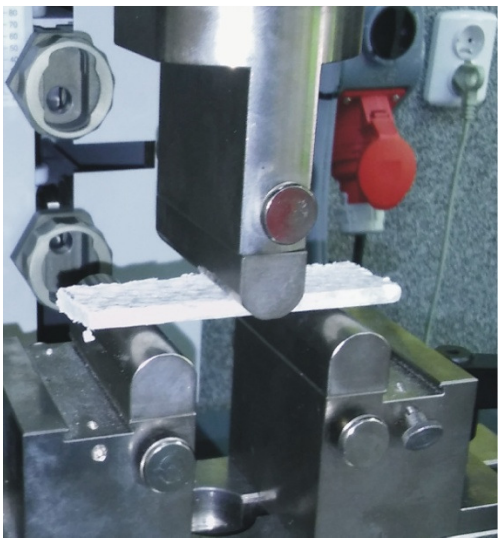
b) 

Rys. 4. Struktura płyty azbestowo-cementowej po ekspozycji w płomieniu palnika - przełomy

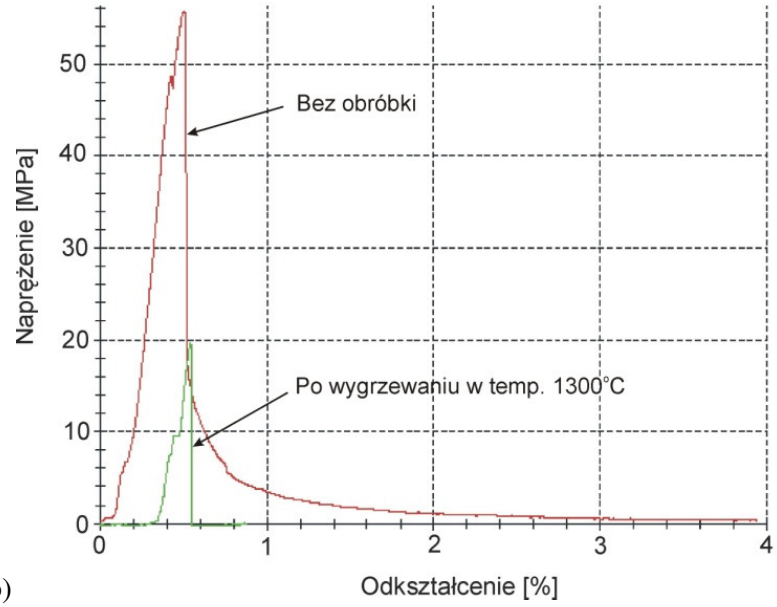
Wartość maksymalnego naprężenia zarejestrowanego w trakcie próby trójpunktowego zginania wynosiła w przypadku próbki bez obróbki termicznej 56 MPa, a w przypadku próbki poddanej obróbce w temperaturze 1300°C zaledwie 20 MPa (rys. 5). Wyjaśnienia powstałych różnic należy szukać w mikrostrukturze materiału i łączyć należy z procesem degradacji postaci włóknistej azbestu. Płyta staje się bardziej krucha właśnie na skutek utraty przez azbest swojej pierwotnej włóknistej postaci. Trzeba bowiem pamiętać, że w kompozycie azbestowo-cementowym to właśnie włókna azbestu stanowią fazę wzmacniającą, decydującą w znacznym stopniu o odporności na kruche pękanie płyty. Utrata wzmocnienia włóknistego przez płytę azbestowo-cementową w powiązaniu z naprężeniami cieplnymi kumulowanymi w materiale narażonym na oddziaływanie wysokiej temperatury prowadzą do bardzo znaczącego zmniej-

szenia jej odporności na pękanie, co w przypadku wielkogabarytowych płyt o dużej masie wykorzystywanych np. na konstrukcjach dachów skutkować może utratą ich spójności nawet bez udziału sił zewnętrznych.

a)



b)



Rys. 5. Badania odporności na zginanie, a) stanowisko do badań; b) wyniki badań

Stwierdzenia i wnioski

W oparciu o przeprowadzone badania sformułowano następujące stwierdzenia i wnioski:

1. Włókna azbestowe obecne w analizowanej płycie eternitowej są włóknami respirabilnymi, bardzo niebezpiecznymi dla zdrowia i życia człowieka, o własnościach kancerogennych.
2. Zmiany w mikrostrukturze i morfologii włókien azbestowych mają różny charakter, zależny od zastosowanej obróbki termicznej.
3. Całkowity zanik postaci włóknistej azbestu (równoznaczny z neutralizacją jego właściwości chorobotwórczych) rejestruje się jedynie w próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1300°C.
4. W przypadku próbek wygrzewanych w płomieniu palnika, całkowitą degradację budowy włóknistej rejestruje się tylko w tej części płyty, która narażona jest na bezpośredni kontakt z płomieniem palnika, w pozostałej części płyty degradacja włóknistej budowy jest częściowa lub nie stwierdza się wyraźnych zmian w mikrostrukturze i morfologii azbestu.
5. Konsekwencją zaniku lub częściowej degradacji postaci włóknistej azbestu jest bardzo wyraźne obniżenie odporności na pękanie płyt kompozytowych na osnowie cementu.

Literatura

[1] Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Veronesi P., Pellacani G.C., Boccaccini A.R., *Recycling of microwave inertised asbestos containing waste in refractory materials*, Journal of European Ceramic Society, Vol. 27, 2007, p. 1855–1858, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.003

[2] Colangelo F., Cioffi R., Lavorgna M., Verdolotti L., De Stefano L., *Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 195, 2011, p. 391–397, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.057

[3] Corradi A., Lusvarghi L., Rivasi M.R., Siligardi C., Veronesi P., Marucci G., Annibali M., Ragazzo G., *Waste treatment under microwave irradiation*, Proc. 8th Int. Conf. Microwave and High Frequency Heating, 2006, p. 341–348.

[4] Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri M.L., *The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200°C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 152, 2008, p. 563–570, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.037

[5] Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti, Rabitti D., Pellacani G.C., *Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics*, Journal of Hazardous Materials, Vol. B135, 2006, p. 149–155.
[6] Paglietti F., Malinconico S., Conestabile della Staffa B., Bellagamba S., De Simone P., *Classification and management of asbestos-containing waste: European legislation and the Italian experience*, Waste Management, 2016, http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.014.
[7] Su-Young K., Young-Chan K., Yongku K., Won-Hwa H., *Predicting the mortality from asbestos-related diseases based on the amount of asbestos used and the effects of slate buildings in Korea*, Science of the Total Environment, Vol. 542, 2016, p. 1–11.
[8] Szeszenia-Dąbrowska N., Materiały Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi, http://www.imp.lodz.pl/index.php?p=/home_pl/o_instytucie/reg_and_databses/osrodek_referencyjny_azbest/skutki_zdrowotne_dzialania_azbestu/ (data dostępu 22.04.2016).
[9] Wilk K., Materiały ze szkolenia pracowników Policji, PSP i Służby Celnej, www.straz.krakow.pl/dokumenty/azbest1.pdf (data dostępu 22.04.2016).
[10] Yoshikawa N., Kashimura K., Hashiguchi M., Sato M., Horikoshi S., Mitani T., Shinohara N., *Detoxification mechanism of asbestos materials by microwave treatment*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 284, 2015, p. 201–206, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.030

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 225–232

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.19

Marcin Janik
Instytut Przeróbki Plastycznej i Inżynierii Bezpieczeństwa
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: nemo@wip.pcz.pl

DYNAMIKA ROZWOJU EPIDEMII W ZAMKNIĘTEJ POPULACJI DLA WYBRANYCH PATOGENÓW

Streszczenie. W pracy przeprowadzono symulacje rozwoju epidemii dla kilku wybranych patogenów chorobotwórczych: odry, świnki, ospy wietrznej, ptasiej grypy oraz eboli. Badania przeprowadzono dla niewielkiej odizolowanej populacji liczącej 1000 osobników. Do analizy wykorzystano model SEIR. Obliczenia przeprowadzone zostały w arkuszu kalkulacyjnym.
Słowa kluczowe: modelowanie epidemii, SEIR, choroby zakaźne.

DYNAMICS OF DEVELOPMENT OF EPIDEMIC IN A CLOSED POPULATION FOR SOME PATHOGENS

Abstract. The paper presents simulations of the development of the epidemic for a number of selected pathogens: measles, mumps, chicken pox, avian flu and ebola. The study was conducted for small an isolated population of 1000 individuals. For the analysis, the epidemic model SEIR was used. The calculations were made in a spreadsheet.
Keywords: modeling of epidemics, SEIR, infectious diseases.

Wstęp

Modele epidemiologiczne pozwalają na przewidywanie rozwoju epidemii. Umożliwiają one określenie czasu jej trwania, szybkości jej rozwoju czy też aktualnej liczby osobników zarażonych, ozdrowiałych itp. Najczęściej stosowane w epidemiologii modele to SIR, SEIR, SEIRS, MSIR, SIS [1,2]. W zależności od zastosowanego modelu, mogą one uwzględniać m.in. takie

czynniki jak: zaraźliwość patogenu, czas inkubacji choroby, czas trwania choroby, szczepienia, czasową odporność nabytą od matki, odporność nabytą po przebyciu choroby.

Model SEIR

Bardzo popularnym modelem w epidemiologii jest model SEIR [3,4,5], który dzieli rozważaną populację na cztery grupy, oznaczane kolejno dużymi literami: S – osobniki zdrowe, E – osobniki zarażone u których następuję proces inkubacji choroby, I – osobniki zarażone z pełni rozwiniętą chorobą, które mogą zarażać osobniki zdrowe, oraz R – osobniki ozdrowiałe lub zmarłe w wyniku choroby. Przepływ osobników w tym modelu jest następujący:

$$S \longrightarrow E \longrightarrow I \longrightarrow R$$

Zmiany ilości osobników w poszczególnych grupach opisane są za pomocą układu równań różniczkowych [5]:

$$\frac{dS}{dt} = -\beta \frac{IS}{N}$$

$$\frac{dE}{dt} = \beta \frac{IS}{N} - aE$$

$$\frac{dI}{dt} = aE - vI$$

$$\frac{dR}{dt} = vI$$

$$S(t) + E(t) + I(t) + R(t) = N(t)$$

$$\beta = R_0 v$$

Model SEIR w tej postaci nie uwzględnia naturalnych narodzin i zgonów. Przyjęto również, że osobniki w populacji swobodnie się ze sobą kontaktują. Użyte w równaniach parametry opisano w tabeli 1.

Tab. 1. Opis parametrów modelu SEIR

Parametr	**Opis**
S	Osobniki zdrowe (podatne na zarażenie)
E	Osobniki zainfekowane w okresie inkubacji choroby (niezarażające)
I	Osobniki zainfekowane przenoszące chorobę (zarażające)
R	Osobniki ozdrowiałe lub martwe
N	Całkowita populacja
β	Szybkość rozprzestrzeniania się infekcji
R_0	Liczba nowych infekcji pochodzących od jednego zainfekowanego
1/a	Czas inkubacji choroby
1/ν	Czas trwania infekcji

Bardzo istotnym parametrem jest bazowy współczynnik reprodukcji R_0, który określa ilu nowych osobników zostanie zrażonych przez jednego chorego. Jeśli współczynnik $R_0 > 1$ to epidemia się rozwija, natomiast w przypadku, gdy $R_0 < 1$ to epidemia wygasa. Równie ważne są parametry „a" oraz „ν", które oznaczają odpowiednio, szybkość rozwoju choroby oraz szybkość zdrowienia. Wygodniej jednak posługiwać się odwrotnościami tych wartości opisującymi odpowiednio, czas inkubacji choroby oraz czas jej trwania.

Badania

Do badań wybrano pięć różnych patogenów o zróżnicowanych parametrach epidemiologicznych, których wartości przedstawiono w tabeli 2 [5, 6]. Przedstawione dane są uśrednionymi wartościami pochodzącymi z różnych źródeł. Wysoka wartość współczynnika R_0 dla odry, świnki, ospy wietrznej i ptasiej grypy, wynika ze sposobu rozprzestrzeniania się tych patogenów. Oprócz bezpośredniego kontaktu, do zarażenia dochodzi tutaj również poprzez drogę powietrzną i kropelkową. Natomiast w przypadku eboli potrzebny jest bezpośredni kontakt z zarażonym osobnikiem lub zainfekowanym materiałem.

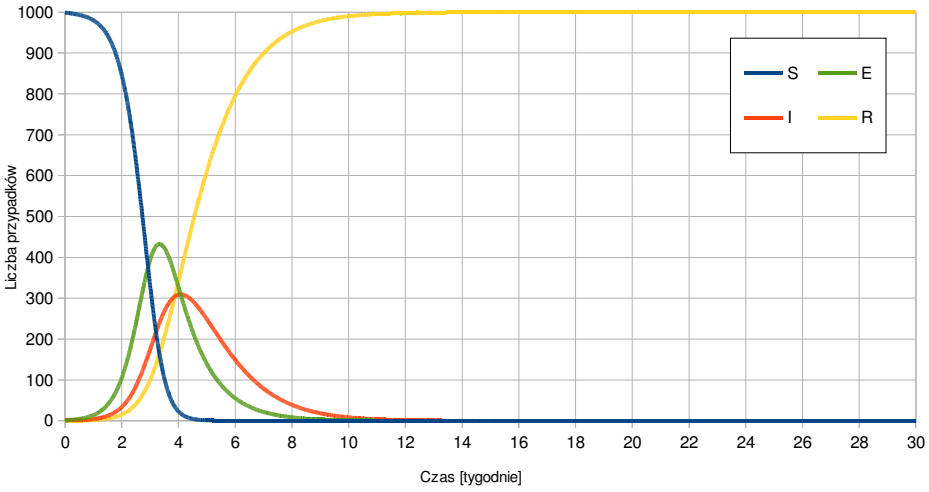
Badana populacja liczyła 1000 osobników, z czego na początku jedna osoba była zarażona. Do symulacji rozwoju epidemii wykorzystano arkusz kal-

kulacyjny, zastosowany w obliczeniach krok czasowy „dt” był równy 1 godzinie, obliczenia przeprowadzono dla okresu czasu równego 80 tygodniom.

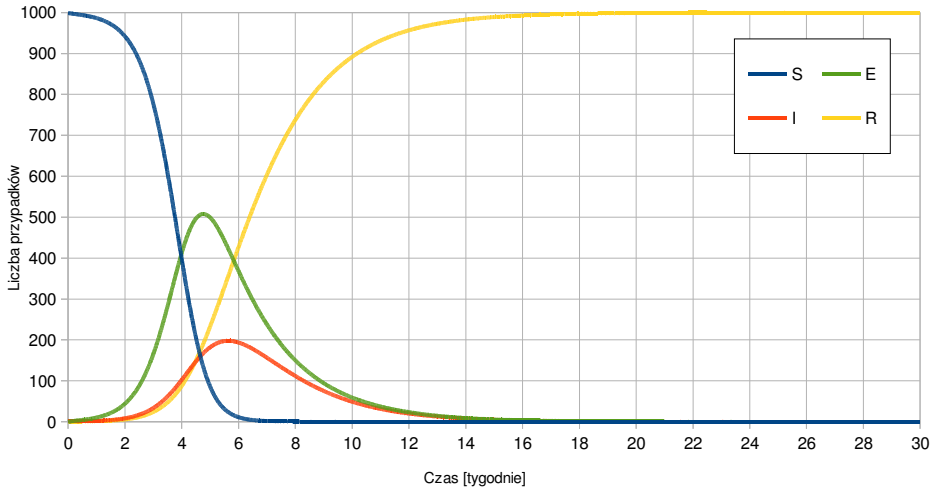
Tab. 2. Przyjęte do obliczeń wartości parametrów modelu SEIR dla wybranych patogenów [2, 3]

Nazwa patogenu	**R_0**	**1/a** [dni]	**1/v** [dni]
Odra	11	7,5	7,5
Świnka	10,5	15	7
Ospa wietrzna	9,5	10	10,5
Ptasia grypa (H7N7)	5,75	2	12
Ebola (Uganda 2000)	1,34	3,35	3,5

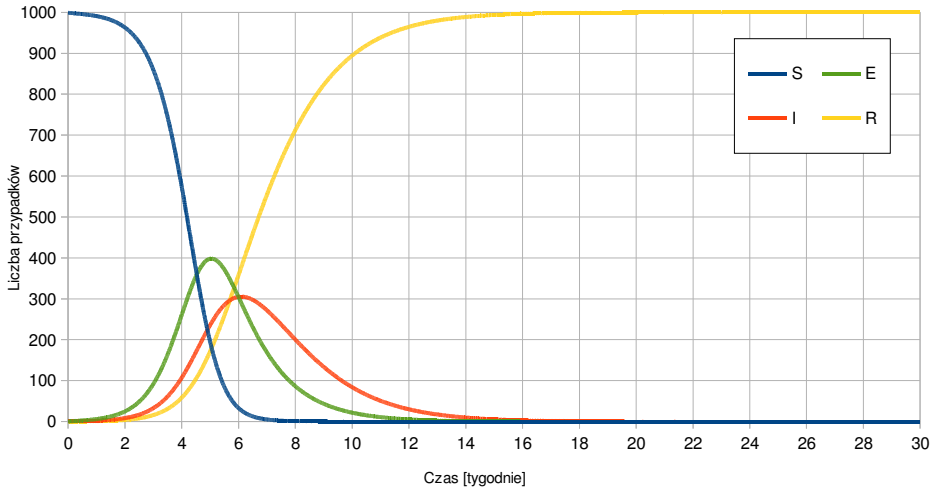
Na rysunkach 1–5 przedstawiono wykresy zmienności parametrów S,E,I,R w funkcji czasu dla poszczególnych epidemii. Oś czasu na wykresach ograniczono do 30 tygodni, ponieważ do tego czasu wszystkie epidemie wygasały.



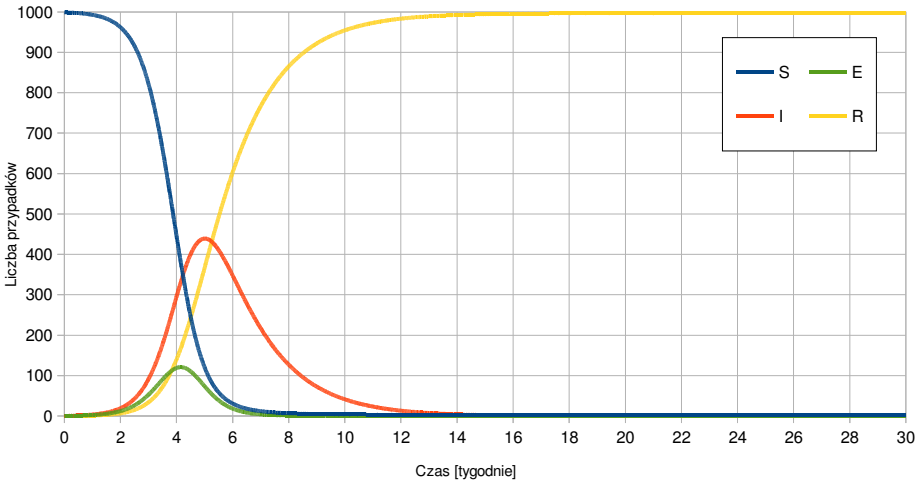
Rys. 1. Dynamika rozwoju epidemii odry



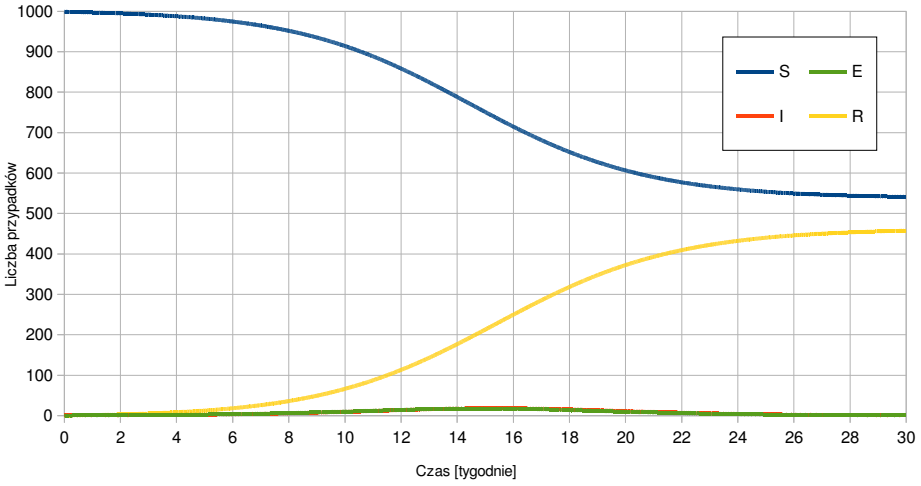
Rys. 2. Dynamika rozwoju epidemii świnki



Rys. 3. Dynamika rozwoju epidemii ospy wietrznej



Rys. 4. Dynamika rozwoju epidemii ptasiej grypy (szczep H7N7)



Rys. 5. Dynamika rozwoju epidemii wirusa eboli (Uganda 2000)

Dynamikę rozwoju epidemii opisano za pomocą sześciu parametrów:

1. całkowitego czasu trwania epidemii,
2. procentowej części populacji, która uległa zarażeniu,
3. maksymalnej liczby osobników zarażonych będących w okresie inkubacji (E_{max}),
4. maksymalnej liczby osobników zarażonych roznoszących chorobę (I_{max}),

5. czasu wystąpienia E_{max},
6. czasu wystąpienia I_{max}.

Wyznaczone na podstawie symulacji wartości parametrów dla poszczególnych patogenów przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Otrzymane wartości opisujące dynamikę rozwoju poszczególnych patogenów

Nazwa patogenu	**Czas trwania epidemii [tygodnie]**	**Całkowity procent zarażonych [%]**	**E_{max}**	**Czas wystąpienia E_{max} [tygodnie]**	**I_{max}**	**Czas wystąpienia I_{max} [tygodnie]**
Odra	13	100	433	3,3	309	4,1
Świnka	18	100	507	4,8	197	5,6
Ospa wietrzna	18	100	398	5,0	305	6,1
Ptasia grypa (H7N7)	17	100	120	4,1	439	5,0
Ebola (Uganda 2000)	29	46	17	14,9	18	15,4

We wszystkich, poza ebolą, przypadkach, epidemia objęła 100% osobników w populacji, natomiast dla eboli całkowity odsetek zarażonych wynosił 46% populacji. Kluczowe znaczenie ma tutaj wartość parametru R_0, który dla eboli jest bardzo niski i w związku z tym liczba nowych przypadków choroby jest niska.

Najbardziej dynamicznie rozwija się epidemia odry, w krótkim czasie (3–4 tygodnie) osiągnięto wysoką liczbę zarażonych (E) i zarażających (I). Epidemia odry również najszybciej wygasa (13 tygodni). Bardzo podobnie wygląda rozwój epidemii ospy wietrznej, która również cechuje się wysoką liczbą chorych, a szczyt zachorowań w stosunku do odry jest opóźniony o około 2 tygodnie. Czas trwania epidemii jest w tym przypadku dłuższy i wynosi 18 tygodni. Najwolniej rozwija się epidemia eboli, gdzie maksimum zachorowań przypada w 15 tygodniu, a całkowity czas trwania epidemii jest najdłuższy i wynosi 29 tygodni. Dla świnki, ospy wietrznej oraz ptasiej grypy otrzymano zbliżone czasy trwania epidemii, wynoszące odpowiednio 18, 18 oraz 17 tygodni.

Dla odry, ospy wietrznej oraz eboli, stosunek liczby zarażonych (E) do zarażających (I) był podobny i procentowo wynosił odpowiednio 40, 30 oraz 6%. Związane jest to z podobnymi okresami inkubacji i czasu trwania choroby dla każdego z tych patogenów. Natomiast w przypadku świnki, ilość zarażonych (E)

była większa od liczby zarażających (I) o 160%, co związane jest z dwukrotnie dłuższym od czasu trwania choroby, okresem inkubacji. Z kolei dla ptasiej grypy liczba zarażających (I) była większa o 266% od liczby zarażonych (E), co spowodowane jest kilkukrotnie dłuższym od inkubacji, czasem trwania infekcji.

Wnioski

W pracy przeprowadzono analizę dynamiki rozwoju epidemii dla odry, świnki, ospy wietrznej, ptasiej grypy oraz eboli. Największą dynamikę rozwoju epidemii stwierdzono dla odry, najmniejszą dla eboli, na co główny wpływ miała wartość parametru R_0. Dla wysokich wartości R_0, szybko wzrasta liczba zarażonych (E) i zarażających (I). W przypadku epidemii odry pojawiła się również największą ilość osobników chorych, a dla epidemii wirusa eboli najmniejsza. Z kolei parametry „1/a" i „1/v" wpływają na proporcje zarażonych (E) do zarażających (I) oraz na rozciągnięcie epidemii w czasie (dla patogenów o podobnych wartościach R_0).

Literatura

[1] Herbert W. Hethcote. *A thousand and one epidemic models*. Frontiers in Mathematical Biology, Volume 100, 1994, pp 504–515.

[2] Abdelkarim Ed-Darraz, Mohamed Khaladi. *On the final size of epidemics in random environment*. Mathematical Biosciences, Volume 266, 2015, p. 10–14, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.mbs.2015.05.004

[3] J.R. Artalejoa, A. Economou, M.J. Lopez-Herrero. *The stochastic SEIR model before extinction: Computational approaches.* Applied Mathematics and Computation, Volume 265, 2015, p. 1026–1043, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2015.05.141

[4] S. Tipsri, W. Chinviriyasit. *The effect of time delay on the dynamics of an SEIR model with nonlinear incidence.* Chaos, Solitons & Fractals, Volume 75, June 2015, p. 153–172, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.chaos.2015.02.017

[5] Sen-Zhong Huang. *A new SEIR epidemic model with applications to the theory of eradication and control of diseases, and to the calculation of R_0.* Mathematical Biosciences 215, 2008, pp 84–100 DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.mbs.2008.06.005

[6] Timo Smieszek, Lena Fiebig, Roland W. Scholz. *Models of epidemics: when contact repetition and clustering should be included*. Theoretical biology and medical modelling, 2009, DOI: http://dx.doi.org/10.1186/1742-4682-6-11

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 233–246

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.20

Joanna Kończyk[1], Agnieszka Sobianowska-Turek[2], Katarzyna Sobianowska[3]
[1] Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, e-mail: j.konczyk@ajd.czest.pl
[2] Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów
Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska
Plac Grunwaldzki 9, 50-370 Wrocław
[3] Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław

ODZYSK NIKLU, KADMU I KOBALTU ZE ZUŻYTYCH BATERII

Streszczenie. W pracy zaproponowano czteroetapowy proces odzysku niklu, kadmu i kobaltu ze zużytych baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd) oraz niklowo-wodorkowych (Ni-MH) obejmujący obróbkę mechaniczną, kwaśne ługowanie odpowiednio przygotowanych odpadów bateryjnych, ekstrakcję rozpuszczalnikową badanych metali przy użyciu tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu oraz reekstrakcję metali do fazy wodnej. Ponadto, w celu optymalizacji procesu, określono wpływ wybranych parametrów, takich jak: temperatura początkowa i czas prowadzenia ługowania, rodzaj kwasu mineralnego oraz pH fazy wodnej i stężenie ekstrahenta na wydajność i selektywność odzysku badanych metali.
Słowa kluczowe: zużyte baterie, kwaśne ługowanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, nikiel, kadm, kobalt, rezorcyn[4]aren.

NICKEL, CADMIUM AND COBALT RECOVERY FROM SPENT BATTERIES

Abstract. Presented work describes four-step recovery process of nickel, cadmium and cobalt from Ni-Cd and Ni-MH batteries. The process consists of mechanical treatment,

acid leaching, solvent extraction with the use of tetratiophosphorylated resorcin[4]arene and reextraction of the metal ions to aqueous phase. Additionally, in order to optimize the process, effect of some parameters, such as temperature and duration time of the leaching, the type of mineral acid, pH of aqueous phase and extractant concentration on efficiency and selectivity of metal recovery was determined.
Keywords: spent batteries, acid leaching, solvent extraction, nickel, cadmium, cobalt, resorcin[4]arene.

Wprowadzenie

Ponad 80% baterii używanych w Polsce to baterie jednorazowe, które, wyrzucane wraz z odpadami komunalnymi na składowisko odpadów, stanowią poważne zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Niezależnie od rodzaju baterii, jednymi z ich głównych składników są metale ciężkie i ich związki o właściwościach toksycznych, a niekiedy również mutagennych i rakotwórczych.

Coraz wyższa społeczna świadomość ekologiczna mieszkańców naszego kraju prowadzi do stopniowego wzrostu liczby zbieranych zużytych baterii i akumulatorów przenośnych [1–5]. Po wstępnej segregacji mogą być one poddawane procesom recyklingu i odzysku materiałów wchodzących w ich skład, również metali ciężkich. Dzięki odpowiedniej obróbce hydrometalurgicznej [6–8], niebezpieczne odpady bateryjne mogą stać się źródłem wielu metali jako cennych produktów mogących znaleźć zastosowanie w różnych przemysłowych technologiach produkcyjnych, np. w produkcji materiałów ferrytowych [9] czy nawozów mineralnych [10].

Stosowane obecnie baterie dzieli się, ze względu na sposób ich działania, na trzy rodzaje: ogniwa pierwotne, wtórne oraz paliwowe [11]. Ogniwa pierwotne, to rodzaj baterii, które po wyczerpaniu nie nadają się już do użytku, gdyż po przereagowaniu nie ma możliwości ponownego przekształcenia produktów w substraty. Należą do nich baterie cynkowo-węglowe (Zn-C), cynkowo-manganowe (Zn-Mn, alkaliczne) oraz cynkowo-powietrzne (Zn-Air). Z kolei w ogniwach wtórnych, nazywanych też odwracalnymi, ładowalnymi lub akumulatorkami, budowa zastosowanych elektrod umożliwia ich regenerację po odwróceniu reakcji chemicznej. W procesie ładowania akumulator zasilany jest prądem elektrycznym, co powoduje przepływ jonów z katody do anody. Do tego rodzaju baterii zaliczane są baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd), niklowo-wodorkowe (Ni-MH) oraz litowo-jonowe (Li-ion). Sposób działania ogniwa paliwowego polega na spalaniu paliwa dostarczanego do ogniwa w sposób ciągły z zewnątrz. Paliwo ulega utlenieniu na anodzie, natomiast na katodzie zachodzi redukcja (zwykle tlenu) i uwalniany jest produkt reakcji [12].

Skład materiałowy baterii niklowo-kadmowych, niklowo-wodorkowych oraz litowo-jonowych trzech różnych producentów przedstawili w swojej pracy Mantuano i współ. [13]. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy ustalili, że w skład badanych baterii Ni-Cd, Ni-MH oraz Li-ion wchodzi średnio: 47 ± 7% proszku bateryjnego, 24 ± 3% odpadów stalowych, 23 ± 8% polimerów oraz 3 ± 2% papieru. W tabeli 1 przedstawiono skład materiałowy baterii Ni-Cd, Ni-MH i Li-ion trzech różnych producentów. Dane te wskazują na znaczne różnice w składzie baterii różnego typu oraz jedynie nieznaczne różnice w składzie baterii tego samego typu pochodzących od różnych producentów, co świadczy o konieczności segregacji baterii różnego typu z pominięciem segregacji na produkty pochodzące od różnych producentów. Przedstawione dane wskazują jednoznacznie, że poddane badaniom baterie zawierają głównie metale, takie jak: kadm, nikiel i kobalt. O ile nikiel i kobalt można zaliczyć do cennych substratów mogących znaleźć zastosowanie w technologiach produkcyjnych, o tyle zagospodarowanie mieszaniny tych metali z kadmem może być problematyczne ze względu na szczególną toksyczność kadmu zaliczanego to tzw. substancji priorytetowych [14]. Celowym jest zatem, ze względów zarówno ekonomicznych jak i ekologicznych, selektywne wydzielenie powyższych metali ze strumienia zużytych baterii Ni-Cd, Ni-MH oraz Li-ion.

Materiały

Materiał badawczy

Badany materiał stanowiły zużyte baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd) oraz niklowo-wodorkowych (Ni-MH) typu R6 (standard AA) kilku producentów, pochodzących z punktów selektywnej zbiórki rozmieszczonych na terenie województwa dolnośląskiego.

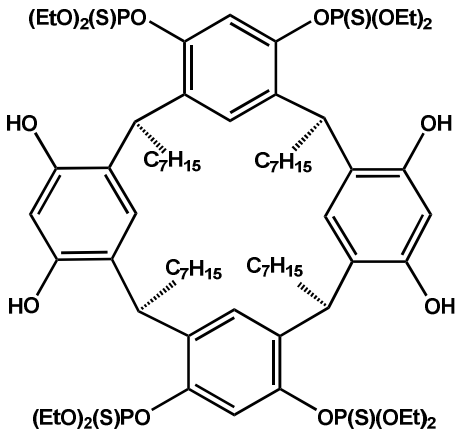
Odczynniki chemiczne

Do przygotowania roztworów wodnych użyto wody dejonizowanej o średnim przewodnictwie właściwym w temperaturze 20 ^{o}C nie przekraczającym 0,1 μS/cm, kwasów: solnego, azotowego(V), siarkowego(VI) oraz wodorotlenku sodu o czystości analitycznej firmy POCH. Fazę organiczną w ekstrakcji rozpuszczalnikowej stanowił chloroformowy roztwór tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu o strukturze przedstawionej na rysunku 1. Ekstrahent ten został zsyntezowany zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy Schantwinkela i in. [15].

Tab. 1. Skład materiałowy (w % wag.) baterii Ni-Cd, Ni-MH i Li-ion trzech różnych producentów [13]

Metal	Bateria Ni-Cd				Bateria Ni-MH				Bateria Li-ion			
	I	II	III	Średnia zawartość	I	II	III	Średnia zawartość	I	II	III	Średnia zawartość
Al	0,01	0,02	0,03	0,02 ± 0,01	0,81	0,94	0,85	0,9 ± 0,1	10,0	6,5	6,6	8 ± 3
Cd	39,4	35,3	28,4	34 ± 8	0,01	ND	ND	< 0,01	0,03	0,01	0,03	0,02 ± 0,02
Co	2,08	2,56	1,43	2,0 ± 0,8	5,64	6,16	6,64	6,1 ± 0,7	42,9	30,8	34,2	36 ± 9
Cu	0,03	-	-	0,03	0,02	-	-	0,02	13	-	-	13
Fe	0,01	0,03	0,04	0,03 ± 0,02	0,09	0,06	0,15	0,10 ± 0,07	0,03	0,06	0,10	0,06 ± 0,05
Li	0,05	0,07	0,04	0,05 ± 0,02	0,05	0,07	0,10	0,07 ± 0,04	8,88	2,48	2,45	5 ± 6
Mn	ND	0,01	ND	< 0,01	1,11	1,37	2,62	2 ± 1	ND	ND	0,01	< 0,01
Ni	14,3	19,8	33,3	22 ± 14	46,8	52,8	47,9	49 ± 5	0,02	0,02	0,02	0,02
Pb	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	ND	0,03 ± 0,07	ND	ND	ND	ND
Zn	0,90	0,01	0,03	0,3 ± 0,08	1,56	0,01	1,13	1 ± 1	0,01	ND	ND	≤ 0,01

ND – nie wykryto



Rys. 1. Struktura ekstrahenta

Metodyka badań

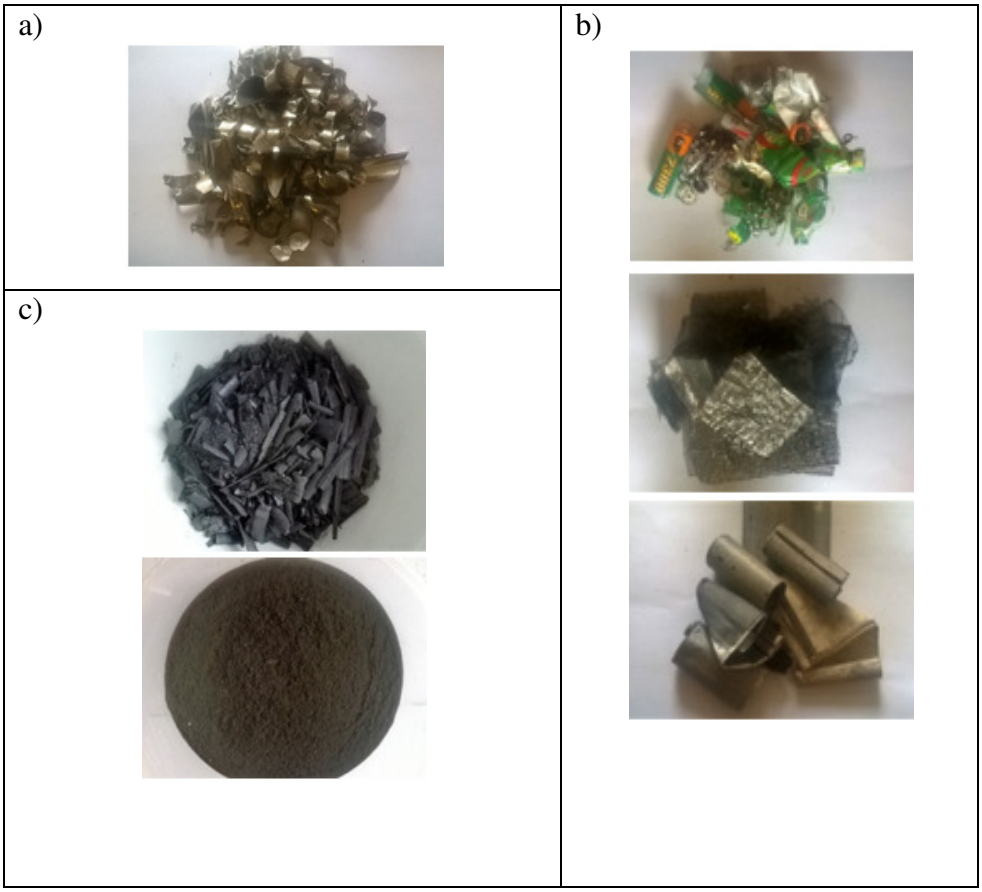
Etap I – obróbka mechaniczna

Zużyte ogniwa wstępnie poddawane były obróbce mechanicznej, w wyniku której uzyskano trzy frakcje materiałowe: frakcję ferromagnetyczną, którą stanowiły stalowe obudowy zużytych ogniw (rys. 2a); frakcję diamagnetyczną, którą stanowiły obudowy i drobne elementy z tworzywa sztucznego, siatki nylonowe oraz papier (rys. 2b) oraz frakcję paramagnetyczną zawierającą tzw. „czarną masę bateryjną" (rys. 2c).

Do dalszych badań wykorzystana została zhomogenizowana frakcja paramagnetyczna („czarna masa bateryjna") zawierająca 636,1 g niklu, 22,43 g kadmu oraz 47,05 g kobaltu w kilogramie „czarnej masy bateryjnej".

Etap II - Kwaśne ługowanie

Do zlewki szklanej zawierającej 100 cm^3 2 M roztworu kwasu mineralnego (H_2SO_4, HNO_3 lub HCl) o określonej temperaturze początkowej (T_p) dodawano każdorazowo 10,0 g „czarnej masy bateryjnej". Proces prowadzono przez określony czas (t = 15, 30 lub 60 min), przy zachowaniu stałej szybkości mieszania zawartości zlewki (100 obr/min) i stałej temperaturze układu, zapewnianych dzięki wykorzystaniu mieszadła magnetycznego z funkcją grzania. Po przeprowadzonym procesie kwaśnego ługowania próby filtrowano, a pozostałą masę bateryjną przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną. Uzyskane filtraty przenoszono ilościowo do kolb miarowych, rozcieńczano do objętości 200 cm^3, a następnie uzyskane roztwory poddawano analizie na zawartość jonów niklu, kadmu oraz kobaltu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) przy użyciu spektrometru Solaar 939 firmy Unicam.



Rys. 2. Frakcja ferromagnetyczna (a), frakcja diamagnetyczna (b) oraz frakcja paramagnetyczna (c), uzyskane po obróbce mechanicznej zużytych baterii Ni-Cd i Ni-MH

Etap III - Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Ekstrakcję rozpuszczalnikową jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II) prowadzono z 10-krotnie rozcieńczonego wodą dejonizowaną roztworu uzyskanego w wyniku ługowania zużytych baterii 2 M kwasem solnym. pH fazy wodnej korygowano w zakresie 1,0–5,5 przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu. Fazę organiczną stanowił $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M roztwór rezorcyn[4]arenu w chloroformie, z wyjątkiem badań wpływu stężenia ekstrahenta, gdzie zastosowano roztwory organiczne o stężeniach w zakresie $5{,}0 \cdot 10^{-4}$–$5{,}0 \cdot 10^{-3}$ M. W kolbach stożkowych umieszczano równe objętości (po 10 cm^3) fazy wodnej i fazy organicznej, po czym zawartość kolb wytrząsano w temperaturze 25 ± 0,1°C przez 2 godziny z częstotliwością 200 drgań na minutę. Metodykę procesu ekstrakcji opisano szczegółowo w pracy [16].

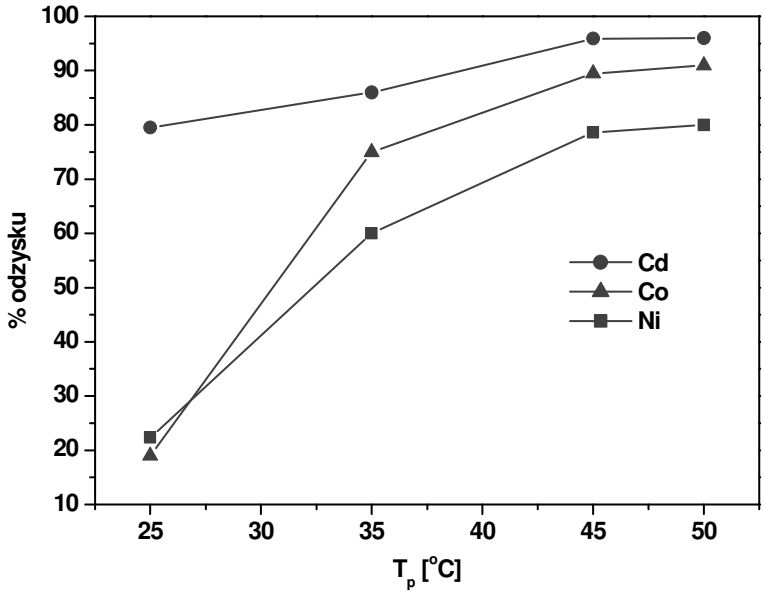
Etap IV - Reekstrakcja

Fazę organiczną w procesie reekstrakcji stanowiły poekstrakcyjne roztwory chloroformowe zawierające badane metale w postaci metalokompleksów z rezorcyn[4]arenem. Fazą wodną były roztwory kwasu siarkowego(VI) o stężeniach w zakresie 0,1–2,0 M.

W kolbach stożkowych umieszczano równe objętości (po 5 cm^3) fazy wodnej i fazy organicznej, po czym zawartość kolb wytrząsano w temperaturze 25 ± 0,1°C z częstotliwością 200 drgań na minutę przez 2 godziny. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną poddawano analizie metodą ASA na zawartość niklu i kadmu.

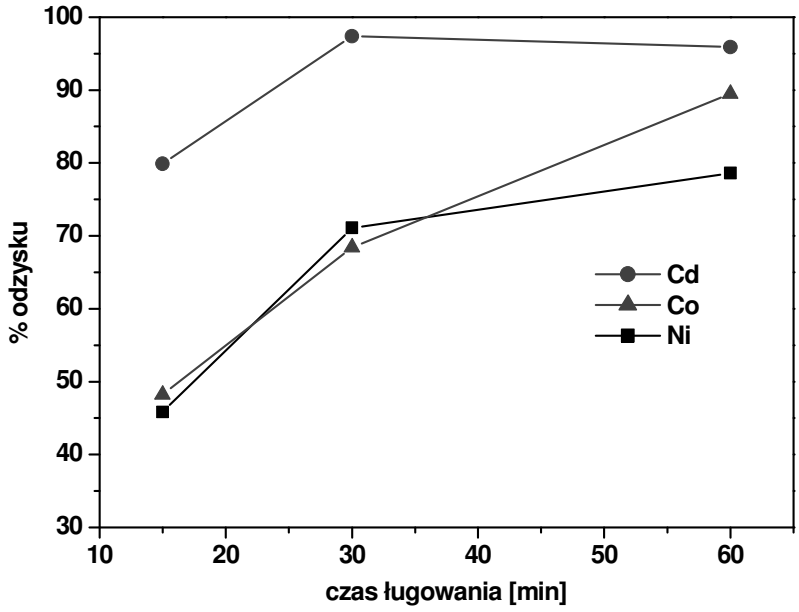
Wyniki badań i ich dyskusja

W celu doboru warunków najlepszego wydzielenia niklu, kadmu i kobaltu z frakcji paramagnetycznej „czarnej masy bateryjnej", uzyskanej w pierwszym etapie badań (obróbka mechaniczna), przeprowadzono proces kwaśnego ługowania tej frakcji z zastosowaniem różnych temperatur początkowych, różnego czasu prowadzenia procesu oraz różnych kwasów mineralnych (HNO_3, H_2SO_4, HCl). Wpływ poszczególnych parametrów na stopień wydzielenia badanych metali przedstawiono na rysunkach 3–5.



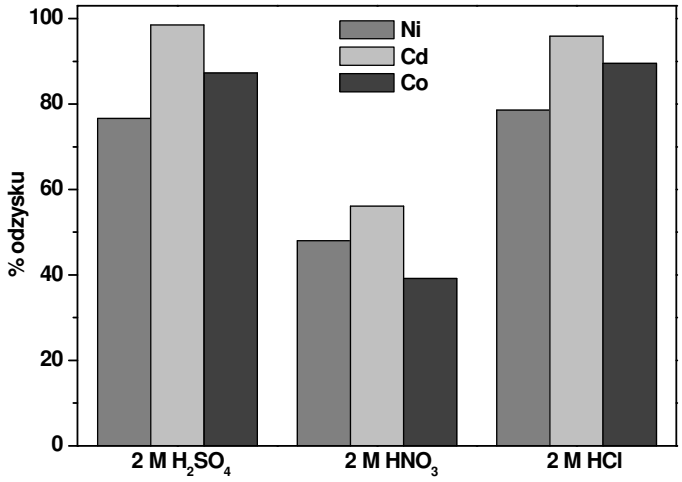
Rys. 3. Wpływ temperatury układu na stopień wyługowania niklu, kadmu i kobaltu przy użyciu 2 M roztworu HCl; t = 60 min

Wzrost temperatury początkowej prowadzonego procesu ługowania od temperatury 25 do 45°C spowodował wzrost stopnia wyługowania metali z czarnej masy bateryjnej o 16% dla kadmu, 56% dla niklu oraz 70% dla kobaltu, natomiast dalszy wzrost temperatury (do 50°C) nie wpływał znacząco na efektywność procesu (rys. 3). Również czas prowadzenia procesu kwaśnego ługowania miał istotny wpływ na stopień odzysku badanych metali; szczególnie w przypadku jonów kobaltu, gdzie wydłużenie czasu trwania procesu do 60 minut spowodowało wyługowanie 41% więcej kobaltu w porównaniu z 15-minutowym ługowaniem (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ czasu kwaśnego ługowania na stopień odzysku niklu, kadmu i kobaltu przy użyciu 2 M roztworu HCl; $T_p = 45^oC$

Z kolei badania wpływu rodzaju kwasu, przy zachowaniu optymalnych warunków temperatury początkowej ($T_p = 45^oC$) i czasu trwania procesu (t = 60 min), wykazały, że ługowanie kwasem siarkowym(VI) oraz kwasem solnym jest bardziej efektywne w porównaniu z ługowaniem kwasem azotowym(V) (rys. 5). Najwyższy stopień odzysku niklu (79%) i kobaltu (90%) zanotowano przy zastosowaniu 2 M roztworu HCl, natomiast kadmu (99%) – przy zastosowaniu 2 M roztworu H_2SO_4.

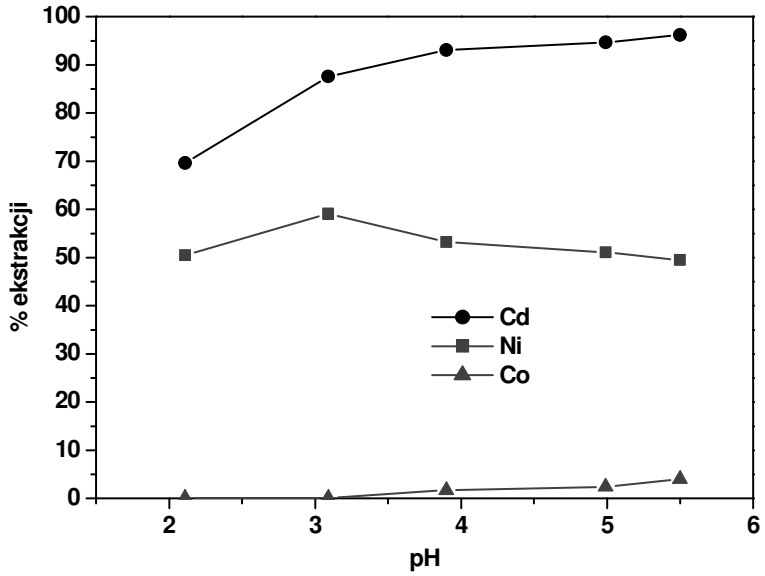


Rys. 5. Wpływ rodzaju kwasu mineralnego na stopień wyługowania niklu, kadmu i kobaltu; Tp = 45°C, t = 60 min.

Do dalszych badań użyto roztworu zawierającego nikiel, kadm i kobalt, uzyskanego w wyniku ługowaniu „czarnej masy bateryjnej" 2 M roztworem HCl.

W celu rozdzielenia jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II) obecnych w roztworze po kwaśnym ługowaniu masy bateryjnej, przeprowadzono ekstrakcję rozpuszczalnikową tych jonów do fazy organicznej zawierającej rezorcyn[4]aren jako ekstrahent. Określono wpływ takich parametrów procesowych jak pH fazy wodnej oraz stężenie ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność i selektywność wydzielenia badanych metali. Wyniki tych badań przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6 i 7.

Zaobserwowano istotny wpływ kwasowości fazy wodnej na stopień wydzielenia jonów kadmu i niklu (rys. 6). Wraz ze wzrostem pH fazy wodnej od 1,0 do 5,5 rosła wydajność ekstrakcji jonów kadmu. Natomiast wzrost pH fazy wodnej od 1,0 do 2,0 powodował ok. 9% wzrost stopnia wydzielenia jonów niklu, przy czym dalszy wzrost pH powodował spadek wydajności ekstrakcji tych jonów. Użyty ekstrahent rezorcyn[4]arenowy nie wykazał powinowactwa do jonów kobaltu, skutkiem czego był niewielki stopień wydzielenia tych jonów z fazy wodnej. Przy zastosowaniu fazy wodnej o pH ok. 5,5, możliwe było wydzielenie 96% jonów Cd(II), 50% jonów Ni(II) i jedynie 4% jonów Co(II) znajdujących się w roztworze końcowym ługowania, co wskazuje na wysoką selektywność prowadzonego procesu.



Rys. 6. Wpływ pH fazy wodnej na wydajność ekstrakcji jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II)

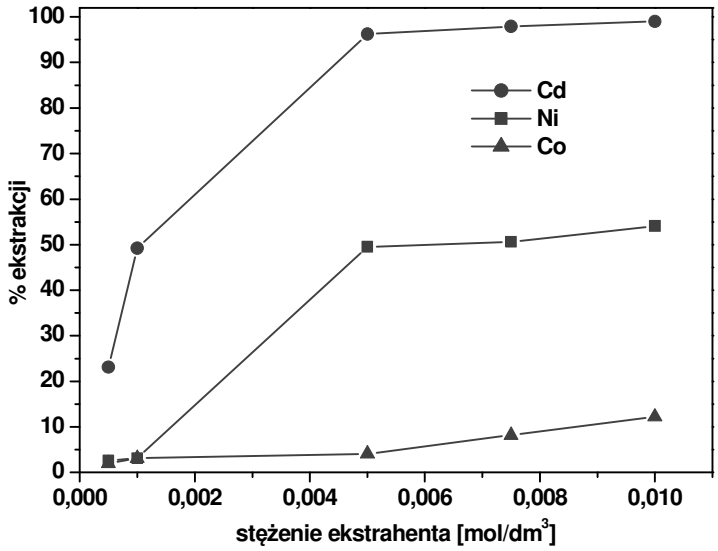
Współczynniki selektywności, obliczone, w oparciu o uzyskane wyniki, z równania:

$$S = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}$$

w którym D_{M_1} i D_{M_2} to stosunki podziału dwóch różnych metali M_1 i M_2 pomiędzy fazę organiczną i wodną, wynoszą dla par jonów Cd(II)/Ni(II), Cd(II)/Co(II) oraz Ni(II)/Co(II) odpowiednio 25,7; 594,6 i 23,2.

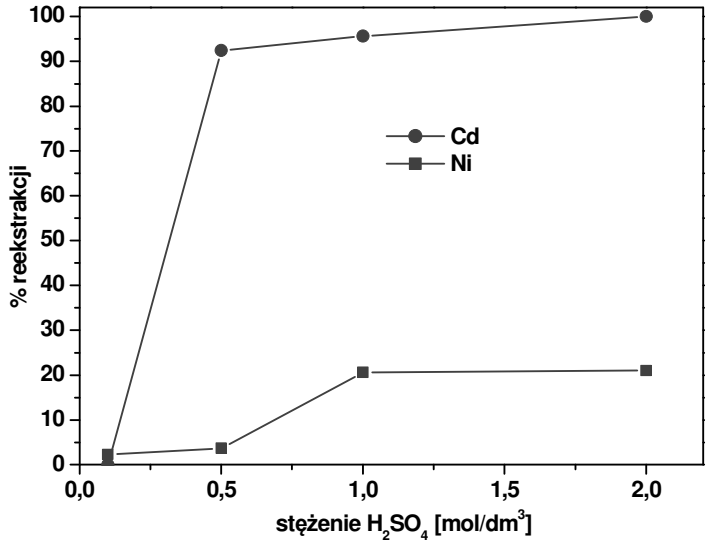
W celu doboru odpowiedniego stężenia ekstrahenta zapewniającego najwyższy stopień selektywnego wydzielenia metali, przeprowadzono ekstrakcję rozpuszczalnikową jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II) z roztworu o pH 5,5 do chloroformowych roztworów rezorcyn[4]arenu o stężeniach w zakresie $5{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$ M (rys. 7).

Wraz ze wzrostem stężenia tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu w fazie organicznej wzrasta wydajność ekstrakcji badanych jonów metali. Możliwe jest niemal ilościowe (99,5%) wydzielenie jonów kadmu przy zastosowaniu chloroformowego roztworu zastosowanego ekstrahenta o stężeniu powyżej $5{,}0\cdot10^{-3}$ M, przy zachowaniu jednocześnie wysokiej selektywności procesu. Najwyższe wartości współczynników selektywności $S_{Cd(II)/Ni(II)}$ (80,9) oraz $S_{Cd(II)/Co(II)}$ (684,1) uzyskano przy zastosowaniu roztworu rezorcynarenu o stężeniu $1{,}0\cdot10^{-2}$ M, natomiast najwyższą selektywność rozdzielenia jonów Ni(II) od Co(II) ($S_{Ni(II)/Co(II)} = 23{,}0$) uzyskano przy zastosowaniu $5{,}0\cdot10^{-3}$ M roztworu ekstrahenta.



Rys. 7. Wpływ stężenia ekstrahenta w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji jonów Ni(II), Cd(II) i Co(II)

W ostatnim etapie badań przeprowadzono reekstrakcję jonów Ni(II) i Cd(II) z poekstrakcyjnej fazy organicznej, zawierającej kompleksy tych metali z ekstrahentem do roztworów kwasu siarkowego(VI) o stężeniach w zakresie 0,10–2,0 M. Zmiany wydajności reekstrakcji badanych jonów metali przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Wpływ stężenia kwasu siarkowego(VI) na wydajność reekstrakcji jonów Ni(II) i Cd(II)

Stopień wydzielenia jonów Ni(II) i Cd(II) z poekstrakcyjnej fazy organicznej wzrastał ze wzrostem stężenia roztworu kwasu siarkowego(VI) jako fazy wodnej. Zastosowanie 2,0 M H_2SO_4 umożliwiło ilościową reekstrakcję jonów Cd(II), niemniej jednak najbardziej efektywne rozdzielenie badanych jonów było możliwe przy użyciu 0,5 M roztworu tego kwasu (92% Cd(II) i 3,5% Ni(II)).

Podsumowanie

Zaproponowany czteroetapowy proces odzysku metali pozwolił na efektywne wydzielenie i rozdzielenie niklu, kadmu i kobaltu, znajdujących się we frakcji paramagnetycznej (tzw. „czarnej masie bateryjnej") uzyskanej w wyniku obróbki mechanicznej zużytych baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd) oraz niklowo-wodorkowych (Ni-MH) typu R6.

Proces kwaśnego ługowania „czarnej masy bateryjnej" umożliwił niemal ilościowe (99%) wydzielenie najbardziej toksycznych jonów kadmu oraz ponad 80% odzysk jonów niklu i kobaltu. W procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej przy użyciu tetratiofosforylowanego rezorcyn[4]arenu jako ekstrahenta efektywnie odseparowano jony Cd(II) i Ni(II) od jonów Co(II), obecnych w końcowym roztworze po ługowaniu. Wydajność tego procesu przy zastosowaniu 0,01 M roztworu ekstrahenta oraz fazy wodnej o pH 5,5 wynosiła 99,5; 54 i 12%, odpowiednio dla jonów Cd(II), Ni(II) i Co(II). Z kolei jony kadmu i niklu rozdzielono z dużą selektywnością w procesie ich reekstrakcji z poekstrakcyjnej fazy organicznej do 0,5 M wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI). Wydajność tego procesy wyniosła 92% dla jonów Cd(II) i 3,5% dla jonów Ni(II)).

Literatura

[1] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2010;* Warszawa 2011; www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka_odpadami/zseie/raport_2010.pdf (data dostępu: 30.05.2016)

[2] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2011,* Warszawa 2012; www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/raport_baterie_2011.pdf (data dostępu: 30.05.2016)

[3] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2012,* Warszawa 2013; www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/Raport_2012.pdf (data dostępu: 30.05.2016)
[4] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2013,* Warszawa 2014; www.gios.gov.pl/images/dokumenty/gospodarka_odpadami/zseie/raport_2013.pdf (data dostępu: 30.05.2016)
[5] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami i zużytymi akumulatorami za rok 2014;* Warszawa 2015; www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/raport2014.pdf (data dostępu: 30.05.2016)
[6] Kosarga E., Walkowiak W., Gega J., *Hydrometalurgiczne metody wydzielania metali ze zużytych baterii i akumulatorów*, Przemysł Chemiczny, 85, 2006, 249–253.
[7] Sobianowska-Turek A., Szczepaniak W., Zabłocka-Malicka M., *Electrochemical evaluation of manganese reducers - recovery of Mn from Zn-Mn and Zn-C battery waste*, Journal of Power Sources, 270, 2014, 668–674, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.136
[8] Sobianowska-Turek A., Ulewicz M., Sobianowska K., *Ion flotation and solvent sublation of zinc(II) and manganese(II) in the presence of proton-ionizable lariat ethers,* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(2), 2016, 1048-1060.
[9] Szczygieł I., Winiarska K., Bieńko A., Suracka K., Gaworska-Koniarek D., *The effect of the sol–gel autocombustion synthesis conditions on the Mn–Zn ferrite magnetic properties*, Journal Alloys and Compounds, 604, 2014, 1–7, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.109
[10] Sobianowska-Turek A., Szczepaniak W., Żurek A., Satora W., Starowicz A., Patent. Polska, nr 220853. *Sposób utylizacji masy odpadów baterii Zn-C i Zn-Mn pozostałej po wydzieleniu frakcji ferromagnetycznej*: Int. Cl. B09B 3/00, H01M 6/52. Zgłosz. nr 396082 z 25.08.2011. Opubl. 29.01.2016.
[11] Czerwiński A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2005.
[12] Dłubak J., Rogulski Z., *Baterie i akumulatory w Polsce*, Przemysł Chemiczny, 93(5), 2012, 709.
[13] Mantuano D.P., Dorella G., Elias R.C.A., Mansur M.B., *Analysis of hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable*

batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, Journal of Power Sources, 159, 2006, 1510–1518, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.056

[14] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r.

[15] Schantwinkel B., Stoll I., Mix A., Rekhavsky M.V., Borovkov V.V., Inoue Y., Mattay J., *Monomeric, dimeric and hexameric resorcin[4]arene assemblies with alcohols in apolar solvents*, Chemical Communications, 2008, 3873–3875, DOI: http://dx.doi.org/10.1039/b803890b

[16] Konczyk J., Miroshnychenko S., Kozlowski C., *Extraction properties of tetraheptylresorcin[4]arenes in relation to Cr(III) ions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52, 2016, 835–844.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 247–257

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.21

Paweł Łukaszczuk[1], Daria Olszewska
[1]*Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki*
Wydział Techniki Morskiej i Transportu
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
al. Piastów 41, 71-065 Szczecin, e-mail: plukaszczuk@zut.edu.pl

WPŁYW CZASU UŻYTKOWANIA NA TEMPERATURĘ ZAPŁONU WYBRANYCH OLEJÓW SPOŻYWCZYCH

Streszczenie. Artykuł przedstawia wpływ czasu smażenia na temperaturę zapłonu wybranych tłuszczów spożywczych. Temperatura zapłonu cieczy palnej jest istotnym kryterium w ocenie zagrożeń pożarowych. W przemyśle spożywczym stosowane są tłuszcze pochodzenia roślinnego oraz zwierzęcego, które uznane są za ciecze palne. Temperatura, w której oleje spożywcze wydzielają ilość par wystarczającą do zapłonu waha się w granicach 270–330°C w zależności od rodzaju oleju i zastosowanej metody badawczej. Długotrwałe ogrzewanie może prowadzić do degradacji cząsteczek tłuszczów, co w konsekwencji obniża temperaturę zapłonu. W pracy przedstawiono wpływ 40-godzinnego smażenia frytek na właściwości pożarowe olejów spożywczych. Zbadano temperaturę zapłonu najczęściej stosowanych olejów spożywczych: rzepakowego, ryżowego i słonecznikowego. Badania wykazały spadek temperatury zapłonu o około 19°C w przypadku badania za pomocą tygla otwartego i prawie 26°C dla badania przy pomocy tygla zamkniętego. Zaobserwowano zwiększającą się emisję substancji drażniących (takich jak akroleina) w miarę upływu czasu ogrzewania. Zmiany fizykochemiczne wywołane obróbką cieplną tłuszczów pociągają za sobą zwiększoną emisję substancji lotnych, w tym trujących, oraz zauważalną zmianę barwy, która może być wykorzystana do oceny przydatności tłuszczu.
Słowa kluczowe: oleje roślinne, smażenie, temperatura zapłonu, aparat Marcussona, aparat Martensa Pensky'ego.

INFLUENCE OF TIME OF USE ON THE FLASH POINT OF SELECTED VEGETABLE OILS

Abstract. The article presents the influence of the frying time on flash point of selected fats. Flash point of flammable liquid is an important criterion in the evaluation of fire

hazards. Vegetable and animal fats which are considered flammable liquids are used in the food industry. The temperature at which cooking oil emit the amount of vapor sufficient for ignition varies within the range of 270–330°C depending on the type of oil and the test method used. Prolonged heating leads to degradation of the fat molecules and in consequence reduces the temperature of ignition. This work presents the influence of 40-hours of frying on the flash point of cooking oils. The flash point of commonly used edible oils: canola, rice and sunflower was examined . Studies have shown about 19°C decrease of the ignition temperature using a open-cup and about 26°C for a closed-cup. A significant increase in the concentrations of irritants (such as acrolein) has been observed over time of heating. Thermal treatment of fat involve increased emission of toxic volatile substances, and noticeable color change, which can be used to assess the suitability of fat.
Keywords: vegetable oils, frying, flash point, Marcusson apparatus, Martens Pensky apparatus.

1. Wstęp

Oleje spożywcze są szeroko stosowane w gastronomii oraz przemyśle spożywczym jako składnik potraw, ale także do obróbki termicznej pokarmu. Oleje roślinne stosowane są do głębokiego smażenia ryb, frytek, pączków i wielu innych. Proces smażenia odbywa się w temperaturze rzędu 180°C i ma na celu doprowadzenie składników pokarmowych do formy łatwiej przyswajalnej. Niestety, w trakcie smażenia wydzielają się szkodliwe dla zdrowia substancje, a z uwagi na palność tłuszczów, istnieje możliwość zapoczątkowania przez nie pożaru. Pozostawiona bez nadzoru patelnia lub frytkownica może rozgrzać się nadmiernie aż do temperatury zapłonu. W przypadku pojawienia się płomieni, wiele osób reaguje instynktownie, próbując ugasić naczynie wodą. Ponieważ olej roślinny posiada mniejszą gęstość od wody (olej rzepakowy: gęstość 880–916 kg/m^3 [1], temperatura wrzenia ~355°C [2]) oraz znacznie wyższą temperaturę wrzenia, użyta do gaszenia woda wpływa pod powierzchnię oleju gdzie ulega gwałtownemu odparowaniu. W konsekwencji płonący olej zostaje wyrzucony w powietrze, gdzie ulega rozpyleniu, a procesy spalania intensyfikują się. Wyrzut płonącego oleju przyjmuję formę wybuchu (rys. 1) i może rozprzestrzenić pożar na całą kuchnię oraz pozostałą część obiektu. Olej roślinny jest estrem gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych. W swojej strukturze zawiera przynajmniej jeden kwas nienasycony, któremu zawdzięcza swoją płynną konsystencję [3]. Jako substancje palne, oleje wykorzystywane są do produkcji biodiesla oraz jako paliwo do pieców CO [4]. Świeży olej spożywczy posiada temperaturę zapłonu powyżej 320°C. Jako związek organiczny pochodzenia roślinnego, tłuszcz podatny jest na różne procesy degradacji. Mogą to być procesy gnilne zachodzące przy udziale mikroorganizmów, ale również pro-

cesy wywołane oddziaływaniem światła słonecznego, dostępem tlenu lub wody, czy też wysokiej temperatury [5]. W przypadku długotrwałego smażenia na tym samym oleju mamy do czynienia z reakcjami chemicznymi zachodzącymi z udziałem tlenu z powietrza oraz wody ze smażonych potraw. Wysoka temperatura przyspiesza te procesy, jak również powoduje degradację termiczną oleju, w konsekwencji czego, temperatura zapłonu takiego oleju zaczyna spadać.

Rys. 1. Wybuch spowodowany wlaniem wody do płonącego oleju roślinnego [6]

Poza zagrożeniem pożarowym, przepracowany i gorący olej stwarza też zagrożenie dla zdrowia. Z uwagi na wysoką temperaturę smażenia (około 180°C) gorący olej może doprowadzić do oparzeń 2° i 3° o znacznej powierzchni, wymagających leczenia szpitalnego [7]. W podwyższonej temperaturze podczas smażenia powstaje akroleina [8], która powoduje silne podrażnienia błon śluzowych, oczu, a także górnych dróg oddechowych. Jest to niezwykle szkodliwa substancja, która już przy niewielkim stężeniu może powodować zgon (przykładowo wartość LD50 czyli dawka, która powoduje śmierć połowy badanej grupy zwierząt wynosi dla królika 7 mg/kg), dlatego była wykorzystana podczas I wojny światowej jako gaz bojowy [9, 10].

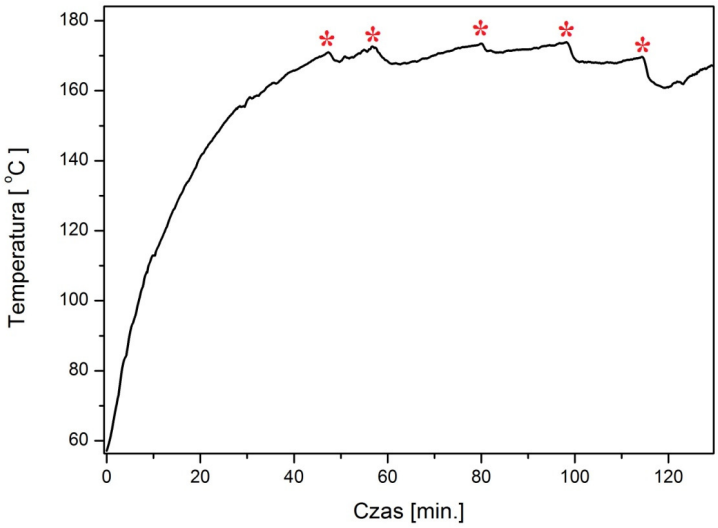
2. Część eksperymentalna

2.1 Sprzęt i użyte materiały

2.1.1 Obróbka termiczna olejów

Do badań użyto 3 olejów roślinnych: rzepakowego „Wyborny", słonecznikowego „Fabiola" oraz ryżowego „Olitalia". Każdy olej roślinny w ilości 1,5 dm^3 został umieszczony w 2-litrowych emaliowanych garnkach, które ogrzewane były elektrycznie do temperatury ~180°C (rekomendowana temperatura smażenia). Po osiągnięciu zadanej temperatury, smażone były surowe ziemniaki pocięte w paski (frytki). Smażenie prowadzono przez łączny czas 40 godzin. Temperatura podczas smażenia była kontrolowana i rejestrowana za pomocą termopary typu K. Na rys. 2 przedstawiono przebieg temperatury pod-

czas smażenia, gdzie widoczne jest chwilowe obniżenie temperatury spowodowane wrzuceniem ziemniaków.



Rys. 2. Przebieg temperatury podczas pierwszych 120 minut smażenia. Czerwoną gwiazdką oznaczono moment wrzucania surowych ziemniaków

Próbki do badania temperatury zapłonu podczas pierwszych 8 godzin smażenia były pobrane w odstępach 2 godzin. Kolejne próbki pobierane były w odstępach 8 godzin. Łącznie każdy z olejów przepracował 40 godzin.

2.1.2 Pomiar temperatury zapłonu

Do pomiaru temperatury zapłonu zastosowano dwa aparaty: Marcussona oraz Martensa Pensky'ego. Pierwsze urządzenie składało się z porcelanowego tygla ogrzewanego elektrycznie, palnika pilotowego i układu do pomiaru temperatury. Konstrukcja urządzenia pozwalała na zbadanie temperatury zapłonu oleju w warunkach odzwierciedlających otwartą frytkownicę. W tym przypadku następowała swobodna wymiana masy z atmosferą. Przyrząd Martensa Pensky'ego różnił się dodatkową pokrywą, która niwelowała swobodne mieszanie się oparów z powietrzem. Pokrywa wyposażona jest w mechanizm otwierający i zbliżający palnik pilotowy do otworów. Układ do pomiaru temperatury składał się z termopary typu K podłączonej do rejestratora danych APAR AR205. Wielkość pilotowego płomienia propanowo-butanowego regulowana była za pomocą regulatora małych przepływów.

2.2 Wyniki

2.2.1 Temperatura zapłonu

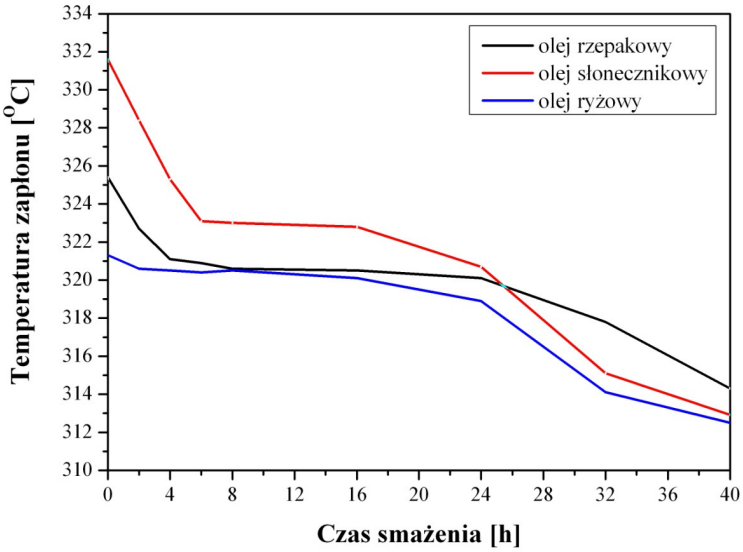
Badanie temperatury zapłonu trzech olejów roślinnych pracujących przez 40 godzin wykazało spadek jej wartości dla każdego z olejów. Zarejestrowane temperatury zapłonu różniły się znacząco w zależności od użytego aparatu. Dla świeżego oleju rzepakowego różnica w temperaturze zapłonu wynosiła ~68°C. Każda z próbek badana była trzykrotnie w celu ustalenia średniej. W tabelach 1 i 2 przedstawiono kolejno wyniki badań dla tygla otwartego oraz dla tygla zamkniętego Przedstawione temperatury zapłonu są wartościami średnimi z 3 pomiarów z uwzględnieniem ciśnienia (p) panującego w trakcie badania. Poprawka temperaturowa (ΔT) obliczana była według następującego wzoru:

$$\Delta T = 0{,}25 \cdot (101{,}3 - p)$$

Tab. 1. Temperatury zapłonu oleju rzepakowego, słonecznikowego i ryżowego otrzymane przy pomocy tygla otwartego

Czas smażenia [h]	**Temperatura zapłonu [°C]**		
	Olej rzepakowy	**Olej słonecznikowy**	**Olej ryżowy**
0	325,4	331,6	321,3
2	322,7	328,4	320,6
4	321,1	325,3	320,5
6	320,9	323,1	320,4
8	320,6	323,0	320,5
16	320,5	322,8	320,1
24	320,1	320,7	318,9
32	317,8	315,1	314,1
40	314,3	312,9	312,5

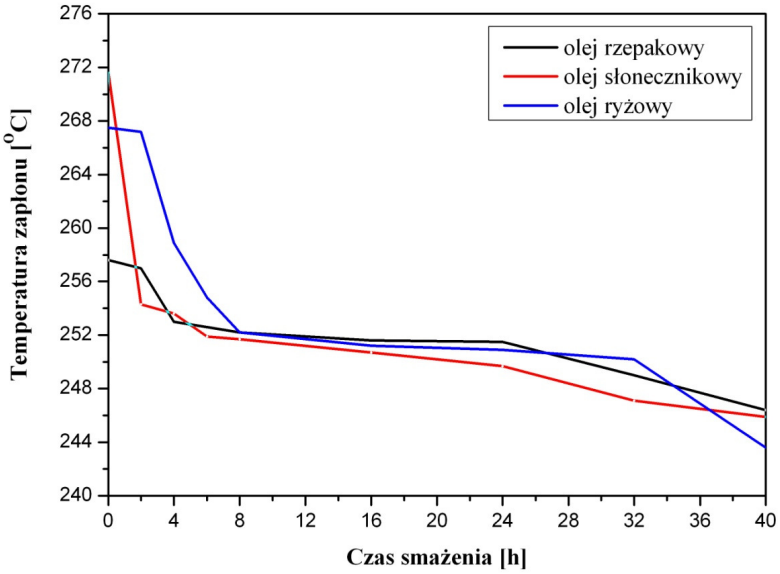
Na rys. 3 przedstawiono graficznie zmiany temperatury zapłonu olejów badanych przy pomocy tygla otwartego, na rys. 4 temperatury uzyskane przy pomocy tygla zamkniętego.



Rys. 3. Zmiany temperatury zapłonu w zależności od czasu smażenia dla tygla otwartego

Tab. 2. Temperatury zapłonu oleju rzepakowego, słonecznikowego i ryżowego otrzymane przy pomocy tygla zamkniętego

Czas smażenia [h]	**Temperatura zapłonu [°C]**		
	Olej rzepakowy	**Olej słonecznikowy**	**Olej ryżowy**
0	257,6	271,6	267,5
2	257,0	254,3	267,2
4	253,0	253,6	258,9
6	252,6	251,9	254,8
8	252,2	251,7	252,2
16	251,6	250,7	251,2
24	251,5	249,7	250,9
32	249,0	247,1	250,2
40	246,4	245,9	243,6



Rys. 4. Zmiany temperatury zapłonu w zależności od czasu smażenia dla tygla zamkniętego

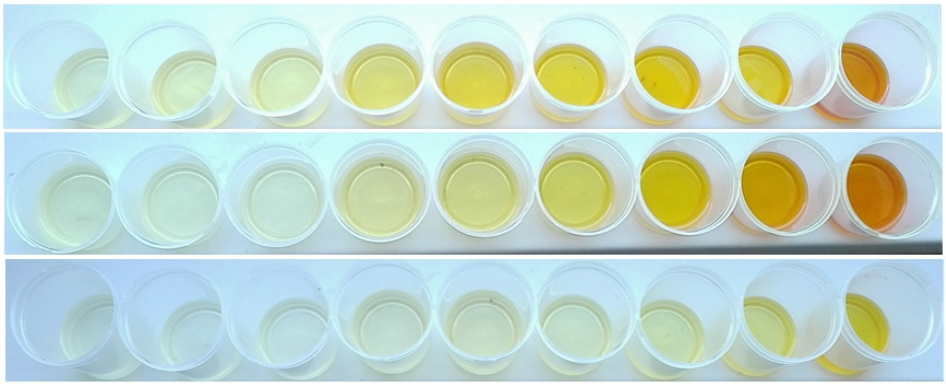
Na powyższych wykresach (rys. 3 i 4) widoczne jest obniżanie się temperatury zapłonu olejów wraz z czasem smażenia. Największy spadek temperatury zapłonu uzyskuje się po czasie smażenia 6 i 32 godzin. Łącznie po czterdziestu godzinach smażenia temperatury zapłonu uzyskane metodą Marcussona spadły kolejno o 11,1, 18,7 i 8,8°C dla oleju rzepakowego, słonecznikowego i ryżowego. W przypadku metody Martensa Pensky'ego uzyskane temperatury zapłonu obniżyły się w stosunku to temperatury początkowej o: 11,2°C dla oleju rzepakowego; 25,7°C dla oleju słonecznikowego; 23,9°C dla oleju ryżowego. Zaobserwowane obniżenie temperatury zapłonu wynika z prawdopodobnie z hydrolizy tłuszczu na glicerynę (temperatura zapłonu 177°C [11]) i kwasy tłuszczowe (temperatura zapłonu kwasu oleinowego 189°C [12]). Ponieważ obie substancje posiadają niższą temperaturę zapłonu w stosunku do wyjściowego tłuszczu, wzrost ich zawartości w mieszaninie obniży jej temperaturę zapłonu.

2.2.2 Zmiana barwy i pienienie

W trakcie badania można było zaobserwować nasilające się pienienie oleju podczas smażenia. Na rys. 5 przedstawiono fotografię olejów na początku smażenia, po 10 oraz 30 godzinach smażenia. Intensywne pienienie pod koniec badań (po 30 godzinach) mogło doprowadzić do wykipienia, a w konsekwencji, do zapłonu oleju od elementów grzejnych. W trakcie badań wyczuwalny był gryzący zapach charakterystyczny dla akroleiny. W miarę upływu czasu atmosfera stawała się coraz bardziej drażniąca oczy i błony śluzowe.

Rys. 5. Tworzenie się piany podczas smażenia. Od lewej kolejno: olej ryżowy, słonecznikowy i rzepakowy. Zdjęcia przedstawiają od góry: smażenie na świeżym oleju oraz po 10 i 30 godzinach pracy

Wraz z czasem smażenia zmieniała się barwa pobieranych próbek (rys. 6) co wynikało z rozkładu termicznego oleju i ziemniaków.



Rys. 6. Zmiana barwy olejów podczas smażenia. Od góry olej ryżowy, słonecznikowy i rzepakowy. Próbki od lewej pobrane podczas smażenia kolejno 0, 2, 4, 6, 8, 16, 24, 32 i 40 godzin

Zmiana barwy oleju widoczna na rys. 6 może posłużyć do oceny jego przydatności, jednak wymagane są dokładne badania z użyciem spektrometrów. Należy jednak mieć na uwadze, że barwa silnie zależy od rodzaju oleju, sposobu jego obróbki (np. rafinowanie) oraz produktów żywnościowych które poddawane są procesowi smażenia. Podobnie pienienie oleju (rys. 5) znacząco zależy od rodzaju oleju i sposobu jego wytwarzania oraz smażonej żywności. Duży wpływ na barwę i pienienie ma stosowana temperatura smażenia. Im wyższa temperatura smażenia, tym szybciej zachodzą procesy rozkładu powodujące zmianę barwy oraz intensywniej zachodzi pienienie.

3. Wnioski

W trakcie badań można było zaobserwować obniżenie temperatury zapłonu dla każdego z wybranych olejów roślinnych. Największe zmiany odnotowano po 6 i 32 godzinach (rys. 3, 4). Temperatura zapłonu po czasie 40 godzin spadła o 11,1°C dla oleju rzepakowego, 18,7°C dla oleju słonecznikowego oraz o 8,8°C w przypadku oleju ryżowego. Natomiast temperatura zapłonu mierzona przy pomocy tygla zamkniętego spadła o 11,2°C dla oleju rzepakowego, 25,7°C dla oleju słonecznikowego i 23,9°C dla oleju ryżowego. Jak widać na zaprezentowanych danych, temperatura zapłonu po długim czasie smażenia może znacząco się obniżyć. Dalsze smażenie nie było prowadzone ze względu na wydzielającą się akroleinę, jednak, obserwując trend wykresu, można wnioskować postępujące obniżenie temperatury. Zmiana temperatury zapłonu może wynikać z hydrolizy tłuszczu pod wpływem podwyższonej temperatury, która prowadzi do powstawania nienasyconych kwasów tłuszczowych i gliceryny. Obie substancje posiadają temperaturę zapłonu niższą od estrów z których powstają (gliceryna 177°C [11], kwas oleinowy 189°C [12]). Dodatkowo szereg procesów degradacyjnych może prowadzić do powstania związków małocząsteczkowych o znacznie niższej temperaturze zapłonu. W temperaturze rzędu 150°C zachodzą procesy utleniania tłuszczów, które w konsekwencji prowadzą do zmiany temperatury zapłonu [13]. Procesy rozkładu nabierają na intensywności w temperaturze ~190°C, kiedy można zaobserwować intensywne dymienie. Jest to charakterystyczna dla danego oleju temperatura dymienia [14]. W trakcie badań zaobserwowano znaczący wzrost spienienia oleju podczas smażenia, co może doprowadzić do wykipienia. Rozlany olej może ulec zapłonowi od elementów grzejnych i zapoczątkować pożar. W trakcie smażenia następowała zmiana barwy oleju, na podstawie której można wstępnie ocenić przydatność oleju, jednak dalsze badania są wymagane, ponieważ zależy ona silnie od rodzaju oleju i smażonej potrawy. Jak wykazano w pracy, długotrwałe użytkowanie olejów spożywczych w celu smażenia negatywnie wpływa na

bezpieczeństwo pożarowe, z powodu obniżenia temperatury zapłonu oraz negatywnie wpływa na zdrowie, z uwagi na tworzenie się szkodliwych substancji.

Literatura

[1] Jóźwiak D., Szlęk A., *Ocena oleju rzepakowego jako paliwa kotłowego*, Energetyka 6/2006, 449–451.

[2] Buda-Ortins K., *Auto-Ignition of Cooking Oils* , B.S. Student University of Maryland Department of Fire Protection Engineering 5/19/2010.

[3] McMurry J., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2015.

[4] U. S. Department of energy, Energy efficency & renewable energy, Vehicle technologies program, *Straight vegetable oil as a diesel fuel?* 2010, http://biodiesel.org/docs/default-source/ffs-engine_manufacturers/clean-cities-fact-sheet-straight-vegetable-oil-as-a-diesel-fuel-.pdf [dostęp: 21 maja 2016].

[5] Kmiecik D., Korczak J., *Tłuszcze smażalnicze* – jakość, degradacja termiczna i ochrona, Nauka Przyroda Technologie 4(2) 2010, 1–11.

[6] www.youtube.pl *Explosive Oil Fire at 2500fps - The Slow Mo Guys* [dostęp 20 maja 2016].

[7] Kurnatows W. *Ciężkie oparzenia - charakterystyka i wskazania terapeutyczne*, Zakażenia 2/2003 88–91.

[8] Umanol K., Shibamoto T., *Analysis of Acrolein from Heated Cooking Oils and Beef Fat,* Journal of Agricultural and Food Chemistry 35(6), 1987, 909–912, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/jf00078a014

[9] U. S. Department Of Health And Human Services, *Occupational safety and health guideline for acrolein*, 1992, http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0011-rev.pdf [dostęp: 22 maja 2016].

[10] Weddell J. M., *War Wounds And Air Raid Casualties: The Treatment Of Wounds In War*, The British Medical Journal 1(4084), 1939, 785–787, DOI: http://dx.doi.org/10.1136/bmj.1.4084.785

[11] PubChem Open Chemistry Database, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol [dostęp: 22 maja 2016].

[12] PubChem Open Chemistry Database, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639 [dostęp: 22 maja 2016].

[13] Kowalski B., *Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats. DSC studies*, Thermochimica Acta 184, 1991, 49–57, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(91)80134-5

[14] U. S. Fire Administration, Coffee Break Training - Rire protection Series, *Commercial Cooking: Cooking Oil Characteristics*, No. FP-2015-20, https://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/coffee-break/cb_fp_2015_20.pdf [dostęp: 20 maja 2016]

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 259–277

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.22

Jozef Meteňko
Academy of Police Forces in Bratislava
Head Criminalistics and Forensic Science Department
Sklabinská 1 835 17 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: jozef.metenko@minv.sk

KNOWLEDGE OF CRIMINALISTICS FOR AFTER CATASTROPHE TEAMS

Abstract: The author dealing with issues of utilization of knowledge of criminalistics in the development after catastrophe identification teams. The main activity of the DVI teams that are formed for the purpose of identifying victims after mass disasters is the systematic personal identification based on knowledge of criminalistics. The author also deal with the DVI teams management, roles and ways of working when deployed. The aim is to open a debate on the desirability of DVI team for the Slovak Republic. This study is some outputs and results of research project "Methods for CSI" výsk. 4/2008.
Key words: After catastrophe teams, DVI teams, identification of victims, incidents with a large number of dead, disasters, management team.

WIEDZA KRYMINALISTYCZNA ZESPOŁÓW IDENTYFIKUJĄCYCH OFIARY KATASTROF

Streszczenie. Autor przedstawił zagadnienia dotyczące wykorzystania wiedzy kryminalistycznej w szkoleniach zespołów identyfikujących ofiary katastrof. Głównym zadaniem zespołów tworzonych na potrzeby identyfikacji ofiar katastrof jest wykorzystanie wiedzy kryminalistycznej w systematycznych działaniach zmierzających do identyfikacji osób. Autor ponadto przedstawia zagadnienia związane z zarządzaniem takimi zespołami, rolami poszczególnych członków zespołu i metodami ich pracy. Celem publikacji jest rozpoczęcie otwartej debaty w zakresie wprowadzenia takich zespołów w Republice Słowackiej. Praca została przygotowana w oparciu o projekt badawczy "Methods for CSI" výsk. 4/2008.
Słowa kluczowe: zespoły identyfikujące ofiary katastrof, zespoły DVI, identyfikacja ofiar, wypadki masowe, zespoły zarządzające.

Introduction

Not only in last two decades came in different parts of the world for major accidents and disasters in which it was necessary to identify a large number of dead people. This has shown the importance of preparedness and rapid response to the needs of identifying a large number of people. This is the cause of identification to cope in extreme conditions early identification of the high number of victims so that they can be burial or repatriation. These are basic human and psychological grounds of major needs of civilized society.

These events led to the recommendation of Interpol began to emerge in economically developed countries (USA, Europe) concept DVI teams (Disaster Victim Identification Team). Basically the concept of the two teams, Ante Mortem (AM), which collects data from the medical documentation, from relatives, including genetic profiles and Post Mortem (PM), which cooperates with a visit to the crime scene, and a visit to the dead, and then also with continued autopsy after autopsy victims. Always for the purpose of individual identification.

DVI teams were deployed to the beginning especially in major traffic accidents. Size of operations associated with the use of DVI teams has grown significantly in the early 90s and for operations involving the identification of a higher number of victims in particular for natural disasters. Enlargement and the gradual development of DVI teams were caused mainly due to technological advances in DNA analysis (method of analysis of deoxyribonucleic acid), which is the time period youngest investigative techniques and significantly strengthened the importance of criminalistics biology methods such as individual identification. Unlike other methods of forensic biology (Uhlenhut method of determining species belonging, Therkelson method of determining blood-group characteristics Jánsky method of determining blood groups) primary DNA analysis allows identifying individuals based on biological traces, which ultimately meant the possibility of a successful identification of major the number of victims. A significant increase in the use of services DVI teams at that time due to the political level and to increase humanitarian disaster as wars (the war in the Balkans 1991–1999), natural disasters (Asian tsunami 2004), or terrorist actions (attack on the World Trade Centre in New York, 2001). It was precisely these events when dealing with the identification of victims increased severity DVI teams and knowledge of criminalistics and forensic science. Discussed problem in the study hypothesis on the scope and content of the activity DVI team in Slovakia using criminalistics methods. We will try to verify this hypothesis on the analysis of existing knowledge, focusing on security structures in the Czech Republic. (STČ 02/IZS, STČ 09/IZS, STČ 12/IZS)

Historical analysis of DVI teams evolution needs

The first European DVI teams date back to the 70s and 80s of the last century in Germany, Belgium and the Netherlands. Later then, in the 90s, Spain, Finland and France. Modern form of DVI teams and their development in other countries is dated after 2001, for example. Switzerland, the UK, Slovenia, Turkey and Italy. DVI teams were developed in other countries - USA, Canada, Australia, New Zealand, South Africa and elsewhere. The trigger of this development, including international cooperation were the consequences of the attacks on the World Trade Centre in 2001 and the Asian tsunami in 2004. (Discards, 2012) still supports the creation DVI team ensures Interpol. The national DVI teams can build your own structure, have their procedures and organization. This will not preclude, in close cooperation, in which each other the lessons learned and experience in this field. The unifying element of the recommendations of Interpol. The members of the DVI teams in the world include, for example forensic doctors, including dentists, pathologists, forensic anthropologists, investigators, psychologists, support groups for survivors, photographers, reporters, office workers, computer experts, security personnel, personnel for cooperation with the media, spiritual, staff funeral services and psycho-social non-profit organizations [13].

What actually is DVI? DVI was one of the first systematic approach in the form of recommendations and forms for detecting the identity of victims of catastrophe. Interpol was created this concept in 1984. The abbreviation DVI is called "Disaster Victim Identification". Even though the Slovak Republic by his team does not have a DVI (cases are resolved "ad hoc") stands become mainstream in Slovak conditions. DVI is actually a systematic process, both from the standpoint of criminalistics y, and from the point of view of organization and management procedures in place unfortunate incident. As a rule, the content of special teams within the police. Therefore, in the analysis used mainly security and police sources in the Czech Republic.

While only the DVI Central and Eastern Europe originated in the Czech Republic. Its design concept in 2006–2008, prepared by experts Prague Institute of Criminalistics in collaboration with experts of the Military Institute of Forensic Medicine and Toxicology 1st Faculty of Medicine, Charles University in Prague and the project of the Ministry of Interior of the Czech Republic no. 263-5. Evaluation Team also worked with the Institute for vocational Air Accidents Investigation and the Office of the Criminal Police and Investigation of the Czech Republic. Rise to the DVI team put the events of recent years, when even in the Czech Republic were resolved events with a large number of victims. For example, in 2003, came to the bus accident near the village Nažidla, which killed 19 people, in 2008 the railway accident near the town of Fountain 8 people, a fire station in abandoned buildings in Prague to Florence in 2010

necessitated 9 victims. Compilation teams to identify persons in mass casualties were previously in the Czech Republic organized an "ad hoc".

Slovak Republic while among the countries that own DVI teams do not. The unfortunate events with more victims with us settled ad hoc approach. But to be balanced partner to surrounding countries, we should these issues be addressed systemically. Help with making a DVI team we were offered by the Swiss partners. Valuable experience, however, we can also provide colleagues from the Czech Republic who have their national team have DVI. It was built on land Prague Institute of Criminalistics in 2013 and currently ends his training in Switzerland are leaders in this field. For analysis, we used the available knowledge just by colleagues from the Czech Republic [13].

Scope of use DVI teams

A disaster can be defined as an unexpected event that causes death or injury of a large number of people. It is therefore a "serious disruption of the function of causing major loss of life, property or the surrounding environment, which go beyond the capacities of the affected community to cope with only its own resources" [10]. Traditionally DVI teams used in the so-called "Massive disaster" for which external assistance is needed, in particular due to congestion of internal resources, which has given the affected community and so is its ability to act independently significantly weakened. There are several types of disasters that may require assistance DVI teams. Adding to the traffic accidents are the terrorist attacks, natural disasters, industrial accidents, events connected with war, whether civil or between countries.

Another important factor determining the extent of use of DVI teams openness and closeness disaster. Closed disasters such air disaster, are those in which disaster victims are documented (although these documents are not always completely accurate). The role of DVI teams in such disasters is generally associated with the comparison remains with known information about people in a given disaster killed. In these cases, access to the AM data (ante-mortem data from death) for example information of a close relative of the victim, medical and dental documentation and documentation DNA greatly simplifies the identification. Open disasters are those in which the identity and amount of victims is unknown. To obtain information on the number and identity of victims is therefore much more complicated than in closed disasters. While at length concluded disaster victim identification is a matter for more than a few weeks in open disaster it can take several years. This is a huge number of victims, which may be several nations, nationalities and often from the territory of several states. In the case of wars and military conflicts it may take even longer, mainly due to the heavier locating victims (mass graves).

DVI teams management

As recommended by Interpol, it is important that each Member State of a permanent DVI team to disaster ready for immediate response. When planning and managing operations DVI DVI teams follow a pre-established principles. It is first necessary to assess the extent of the disaster, and then map out an in-depth scan of the affected area, also performed counting the victims and the extent of decomposition of bodies. The next steps are to create a plan to pick up and transport the remains of bodies and the establishment of a methodology needed to identify the victims. An important parameter in the identifications to determine the extent of identification (entire bodies, certain body parts, body parts of a certain size - the last two of these types are mainly in significant damage to the bodies). An important factor in the high fragmentation remains is to create the right (human) procedure, to inform relatives about the identification of the victim. It is therefore necessary to maintain the universal ethical principles and the principles of optimal emergency communication with the affected people unhappy. It is also important not create additional secondary trauma affected persons. Option could definitely argue that the theoretical basis of all activities of managing the system work at the crime scene and criminalistics inspection.

In addition to national governments in the world deal with DVI private companies. An example is firm Kenyon, which with its about 30 full-time employees and 1,200 contract workers (pathologists, dentists, anthropologists) addresses this issue worldwide, usually at the request of local authorities.

For most countries is very costly in addition to DVI teams maintain a more technical background, for example mobile morgue. The said company therefore has six locations (USA, Canada, South America, United Kingdom, Australia and Hong Kong) complete technical background (stored in 60 trucks) and coupling of the contractors is capable of forming a functional infrastructure within hours. An example of successful cooperation on the scene is the identification of victims of terrorist attacks in London, where all identification was completed within ten days. Experts from Kenyon built on site with a mobile morgue autopsy room containing an X-ray machines, laboratory processing of DNA samples, and more. Everything was built in huge tents in the centre of London [3].

Methods of identifying

Identification of victims after mass disasters (Good is the English term MFI - Mass Fatality incidents) should follow the same rules as the identification of victims in any other incidents. The process itself such identification must be consistent to be credible for survivors. Therefore in the course of identifying victims of mass disasters place high demands on interdisciplinary collaboration of experts of many professions. Decisions associated with selecting the appropriate method for identification are influenced by several factors, namely:

- The state of the victim
- Personnel who are engaged in the identification
- Available resources and technology
- Data availability AM (ante mortem - before his death, that medical and dental documentation victims).

Until recently, the identification of victims of mass disasters never performed primarily on the basis of comparative anthropological data such as dental records and fingerprints criminalistics individual characters. Of other identifiers especially tattoos, birthmarks, scars, amputations, congenital physical defects, signs of operations (eg. Gallbladder, appendix) and implants (eg. Artificial hip joints, pacemakers). Very valuable data will also acquire the personal effects found with the bodies of the victims, of course, if they were intact and preserved (jewelry, watches, documents).

The development of DNA analysis was only a matter of time before this will highly reliable method for use in identifying victims of mass disasters. This method was first used in the United States in determining the identity of the bodies of the victims of shootings between the FBI and fanatical religious sect of David Koresh in 1993, and later in air accidents several flights with a large number of victims [2]. DNA analysis was also used in large-scale natural disasters, such was the Asian tsunami in December 2004. Unfortunately, DNA profiling (DNA identification profile) was used for the identification of victims of armed conflicts and genocide, such as victims were buried in mass graves in Bosnia, as well as the identification of terrorist attacks in the US, the UK and Spain [8].

Identification methods used in the event of disasters must be scientifically credible, reliable, and usable in terms of disaster and must be implemented within a reasonable time. The primary and most reliable methods include fingerprints, forensic dental analysis and DNA analysis. The secondary methods of identification include personal copies / medical findings and clothes.

DVI teams are made up of several groups. There is a group called Post Mortem (PM), acting at the crash scene and its members are standard police authorities, forensic doctors, photographer, technicians with GPS, recorder, drivers. Then the group Post Mortem (PM), which operates in the autopsy room,

and its members are mostly forensic doctors, anthropologists, photographers, geneticists, Typists and fingerprints, autopsy assistants. The third group is a group of teams DVI Ante Mortem (AM), which tend to be part of the police authorities, photographers, criminalistics technicians, and drivers. The fourth group is the identity of the constituent group (TU) consisting of prosecutors, police authorities, forensic doctors, geneticists, workers fingerprints, laboratories, Head of AM and PM groups. The main methods of the TU criminalistics dentistry, Fingerprinting and DNA analysis. Complementary methods to image analysis and anthropological research [20].

The process begins with the identification of victims of mass casualty site. At this point begins work group Post Mortem, which deals with the examination of the crime scene in order inspections victims and further inspections and ensuring the personal belongings of the victims and objects. Post Mortem Group continues to work in carrying out autopsies and auxiliary examinations, registration and identification of specific character traits. Ante Mortem group focuses on missing information (genetic material traces of fingerprints, photographs, etc.). The identity of the constituent group compares all available data and the evaluation of all information in cooperation with the Public Prosecutor confirmed the identity of the individual. Members of this group by group leader Ante Mortem and Post Mortem documents for establishing a person's identity by comparing identifiers.

Team members are mainly police officers who carry Criminalistic tactics procedures profiling of DNA, fingerprint, but also some acts of criminalistics dentistry and anthropology. Other specific expertise steps, such as X-ray examination and comparison of medical identification minutiae implemented within the DVI team Coroner. Part of the team is a psychologist whose aid is important not only for surviving victims, but a lot of times and the team members, because their work is challenging especially after mentally.

Labelling findings victims in Europe is united and when these operations are based on national circumstances. The data obtained from the identification of victims are recorded in the forms created by the standards of Interpol. For a group of Post Mortem available pink PM forms and identification cards (victims, body parts and objects), the group of Ante Mortem yellow Form AM (identification information obtained from persons close to an identified person, addresses treating physicians and dentists, photos, etc.) and group identity of Constituent white Form ID (identification) to which the written findings of post-mortem examinations carried out and the identity of the data ante mortem. Identification form data can be transferred after treatment to your computer, including figurative and documentation to be further processed.

Kind of criminalistic methods used to processes of victims identifying

Criminalistics identify persons or things in general. Identification of individuals but is spread over several departments criminalistics techniques and summarizes the identification of persons by external characters (including so-called portrait identification), using the ridge patterns in the form of fingerprints, using odour (ie. Odorology), using feet trace (which is one of the Trasology areas), through biological traces, but especially by the DNA, using skeletal remains (Anthropology) and teeth (Criminalistics Odontology). It should be mentioned also the visual recognition persons related by serving as one of the simplest methods of identification. But not all methods can be used, the identification of individuals by external characteristics can be carried out using the so-called dynamic characters (which a person identifies eg. by walk). The same applies e.g. people with body odour, but which in turn can be used differently - specially trained dog can smell a corpse found by example in the ruins of the house.

Work on the scene of the incident and criminalistics inspection

Inspection is the specific primary method of forensic/criminalistics investigation, which is seeking immediate observation, preliminary review and provide criminalistics and other important objects - traces. In our case, applied for trace denote all the features that enable the identification and are referred to in the remainder of the study. Inspection is determined, review, evaluate and document the physical state of the environment, as well as other important objects having a relationship with criminalistics ical relevant event. The objective is to determine the overall situation and information useful for understanding the objective truth of the event, as well as relations between objects and other relevant circumstances.

Summary of inspections is based on direct observation of a particular environment related to study criminalistics relevant event - that disaster and its victims. It is also necessary to determine the changes that arose subsequent conduct of a person and are important for Criminalistic identification. Inspection except direct observation includes other general methods as measured, comparison, description, analysis, synthesis, application of other disciplines, the use of specific methods and procedures for Criminalistic examination and, finally, recommendations made criminalistics. Reconnaissance is characterized by sensory, empirical learning material situation of physical objects and environments

with logical thinking, analysis and evaluation of the information thus obtained are directed to the most objective and complete knowledge of the studied material situation or particular objects. When sighting is also found in other relevant factors are not the primary aim of inspections. In particular, investigate the causes and conditions also cover information for making assumptions and versions [12].

The importance of inspections for the detection process is that it is determined through visual inspection and explores essential and significant part of the important features of objects relevant event features the actors and its cause. Results of survey, (especially the scene reconnaissance) allow the bodies involved in the cognitive process properly identify and determine the focus of further work in examining criminalistics ical relevant sites and on their documented. These results enable a vision of clarifying the nature of the events of the possible causes and conditions of its formation and entities that operate during the event on the investigated objects. The quality of the inspections carried out depends on the benefit of further action. For the purpose of clarifying the inspection referred to in terms of its importance as one of the major procedural steps. Failure to appreciate the importance of inspections leads in some cases to inconsistent execution of inspections giving rise indelible shortcomings that make it difficult or even impossible objective, complete and rapid examination, clarification, and sometimes disclosure of all relevant circumstances. Criminalistics ical theory and practice improves reconnaissance tactics and its practical implementation based on the new procedures. Inspection despite the fact that it is a criminalistics methods must also respect the ethical and legal requirements. It must be done so that it does not reduce the human dignity or endanger the life and health of participants viewing. As the results of inspections should be in the nature of evidence for any legal proceedings shall only be carried out reconnaissance operations in accordance with the rules of inspection.

Meeting can acquire knowledge primarily by direct observation. These can be used after documented as evidence. Indirect evidence - derived, obtained typically performed when inspection of quality and well prepared experienced staff who can draw the logical place to correct the effects found and examined feet and objects. They are more likely to be useful for further criminalistics examination procedure or clarification - for example, a secondary victim identification [12].

The application of information theory in reconnaissance activities and managing DVI teams are the most important principles of inspection [16].

The fundamental principles of inspections we include:

- Management of inspections by a leading,
- Urgency survey,
- Uniqueness survey,
- Non substitutability of inspection.

The actual implementation of the activities of the working group members can be divided into several main stages [11]:

preparatory stage

- Preparatory activities in the workplace,
- Measures taken at the scene immediately after the arrival an working groups, preparatory inspection, …

implementation of inspections

- Trap sites
- Security measures in place,
- Access to the facilities and their approximate inspection,
- Search, designation, ensuring and documenting feet by detailed surveys,
- Directing the search for other tracks in direct relation to clarifying event
- Taking the reference material,

Final action on the ground and evaluation survey, and distribution of material and traces the criminalistics examination and expertise.

Criminalistic documentation

Criminalistic documentation reasonable method criminalistics tactics which is a systematic process of verbal and pictorial indirect reinsurance (indirect fixation) traces of other major criminalistics call objects and relations between them. Significant is also secure other essential information about the course and results of criminalistics and expert surveys, reinsurance of examination. Also show the results of this process, which can take many forms.

Content criminalistics documentation and matching criminalistics documentation is mainly associated with the process of criminalistics examination.

Criminalistics examination begins the moment you find criminalistics traces. Therefore, the criminalistics documentation included criminalistics examination. Documentation shall be subject only to the rules and principles applicable to the methods of criminalistics examination, but a significant influence on the form and content have other principles - the most common reason of practical use in particular the principle of self-related legal process.

The structure of criminalistics documentation reflects developments in cognitive processes, as reflected in the relevant methods of criminalistics documentation. Intensive manifested mainly in their forms - some authors talk of a second criminalistics documentation. In some experiments about capturing trends in criminalistics documentation efforts appear to explain complex forms in digital documentation as a separate method or form of documentation. This concerns the use of the described forms of documentation in digitized form (.doc,. Docx,. Rtf, pdf, mp3, mp4, and thousands of others) [12].

The distribution methods criminalistics documentation should be an essential criterion distribution of their scientific basis. Scientific basis for such a premise for each method, which in its content covers all variants of the method. Criminalistics documentation shall provide and submit to an examination of criminalistics clues provided by 4 methods according to their nature:

- Written - for example Minutes
- Sound - as digital mp3 format on a CD,
- Photo graphic - for example video,
- Topographical - for example sketch.

Each of these methods has its natural basis outside of criminalistics y. This is natural, since criminalistics adopted in its development results of many cognitive sciences. Historically, this was also the case in all methods and forms of criminalistics documentation.

Content sites forms of criminalistics documentation of Criminalistic define requirements for its use, especially for examination. Therefore, there are significant differences between different forms. The content of the various forms is limited investigative techniques that are documented and human senses, which is the same form (and its method) primarily intended. The abbreviation (s) of each object must be identical in all forms of one file [14].

Formal arrangement forms of criminalistics documentation requirements define its use, especially for legal purposes and are significantly different in the legislation of different countries.

Criminalistics documentation shall provide and submit to an examination of view criminalistics traces in the form of different records [12]:

- Method of written documentation has the form: Minutes, opinion, statement, confirmation....
- Sound methods of documentation has forms: sound recording, sometimes closer phonogram,
- Method of photographic documentation has forms: photography, photogrammetric recording, holography, films, movie....
- Methods of topographic documentation has form: sketch the plan, scheme graph.

All forms of criminalistics documentation are realized record. Entries in criminalistics documentation fixation is the content and scope of the selected image or another choice of objective reality, bound to a particular carrier stop sign, track itself, or another major criminalistics call information.

Although the documentation is very important principles - such as determining the rules for its implementation. Given the breadth of knowledge kindly refer the reader to the relevant textbooks or study.

Basic identification methods

Like criminalistics identified by comparing the trace of the perpetrator, who left the track, or it could leave, this procedure can be "turn", and now two times. Not identify the perpetrators, but generally anyone - it is the first difference with criminality - criminalistics in general is a particular interest in identifying offenders and other people interested in it only in the meantime, while they may be excluded and continue to ignore them. The process is again "inverted" in that it is traditionally the track seeking the person that left it, in the case of identification of victims can seek to a found body "f" by the persons in the first left and compare them.

Use of biology - identification by DNA

An example would be to compare the DNA profile of the victim with the profile obtained from traces of biological material left on the toothbrush. However, there are differences between the use of DNA to convict the offender and to determine the identity of the victims of mass disasters. The biological material for identification of the victim's body comprises a DNA which can be partially or fully degraded. In these cases, the use of DNA to be extracted from the bone, most of the femur. For example, in bodies that have undergone a fire probably the DNA results are insufficient, it is therefore necessary to resort after other methods of identification**.**

Forensic anthropology

Forensic anthropology is used for identification in particular examination of the skeletal system. It has a dual role. Based on the length of the thigh bone is quite possible to accurately estimate the amount of characters and by the shape of the skull to determine the race. Despite the fact that these characters are rather a group, can be very important to eliminate people who do not fit into these categories. Notable as well as the finding that an identified person had an accident or have implemented the joints - that information can be optimally used to identify individuals**.**

Super projection

Super projection the classical method of Criminalistic, which is superimposed on an image of the skull and photograph people fabricated for life. In the past it was the overlapping of two photos manually. Today's job easier special software. More valuable are those photos where the person smiles so that its visible teeth. These photos can then be used as additional reference points when comparing.

Odontology

Teeth are the strongest part of the musculoskeletal system and through medical documentation can serve as a very valuable source of information for the identification of victims. With the combination of teeth and their method of medical treatment (healthy tooth, tooth extraction, implant - implant material), and if that is correct, documentation, it is possible to identify a high probability of a person. The likelihood is even greater if the available partial or complete dental X-rays, which can be used for visual comparison.

Fingerprinting

Basic important method for identifying criminals. In many cases it is also used to identify the victims of catastrophe. Its application can complicate the absence of comparative materials, which vary depending on the laws of the country. In most countries, scoped offenders and their fingerprints in the database, allowing very quick scan. An example of the use of fingerprints in the catastrophe was the identification of victims of terrorist attacks in Madrid. Thanks to the person applying for a license provide fingerprint index finger (which is a civil database and can only be used in these cases and not in search for offenders), it is possible to identify more than half dead in a few days and only on the basis of fingerprint [3].

Forensic medicine

Forensic medicine is the branch that is most commonly associated with autopsy. That is not the only process undertaken by medical examiners, although an essential part of their work. Do they cartridge includes an autopsy on which is determined by the identity of the victims. In the first phase comes to a more accurate estimate of the age. It can sometimes be difficult and estimated with big mistake, especially when the victims whose bodies are already in decomposition. Coroner may, for example, the scars on the body to determine whether the person has undergone surgery. This information may be simply used in the comparison with the medical documentation drawn during the life of the victim.

Identification by things (personal documents, credit cards, clothing)

This method of identification cannot be circumvented, or already covered by clothing, shoes, rings, watches and of course identification documents or credit cards. In particular articles from materials such as gold or stainless steel, can be used to identify the persons and the time in years.

International cooperation

Among the various police forces within organizations in the field of international police cooperation (Interpol), there are different procedures. Interpol seeks to develop methodological recommendations, which are then reflected in police work or even legislation. In the direct identification of the mechanisms used in Europe Prüm agreements within the Eurodac, AFIS, CODIS biological systems, or identification weapons - such kind of objects.

Methods of criminalistic most frequently used by DVI teams in identifying victims

Fingerprints

There are three reasons why the fingerprints are reliable indicators of identity: - Fingerprints are unique and unrepeatable - absolute identity between the papillary lines on the fingers of two different individuals or at different fingers of the same people there, - Fingerprints do not change - the papillary lines are formed in the fourth month and remain unchanged even after the death of the individual until the body (particularly the skin) biodegrade. The exception is temporary or permanent scarring of the skin, or some diseases such as leprosy,

- Unavoidable - papillary lines are unavoidable if not removed germinal layer of the skin, - Fingerprints can be classified and due to this fact can be systematically recorded and then easily obtainable for comparison purposes.

Dental analysis – Forensic/Criminalistic dental analysis

Unique structure and properties of human teeth and jaws are particularly suitable for use in the identification of living and dead victims. Dental information generated at the time of the post mortem (PM) are compared with the ante mortem (AM) data. They are supplied by dentists for which the victim was treated for his life. The teeth are well protected in the oral cavity and can resist external influences. Since consist of the toughest and most resilient substance, and with the deterioration of the soft tissue remain very valuable material for purposes of identification. This is particularly true for the treatment of teeth, such as regeneration and aesthetic restorations and crowns, root canals and teeth. If there are no dental treatment, there are other features for identification, e.g. can be compared anatomical and morphological characteristics of the teeth. The conclusions to which the DVI teams on the basis of dental analysis comparing the post mortem and ante mortem dental records to complete, either:

- Identification (if records are PM and AM in strict conformity)

- Possible identification (if specific characteristics correspond between AM and PM but either PM or AM data or both are minimal)
- Identification of possible (there is nothing which precludes identity, but either PM or AM data or both are minimal)
- Set aside identity (AM and PM records are from different people, but a comparison can be made)

Furthermore, a comparison of the post-mortem and ante mortem data for the purposes of identification, dental analysis provides information on some aspects of human life, or his lifestyle. This can be useful in providing ante-mortem database. For example, if it is estimated that the victim is a young person search criteria in the database can be limited to certain aspects before perishing. On the basis of an examination of the teeth and jaws can also determine the age of the victim at the time of death, but also to estimate a country or area from which the victim comes.

DNA analysis

Among some good methods of identifying victims include DNA analysis. Although the majority of human DNA is exactly the same in all people, though we differ with less than one percent of the genetic information stored in the nucleus. DNA profiling therefore used to identify sections known as microsatellites, which are different for each subject [7], except identical twins. DNA is nevertheless unique source material that can be used with high precision for the identification of a particular individual. In addition, DNA testing can also be performed on cases is a much spaced bodies of the victims, so this method can be used also for disasters involving the devastation and rapid decomposition of human bodies.
DVI teams collected DNA samples from the victims, they are sent to laboratories and analysed in accordance with international standards**.**

Personal description / medical findings and medical records

Personal description consists of basic data (age, sex, height, and ethnicity) and specific traits, which are medical conditions, such as scars, marks and surgical removal of organs, but also implant (eg. Artificial hip joints, pacemakers). The information may be vital information in determining the history of the victim. But tattoos, scars and physical birth defects may serve as indicators of identity.

Clothes

This category includes all the things found on the bodies of the victims - jewellery, articles of clothing, personal identification documents, etc. For ex-

ample, engraving on jewellery can be an important step to reveal the identity of the victim. For those identification evidence should take into account that things found during the victim's body may not be her. Therefore, higher identification value are also evidence that are firmly attached to the body of the victim - eg. piercing or "ingrown" wedding rings.

Conclusion

The need for trained specialist teams to identify victims of mass disasters is increasing in many countries. This is mainly related to the public nature of incidents in recent years. First Interpol DVI were created in 1984 and was one of the first systematic approaches in the form of recommendations and forms for detecting the identity of victims of catastrophe. DVI is actually a systematic process, both from the standpoint of criminalistics, and from the point of view of organization and management procedures in place of incident. National European DVI teams were created in the 70's and 80's of the last century. Their emergence of more modern form is dated after 2001. The trigger for this development, including international cooperation were the consequences of the attacks on the World Trade Centre in 2001 and the Asian tsunami in 2004.

Slovak Republic does not have his DVI team and potential mass casualty addressing ad hoc approach. Although there are expert-level cooperation with teams of other countries will have these issues be addressed systemically in Slovakia.

For this analysis, we used the available evidence from the Czech Republic. DVI teams were deployed at the beginning mainly in road accidents. Enlargement and the gradual development of DVI teams were induced by technological developments in the field of DNA analysis. In addition to this, DVI teams to identify individuals using a variety of investigative techniques, thanks to which they have gained credibility and seriousness in the world. Identification of people is a very complex process in which methods are used more branches criminalistics techniques. These example identification of persons by external characters (including so-called. the portrait identification), using the ridge patterns in the form of fingerprints, using odour (ie. Odorology), using feet (which is one of the areas Trasology), through biological traces, but especially by DNA skeletal remains (anthropology) and teeth (Criminalistics Odontology). It should be mentioned also the visual persons recognition by related serving as one of the simplest methods of identification. But not all methods can be used, the identification of individuals by external characteristics can be carried out using the so-called dynamic characters (which a person identifies eg. by walk). The same applies e.g. people with body odour, but which may be used differently - specially trained dog can smell a corpse found by example in the

ruins of the house. The major methods but also includes determining the identity of the victims on the basis of an autopsy performed by forensic doctors. Cannot be circumvented or identify victims of their personal belongings, such as documents, credit cards, clothing, jewellery, etc.

All activities associated with the identification of victims of mass disasters by members of the teams, include for example forensic doctors, including dentists, pathologists, forensic anthropologists, investigators, psychologists, support groups for survivors, photographers, reporters, office workers, computer experts, security personnel, personnel for cooperation with the media, spiritual, funeral services workers and activists psycho-social non profit organizations.

The identification of victims is usually in extreme conditions and under pressure due to criminalistics methods DVI teams can determine with great accuracy the identity of the victim. Development and continuous improvement of investigative methods ultimately has a significant impact on the emergence and development of DVI teams in the world. Based on the problem analysis, we confirmed the hypothesis: scope and content of activities DVI team in the Slovak Republic shall be based on the use of criminalistics methods. We attempted to verify this hypothesis on the analysis of existing knowledge, focusing on security structures in the Czech Republic. This study is partial output and results of research project "Methods for CSI" height. 4/2008.

Literature

[1] Donevová A., 2013: *Budúcnosť analýzy DNA v kriminalistike a niektoré aspekty jej právnej úpravy*. [cit. 2014.07.04.] In: Míľniky práva v stredoeurópskom priestore 2013. II. časť. Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov organizovanej Univerzitou Komenského v Bratislave, Právnickou fakultou v dňoch 21. – 23. 3. 2013 v priestoroch ÚZ NR SR Častá – Papiernička. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, Právnická fakulta, 2013. ISBN 978-80-7160-368-9. 1130 s. Dostupný na internete: http://lawconference.sk/milniky/sprava/files/doc/ZBORNIK%202013_2%20%20cast.pdf

[2] Drábek J., 2005: *Profilování DNA při hromadných katastrofách na příkladu WORLD Trade Centra 2001*. In: Kriminalistický sborník. Roč. 49, č. 5/2005, s. 40 – 45. Článok z periodika.

[3] Fürbach M., 2014: *Mrtvoly zkoumajú v mobilní pitevně. Je jedno, zda útočí teroristé nebo tsunami*. In: Technet.cz. [cit. 2014.07.04] Dostupné na internete: http://technet.idnes.cz/jak-se-vysetruje-teroristicky-utok-v-moskve-na-letisti-domodedovo-1dx-/vojenstvi.aspx?c=A100413_081742_tec_technika_fur
[4] Ivor J., 2002: *Zákon o analýze a databáze DNA na Slovensku*. In: Kriminalistika. Roč. 35 č. 3 (2002). S. 216-219.
[5] Koukolik Z., 2012: *Projekt vzniku českého DVI týmu*. In: Časopis 112. Roč. IX., č.2/2012. [cit. 2014.07.04]. Dostupné na internete: http://www.hzscr.cz/clanek/casopis-112-rocnik-xi-cislo-2-2012.aspx?q=Y2hudW09NA%3D%3D
[6] Kožina J., 2014: *Právní aspekty využití analýzy DNA pro identifikační účely*. [cit. 2014.07.04]. Dostupný na internete: www.mvcr.cz/soubor/kozina-pdf
[7] Krajník V., a kol., 2002: *Kriminalistika*. Bratislava: APZ v Bratislave, 2002. ISBN 80-8054-254-6. 238 s.
[8] Lohaj R., 2005: OOS - Forensic Disaster Victim and Thing Identification: Informácia z medzinárodnej konferencie ENFSI o identifikácií obetí masových katastrof. Praha, 12. október 2005.
[9] Marušinská T., 2011: Správa zo zahraničnej cesty konanej v dňoch 11. – 14.10.2011 do Českej republiky, Praha.
[10] Masár O., a kol., 2014: *Vybrané kapitoly z medicíny katastrof*. [cit. 2014.03.04]. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, Lekárska fakulta, 2010. ISBN 978-80-223-2835-7. 57 s. Dostupný na internete: http://www.fmed.uniba.sk/fileadmin/user_upload/editors/akademicka_kniza/dokumenty_PDF/Elektronicke_knihy_LF/Vybrane_kapitoly_z_mediciny_katastrof.pdf
[11] Metenko J., 2012: Kriminalistická taktika. Bratislava: Akadémia PZ, 2012. ISBN 978-80-8054-553-6. 267 s.
[12] Meteňko J., Bačíková I., Samek M., 2013: Kriminalistická taktika, Brno: Václav Klemm – vydavatelství a nakladatelství, 2013, 1. vydanie, 307 s., ISBN 978-80-87713-08-2.
[13] Meteňko J., Trybulová S.,2015: Use knowledge of criminalistics in developing DVI teams. Book of Papers, *8th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE CRISIS MANAGEMENT DAYS*, 14 and 15 May 2015, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, Croatia 2015, p. 559-570. ISBN 978-953-7716-66-0.
[14] Polák P., *Svedok v trestnom konaní*. 1. vyd. Bratislava: Paneurópska vysoká škola, 2011; Žilina: Eurokódex, 2011. 296 s. ISBN 978-80-89447-49-7.

[15] Sokol M. a kol., 2008: *Tímy pro identifikaci obětí hromadného neštěstí (DVI) v ČR a SR*. [cit. 2014.28.02.] In: Zborník z 1. slovensko-českého vedeckého zjazdu súdneho lekárstva s medzinárodnou účasťou. Jún 18. – 21. 6. 2008, Gabčíkovo. Dostupný na internete: http://www.sudmed.ru/index.php?act=attach&type=post&id=2934
[16] Šimovček I., *Teória kriminalistiky*. Bratislava: IURA EDITION, 2000, 161 s. ISBN 80-88715-90-3
[17] Štetina J., a kol., 2000: *Medicína katastrof a hromadných neštěstí*. Praha: Grada 2000. 436 s. ISBN: 80-7169-688-9
[18] Štetina J., a kol., 2014: *Zdravotnictví a integrovaný záchranný systém pri hromadných neštěstích a katastrofách*. Praha: Grada 2014. 584 s. ISBN 978-80-247-4578-7.
[19] Trubenová B., 2014: Od stopy k páchateľovi. [cit. 2014.03.04.] In: Mladý vedec. Dostupný na internete: http://www.mladyvedec.sk/archiv/archiv-piateho-cisla.html.
[20] Vymětal Š., 2012: *Psychologické aspekty DVI (aspekty identifikace obětí hromadných neštěstí).* [cit. 2014.03.04.] Dostupný na internete: http://www.unbr.cz/Data/files/Konf%20MEKA%202012/vymetal.pdf

Law and internal documents

[21] Zákon NR SR č. 129/2002 Z. z. o integrovanom záchrannom systéme
[22] Zákon NR SR č. 417/2002 Z. z. o používaní analýzy deoxyribonukleovej kyseliny na identifikáciu osôb.
[23] Zákon č. 171/1993 Z. z. o policajnom zbore
[24] Vestník MZ SR 1997, čiastka 12-13, s. 100-103 zo dňa 6.5.1997. Koncepcia v odbore súdne lekárstvo.
[25] Vestník MZ SR, ročník 54, osobitné vydanie zo dňa 31.08.2006
[26] Rezolúcia rady 2001/53/ES o výmene výsledkov analýzy DNA
[27] STČ 02/IZS demonstrování úmyslu sebevraždy
[28] STČ 09/IZS velký počet raněných a obětí
[29] STČ 12/IZS psychosociální pomoc

Internet sites

[30] http://www.interpol.int/INTERPOL-expertise/Forensics/DVI
[31] http://www.forensic.sk/profil/
[32] http://solen.sk/index.php?page=pdf_view&pdf_id=1430&magazine_id=1

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 279–294

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.23

Renata Musielińska, Agnieszka Bąbelewska, Wojciech Ciesielski
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,e-mail: r.musielinska@ajd.czest.pl

OCENA ZAGROŻENIA OŁOWIEM I KADMEM BORÓWKI CZERNICY (VACCINIUM MYRTILLUS L.) Z TERENU ZAŁĘCZAŃSKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO

Streszczenie. Celem pracy było określenie zawartości ołowiu i kadmu w borówce czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.). Roślina ta, o szerokim geograficznym zasięgu występowania, wegetuje w strefie klimatycznej Polski oraz jest szeroko wykorzystywana jako roślina jadalna i lecznicza. Terenem badań był Załęczański Park Krajobrazowy, na obszarze którego wytypowano 10 stanowisk poboru prób roślinnych (część nadziemna oraz część podziemna). Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu VARIAN AA 240. Biodostępne ilości ołowiu w borówce czernicy były zbliżone na wszystkich stanowiskach i mieściły się w zakresie: część nadziemna 1,041–1,220µg/g s.m.; część podziemna 1,036–1,210µg/g s.m. Zawartość kadmu w *Vaccinium myrtillus* była kilkukrotnie niższa od zawartości ołowiu i mieściła się w przedziale: część nadziemna 0,023–0,045µg/g s.m.; część podziemna 0,025–0,050µg/g s.m.
Uzyskane wyniki badań mogą mieć duże znaczenie dla ocen zawartości ołowiu i kadmu w borówce czernicy, tj. gatunku pozyskiwanego w celach konsumpcyjnych i leczniczych.
Słowa kluczowe: ołów, kadm, borówka czernica, rośliny lecznicze, Załęczański Park Krajobrazowy.

ASSESSMENT OF RISK OF LEAD AND CADMIUM CONTAMINATION TO BILBERRY (VACCINIUM MYRTILLUS L.) FROM THE AREA OF THE ZAŁĘCZE LANDSCAPE PARK

Abstract. The aim of the study was to determine the contents of lead and cadmium in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.). This plant has a wide occurrence geographical cover-

age, it occurs in Polish climatic zone and is widely used as an edible and medicinal plant. The area of the study was the Załęcze Landscape Park, where there were selected 10 positions from which the plant samples were taken (the overground part and the underground part). The content of selected elements was determined by atomic absorption spectrometry (AAS) using the camera VARIAN AA 240.Bioavailable amounts of lead in bilberry were similar in all the positions and they were in the range: the part above ground 1,041–1,220µg/g s.m.; the underground part of 1,036–1,210µg/g s.m. Cadmium content in *Vaccinium myrtillus* was several times lower than the lead content and was in the range: the overground part 0,023–0,045µg/g s.m.; the underground part of 0,025–0,050µg/g s.m.
The obtained results may be important for the assessment of lead and cadmium contents in bilberry which is the species harvested for food and medicines.
Keywords:lead, cadmium, bilberry, medicinal plants, Załęcze Landscape Park.

Wstęp

Wzrost uprzemysłowienia i chemizacja większości dziedzin życia człowieka, to główne przyczyny pogarszającego się stanu środowiska przyrodniczego, a tym samym jakości żywności. Wśród metali ciężkich, to ołów i kadm stanowią największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Ich właściwości, toksyczność oraz powszechność występowania sprawiają, że metale te stały się najbardziej uciążliwym i niebezpiecznym zanieczyszczeniem środowiska przyrodniczego, a ich wysokie stężenia mogą zaburzać funkcjonowanie ekosystemów, zagrażając roślinom, zwierzętom i ludziom. Wskutek ich biokumulacji w tkankach roślinnych i zwierzęcych, wzrasta niebezpieczeństwo zatrucia kolejnych ogniw łańcucha troficznego. Rośliny w różny sposób mogą reagować na wyższe zawartości metali ciężkich w środowisku przyrodniczym, a niektóre z nich wykazują szczególną tendencję do pobierania i kumulowania wybranych pierwiastków. Ta swoista wrażliwość wybranych gatunków roślin pozwala na ocenę stopnia intoksykacji metalami ciężkimi środowiska przyrodniczego [13, 24– 25, 30].

W obrębie licznych metod stosowanych w ocenie stopnia obciążenia środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi [22], szeroko stosowane są także metody bioindykacyjne, a wśród nich wskaźniki roślinne (igły, liście, organy podziemne) [11, 16, 26]. Szczególne miejsce w tej klasyfikacji zajmują, m.in. gatunki: Betula pendula (Pb, Zn, Ni, Mn, Cd, Co), Vaccinium myrtillus (Pb, Fe, Mn, Cd, Cr, Ag), Tussillago farfara (Pb, Cu, Fe, Ni, Al), Salix caprea (Zn, Mn, Cd, Co) [4]. Rośliny stają się często pośrednikami w obiegu biologicznym wielu szkodliwych substancji, w tym także metali śladowych [31]. Z tego punktu widzenia, niezwykle przydatne są normy maksymalnych zawartości tych pierwiastków, a zwłaszcza normy zawartości ołowiu i kadmu w roślinach użytkowych (wykorzystywanych w celach spożywczych czy paszowych), ponieważ

zbyt wysoka koncentracja ww. eliminuje takie gatunki z naszego jadłospisu [42].

Borówka czernica Vaccinium myrtillus (L.) zwana potocznie także czarną jagodą lub czernicą, to gatunek dwuliściennej rośliny wieloletniej z rodziny wrzosowatych. Pospolita w całym kraju (szczególnie w jego południowych rejonach), występuje w postaci krzewinek, osiągając przeciętnie wielkość od 15 do 30cm. Jest gatunkiem dominującym w większości borów sosnowych i mieszanych klimatu umiarkowanego – obecna zarówno na terenach zanieczyszczonych, jak i na terenach czystych. Tworzy bogate i rozległe skupiska zwane jagodziskami [1]. W bioindykacji stosuje się zarówno jej części nadziemne (np. liście, pędy nadziemne, owoce), jak i podziemne (kłącza) [28, 33]Niezwykle smaczne owoce oraz wysoka wartość odżywcza powodują, że chętnie wykorzystywana jest w celach konsumpcyjnych w postaci świeżych owoców, marmolad, dżemów, konfitur, soków, syropów, mrożonek, suszu i innych. Natomiast jej walory lecznicze, które doceniali już Słowianie, znajdują uznanie nie tylko w medycynie naturalnej. Surowcem leczniczym są głównie owoce i liście, które wykazują szerokie działanie: przeciwbiegunkowe, antyseptyczne, przeciwgorączkowe, ściągające i bakteriobójcze [36]. Roślina stosowana chętnie na zaparcia, przy leczeniu biegunki u dzieci, w okulistyce (oftalmologii), chorobach pochodzenia naczyniowego, w cukrzycy oraz jako środek przeciwzapalny (szczególnie w stanach zapalnych przewodu pokarmowego oraz układu moczowego) [3, 8, 34, 43].

Celem pracy było określenie zawartości ołowiu i kadmu w borówce czernicy (Vaccinium myrtillus L.) pozyskanej z terenu Załęczańskiego Parku Krajobrazowego.

Teren badań

Badania prowadzono na terenie Załęczańskiego Parku Krajobrazowego (ZPK – rys. 1.), który położony jest w województwach: łódzkim, opolskim i śląskim (współrzędne geograficzne centralnej części parku to: szer. geogr. 51° 07' 03.52"N, dług. geogr. 18° 44' 12.38"E). Teren parku wchodzi w obszar makroregionu: Wyżyny Woźnicko-Wieluńskiej (341.2), a jego powierzchnia wynosi 14 810ha [19]. Załęczański Park Krajobrazowy został utworzony w 1978 roku. Głównym celem ochrony tego miejsca stał się malowniczy krajobraz z ostańcami jurajskimi oraz tzw. Wielki Łuk Warty – 40-kilometrowy odcinek rzeki, która, przepływając przez teren parku, rzeźbi urokliwe przełomy, podnosząc walory krajobrazowe tego miejsca. Liczne są tu zjawiska krasowe: wywierzyska, leje, studnie. Na szczególną uwagę zasługują także jaskinie. Lasy stanowią ostoję interesujących gatunków roślin i zwierząt. Wszystkie ww. walory

parku doprowadziły do ustanowienia na jego terenie Ostoi Natura 2000 „Załęczański Łuk Warty" (PLH100007).

Na zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego mają wpływ ogniska dalekosięgającej emisji (w różnym oddaleniu) tj.: rejon Wielunia, Opola, Górnośląski Okręg Przemysłowy (GOP), przemysłowe okręgi Wrocławia, Częstochowy oraz Konina, a nawet ogniska zlokalizowane poza granicami kraju. Duże znaczenie odgrywają tutaj zachodnie, północne i południowe wiatry, które mogą przenosić zanieczyszczenia na znaczne odległości. Zakładami, które najwięcej emitują zanieczyszczeń w tym obszarze są, m.in.: Cementownia „Warta" SA z Działoszyna (emisja 1233,35 Mg/rok – 4 miejsce na liście) oraz Energetyka Cieplna sp. z o.o. w Wieluniu (emisja 241,03 Mg/rok – 14 miejsce na liście) [46].

Rys. 1. Rozmieszczenie stanowisk badawczych (1-10) na obszarze Załęczańskiego Parku Krajobrazowego (opracowanie autorskie)

Lokalizacja wybranych powierzchni badawczych:
1 – ok. 0,5 km na północ od miejscowości Krzeczowa;
2 – ok. 3,5 km na północny wschód od miejscowości Kamion;
3 – ok. 1,5 km na południowy wchód od miejscowości Niżankowice;
4 – ok. 1 km na południe od miejscowości Kamion;
5 –ok. 1 km na południe od miejscowości Wieszagi;
6 – ok. 1 km na wschód od miejscowości Sęsów;
7 – ok. 0,5 km na północ od miejscowości Giętkowizna;
8 – ok. 1 km na wschód od miejscowości Kępowizna;
9 – ok. 1 km na zachód od miejscowości Załęcze Wielkie;
10 – ok. 3 km na południe od miejscowości Załęcze Wielkie.

Materiały i metody

Przedmiotem badań była borówka czernica (*Vaccinium myrtillus* L.), która posiada szeroki zasięg geograficzny, występuje w strefie klimatycznej Polski oraz jest szeroko wykorzystywana jako roślina jadalna i lecznicza. Próbki roślin pobrano na badanym terenie z 10 wytypowanych powierzchni badawczych (każde o powierzchni $10m^2$). Próbka do analizy stanowiła średnią mieszaną, którą pobrano z 15 miejsc na każdym stanowisku badawczym. W dalszej kolejności materiał do badań oczyszczono z mineralnych części gleby, płukano wodą redestylowaną oraz oddzielono części nadziemne od części podziemnych i suszono w temperaturze 65°C do stałej masy. Po wstępnym rozdrobnieniu, próbki zmielono z zachowaniem podziału na część nadziemną oraz część podziemną roślin. Następnie próbki poddano mineralizacji z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego MARSXpress firmy CEM oraz przy użyciu 5 cm^3 HNO_3 (V) 65% cz.d.a. Zawartość wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu VARIAN AA 240. Wszystkie oznaczenia wykonano w dwóch powtórzeniach.

Kwasowość czynną gleby w jednostkach pH, oznaczono potencjometrycznie w $25cm^3$ H_2O. W tym celu z warstwy próchniczo-mineralnej gleby pobrano próbki na każdej powierzchni badawczej, które następnie wysuszono w temperaturze pokojowej (próbka powietrznie sucha). W kolejnym etapie oddzielono części szkieletowe gleby od części ziemistych przesiewając próbki przez sito o ϕ=1 mm.

Wyniki i ich omówienie

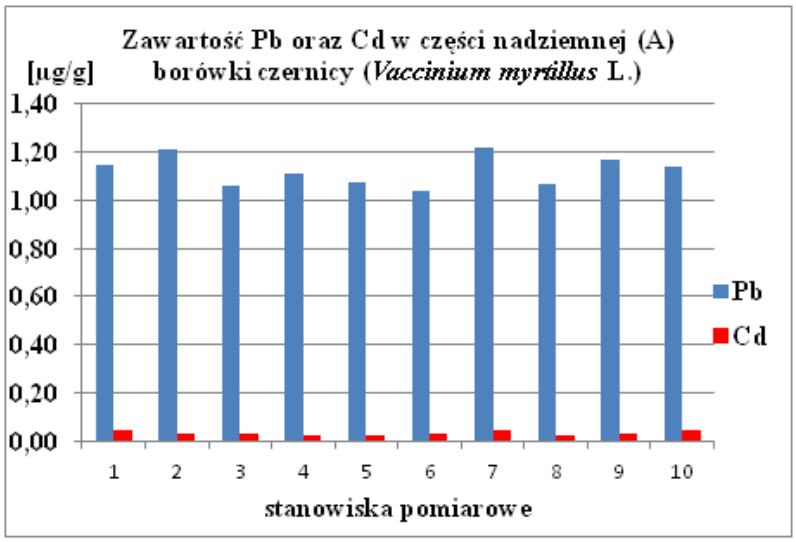
W celu scharakteryzowania i porównania zawartości wybranych metali ciężkich, tj. Pb i Cd w częściach nadziemnych (A) i podziemnych (B) *Vaccinium myrtillus* wyliczono wartości średnie arytmetyczne. Wyniki przeprowadzonych badań prezentuje tab.1.

Biodostępne ilości ołowiu na wszystkich stanowiskach były zbliżone i mieściły się w zakresie: część nadziemna (A): 1,041–1,220µg/g s.m; część podziemna (B): 1,036–1,210µg/g s.m. Zawartość kadmu była wielokrotnie niższa od zawartości ołowiu i mieściła się w przedziale: część nadziemna (A): 0,023–0,045µg/g s.m.; część podziemna (B): 0,025–0,050µg/g s.m.

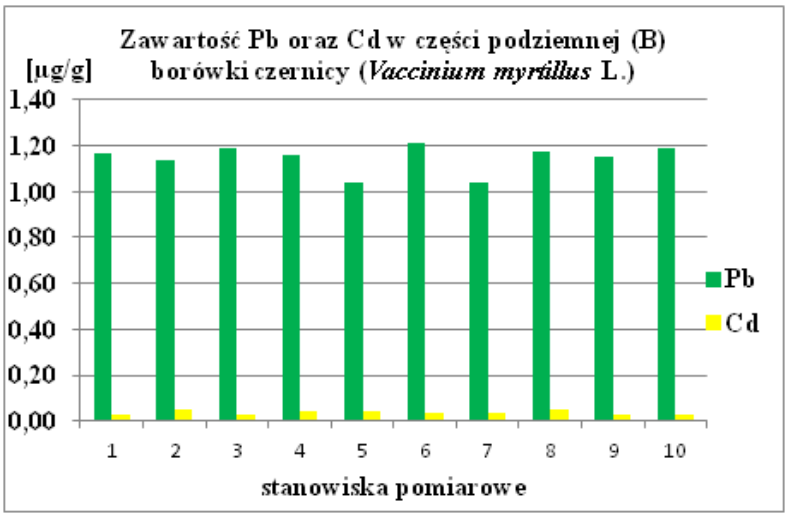
Właściwości kumulowania ołowiu i kadmu w poszczególnych częściach rośliny są zróżnicowane stanowiskowo. Wartości najwyższe dla części nadziemnych (A) - rys.2. stwierdzono: dla Pb - na stanowiskach 2 i 7; dla Cd – na stanowiskach 1, 7 oraz 10. Najniższą zawartość Pb w częściach nadziemnych (A) stwierdzono na stanowisku 6, a w przypadku Cd na stanowisku 4. Wartości najwyższe dla części podziemnych – (B) - rys.3. stwierdzono: dla Pb - na stanowisku 6; dla Cd – na stanowiskach 2 oraz 8. Najniższe wartości Pb w częściach podziemnych (B) występowały na stanowisku 5, a w przypadku Cd na stanowisku 1.

Tab. 1. Zestawienie średniej arytmetycznej zawartości Pb i Cd [µg/g] w częściach nadziemnych (A) i podziemnych (B) borówki czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.) z terenu ZPK

Stanowiska badawcze	Pb		Cd	
	A	B	A	B
1	1,147	1,166	0,041	0,025
2	1,213	1,133	0,031	0,048
3	1,064	1,192	0,033	0,026
4	1,113	1,161	0,023	0,042
5	1,078	1,036	0,025	0,046
6	1,041	1,210	0,027	0,036
7	1,220	1,040	0,041	0,033
8	1,066	1,172	0,024	0,050
9	1,172	1,151	0,029	0,029
10	1,143	1,191	0,045	0,028



Rys. 2. Porównanie przeciętnych zawartości Pb oraz Cd w częściach nadziemnych borówki czernicy



Rys. 3. Porównanie przeciętnych zawartości Pb oraz Cd w częściach nadziemnych borówki czernicy

Na podstawie otrzymanych wyników zawartości metali ciężkich na badanych stanowiskach można ustalić ich szeregi ilościowe. Stanowiska badawcze pod względem średniej zawartości ołowiu w borówce czernicy układają się w następujących szeregach rosnących: dla części nadziemnych (A): 6 < 3 < 8 < 5 < 4 < 10 < 1 < 9 < 2 < 7; dla części podziemnych (B): 5 < 7 < 2 < 9 < 4 < 1 < 8 < 10 < 3 < 6. Natomiast powierzchnie badawcze pod względem średniej za-

wartości kadmu w borówce czernicy można uszeregować w następujących sposób: dla części nadziemnych (A): 4 < 8 < 5 < 6 < 9 < 2 < 3 < 1 < 7 < 10; dla części podziemnych (B): 1 < 3 < 10 < 9 < 7 < 6 < 4 < 5 < 2 < 8.

Średnia wartość pH gleby poziomów mineralno-próchniczych wszystkich lokalizacji mieściła się w granicach 3,8–4,2, co wskazuje na odczyn bardzo kwaśny gleb.

Dyskusja

W ocenie stanu środowiska przyrodniczego niezwykle ważnym elementem pozostaje analiza stopnia zanieczyszczenia szaty roślinnej przez metale. W tym kontekście, szczególnego znaczenia nabiera analiza zawartości związków toksycznych pierwiastków, tj. ołowiu i kadmu zwłaszcza w gatunkach posiadających właściwości lecznicze lub pozyskiwanych w celach konsumpcyjnych. Jak podają liczne źródła [4, 17, 20, 22, 28, 37] różne gatunki roślin, w tym borówka czernica, są dobrymi wskaźnikami zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi oraz mogą służyć do prognozowania tego typu zagrożeń. Dodatkowo rośliny dwuliścienne absorbują metale znacznie łatwiej niż jednoliścienne [40].

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [38] w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności, zawartość badanych metali ciężkich w obu częściach (A i B) borówki czernicy nie przekraczała norm. Badania pozostają jednak zasadne. Stała kontrola poziomu zanieczyszczeń roślin wykorzystywanych w celach konsumpcyjnych lub w lecznictwie może być gwarancją bezpiecznego ich wykorzystania. Prace wielu autorów dowodzą, że w surowcach roślinnych dopuszczonych do obrotu handlowego, poziom zawartości Pb i Cd pozostawał w normie [2] (co tłumaczyło dopuszczenie ich do obrotu), jednak ten sam surowiec pochodzący ze stanu naturalnego cechowało często przekroczenie tych norm [5, 21, 27]. Powyższe rozważania wskazują, że bezkrytyczne pozyskiwanie roślin ze stanowisk naturalnych (w celach spożywczych lub leczniczych),wcześniej niebadanych pod względem zawartości Pb i Cd, może w istotny sposób zagrażać naszemu zdrowiu, ponieważ w wielu przypadkach normy są przekroczone.

Badania borówki czernicy w aspekcie kontaminacji jonami różnych metali ciężkich w wielu przypadkach [10, 18, 33, 39] odnoszą się do zawartości ww. w owocach *Vaccinium myrtillus.* W tym wypadku podjęto próbę analizy zawartości wybranych metali ciężkich głównie w części nadziemnej i podziemnej badanej rośliny z pominięciem owoców. Zabieg ten podyktowany był poruszaną często w literaturze [29, 32, 41] pojawiającą się dysproporcją pomiędzy

koncentracją metali w owocach w porównaniu do odnotowanych stężeń w innych częściach roślin. Owoce w wielu opisywanych szeregach zawartości pierwiastków plasowały się jako te o mniejszej koncentracji w porównaniu z korzeniami czy liśćmi roślin. Ewentualne zanieczyszczenia owoców nie stanowią więc zagrożenia dla zdrowia.

Poziom zawartości ołowiu w części nadziemnej (A) borówki czernicy z terenu ZPK mieścił się w granicach 1,04–1,220µg/g s.m, natomiast w części podziemnej (B): 1,036–1,210µg/g s.m. Na sześciu powierzchniach badawczych poziom Pb w części (B) borówki czernicy był wyższy niż w części (A). Takie wyniki potwierdzają, że korzenie roślin mogą pobierać więcej ołowiu niż liście. Odbywa się to zazwyczaj dość łatwo, jednak ilość przetransportowanego metalu do części nadziemnych może być ograniczona [13]. Mimo zaobserwowanych różnic, w obu przypadkach poziom ten pozostawał jednak zbliżony na wszystkich stanowiskach pomiarowych. Wyniki te są wielokrotnie niższe od wielkości ustalonych dla Pb w borówce czernicy w Rezerwacie Biosfery „Puszcza Kampinoska" [15], w roślinach runa leśnego rezerwatów Beskidu Śląskiego [7] oraz w gatunkach występujących na glebach leśnych [14]. W ostatnim przypadku średnia zawartość Pb w borówce czernicy wynosiła odpowiednio: z powierzchni badawczych transektu I: 6,9µg/g s.m.; dla transektu II: 8,2µg/g s.m. Wyższe wartości dla Pb i Cd odnotowano również w Borzęcinie, analizując zawartość metali ciężkich w roślinach dwuliściennych [9]. W badaniach stopnia obciążenia metalami ciężkimi roślin w granicach strefy ochronnej „Huty Katowice" [35] zaobserwowano, że więcej Pb gromadzi borówka brusznica niż *Vaccinium myrtillus*. Kontaminacja borówki czarnej Pb na tym terenie w 1977 roku wynosiła [23]: 31,4µg/g s.m., dekadę później 18,2µg/g s.m., a w 2000 roku 23,3µg/g s.m. Tak duże wahania zawartości Pb są rezultatem emisji tego metalu w poszczególnych latach działalności „Huty Katowice". Uzyskane wyniki wielokrotnie przekraczają odnotowane poziomy zanieczyszczeń dla Pb na terenie ZPK. Wyniki badań własnych wskazują, że poziom „normalny", tj. 0,1–10µg/g s.m. zawartości Pb nie został przekroczony i mieści się w granicach norm fizjologicznych. Z kolei Gorlach i Gambuś [12] podają przedział zawartości Pb 1–1,5µg/g s.m. za „normalny" w roślinach. Uzyskane wyniki badań wskazują, że wszystkie rozpatrywane przypadki mieszczą się w tych granicach. Jednak ci sami autorzy wskazują, że zawartość Pb w przedziale 0,1–1µg/g s.m. pozostaje bezpieczna w roślinach wykorzystywanych w celach paszowych. Zawartość Pb w roślinach przeznaczonych do konsumpcji wg Kabaty-Pendias [16] nie powinna przekraczać progu 1µg/g s.m. Otrzymane wyniki wskazują na nieznaczne przekroczenie tych limitów na wszystkich analizowanych stanowiskach. Szczególnie należy zwrócić uwagę na stanowiska 2 i 7 jako miejsca poboru surowca zielarskiego, ponieważ te lokalizacje charakteryzują się największą zawartością Pb w części nadziemnej (liście borówki czernicy stanowią surowiec leczniczy). Przyjmując, że poziom ołowiu w owocach jest mniejszy niż w innych częściach

roślin (a górna granica 1µg/g s.m. została przekroczona, ale tylko nieznacznie), jagody borówki czernicy z tego terenu mogą być wykorzystywane w celach spożywczych.

Zawartość kadmu w *Vaccinium myrtillus* była wielokrotnie niższa od zawartości ołowiu i mieściła się w przedziale: część nadziemna (A): 0,023–0,045µg/g s.m.; część podziemna (B): 0,025–0,050µg/g s.m. Rośliny zazwyczaj zatrzymują pobrane metale ciężkie głównie w korzeniach. W badaniach własnych odnotowano większą zawartość Cd w częściach podziemnych borówki czernicy na stanowiskach badawczych: 2, 4 - 6, 8. Niemniej jednak kadm jako pierwiastek bardzo mobilny transportowany jest również do części nadziemnych roślin. Potwierdzeniem tego są lokalizacje: 1, 3, 7, 10, gdzie zaobserwowano większą zawartość Cd w częściach nadziemnych. Na stanowisku 9 zawartość Cd w części A i B borówki czernicy była identyczna i wynosiła 0,029µg/g s.m. Otrzymane wyniki zawartości Cd są znacznie niższe od przytaczanych w literaturze [9, 23, 35]. Kadm jest metalem stosunkowo łatwo i intensywnie pobieranym przez rośliny, proporcjonalnie do stężenia w środowisku [13]. Uzyskane zawartości tego metalu we wszystkich analizowanych próbkach mieszczą się w zakresie wartości zaproponowanych jako dopuszczalne [16], tj. 0,15µg Cd/g s.m. Kadm ze względu na swoje podobieństwo do cynku pobierany jest przez rośliny biernie i proporcjonalnie do poziomu, jaki osiąga w środowisku. Jego zawartość w roślinach może zmieniać się w zależności od gatunku czy organu rośliny. W miejscach uznawanych za niezanieczyszczone jego poziom nie przekracza wartości 1µg/g s.m. [16]. Otrzymane wyniki wskazują, że teren badań pozostaje wolny od tego metalu, ponieważ granica 1µg/g s.m. w żadnym przypadku nie została przekroczona. Stopień obciążenia badanego obszaru przez analizowane metale ciężkie jest wielokrotnie mniejszy niż w podobnych zbiorowiskach zlokalizowanych na terenie Jurajskiego Parku Krajobrazowego [6].

Zasadniczym wskaźnikiem obiektywnej oceny jakości gleby jest jej odczyn (wartość pH). Gleby określane jako bardzo kwaśne posiadają pH poniżej 4,5, natomiast gleby kwaśne mają odczyn w przedziale 4,6–5,5 jako kwaśne. Z kolei odczyn w granicach 5,6–6,5 klasyfikuje glebę jako lekko kwaśną, a o pH powyżej 6,5 jako obojętną i zasadową [14]. Dowiedziono także [44], że w glebach kwaśnych i bardzo kwaśnych (niskie wartości pH) zwiększa się biodostępność metali ciężkich oraz że taki odczyn utrudnia pobieranie przez roślinę składników pokarmowych, jednocześnie uaktywniając transport metali ciężkich, w tym ołowiu i kadmu [14]. Na wszystkich analizowanych powierzchniach badawczych wartość pH gleb poziomów mineralno-próchniczych mieściła się w granicach 3,8-4,2, co wskazuje na odczyn bardzo kwaśny gleb. Mimo tego, analizując otrzymane wyniki badań można zauważyć, że stopień intoksykacji Pb i Cd borówki czernicy jest niewielki, pozostający w normie. Otrzymane wyniki, przy jednoznacznych wartościach pH potwierdzają, że badany teren

wolny jest od tego typu zanieczyszczeń. Taki stan rzeczy potwierdzają wyniki uzyskane przez WIOŚ w Łodzi. W programie tym przebadano gleby z terenu obszaru NATURA 2000 Załęczański Łuk Warty (PLH 100007). Zakres prac obejmował, m.in. odczyn oraz metale ciężkie (w tym Pb i Cd).Oznaczone wskaźniki zanieczyszczeń wskazują, że badane próbki gleby spełniały wymogi określone dla gleb grupy A (obszary chronione). W przypadku metali nie stwierdzono przekroczenia norm; odczyn gleb miał charakter kwaśny lub bardzo kwaśny w większości przebadanych prób [45].

Podsumowując, odnotowany niewielki poziom zawartości ołowiu i kadmu może być podyktowany wieloma czynnikami. W pierwszej kolejności warto przypomnieć, że teren z którego pozyskiwano materiał do badań to park krajobrazowy. Taka forma wielkoobszarowej ochrony przyrody, choć posiadająca niższy status ochrony niż park narodowy, odciska pozytywne piętno na przyrodzie. Z troski o zachowanie dobrej jakości środowiska przyrodniczego, działalność gospodarcza jest w takim przypadku prowadzona z ograniczeniami co z pewnością ma przełożenie na zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska przyrodniczego. Kolejnym ważnym argumentem jest umycie roślin przed analizowaniem poziomu zawartości metali ciężkich, co jak można przypuszczać również mogło mieć wpływ na wynik końcowy. Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że niskie stężenia metali ciężkich w badanym gatunku, klasyfikują badany obszar jako wolny od zanieczyszczeń z zachowanym środowiskiem naturalnym, natomiast borówka czernica z tego terenu może być pozyskiwana w celach konsumpcyjnych (wszystkie stanowiska) i leczniczych (za wyjątkiem stanowisk 2 i 7).

Wnioski

1. Zawartość Pb i Cd w borówce czernicy na wszystkich stanowiskach nie przekroczyła dopuszczalnych norm fizjologicznych i mieściła się w granicach: dla Pb od 1,036 do 1,220µg/g s.m.; dla Cd od 0,023 do 0,050µg/g s.m.
2. Zawartość ołowiu w borówce czernicy była nieznacznie wyższa od wartość umożliwiającą przeznaczenie lecznicze tej rośliny; dotyczy to zwłaszcza stanowisk 2 oraz 7. Owoce mogą być wykorzystywane w celach konsumpcyjnych.
3. Kontaminacja *Vaccinium myrtillus* przez Cd jest niewielka; nie ma wpływu na sposób wykorzystania tej rośliny.
4. Otrzymane wyniki pozwalają traktować borówkę czernicę jako bioindykator Pb i Cd oraz zaklasyfikować badany teren do kategorii niezanieczyszczonych.

Literatura

[1] Białońska D., Zobel A.M., Kuraś M., Tykarska T., Sawicka-Kapusta K., 2007. *Phenolic compounds and cell structure in bilberry leaves affected by emissions from a Zn–Pb smelter,* [in:] Water, Air and Soil Pollution,181, 2007, p. 123–133.

[2] Borkowski B., *Zanieczyszczenia surowców roślinnych metalami ciężkimi,* [w:] Farmacja Pol., 50(15), 1994, p. 697–709.

[3] Borowska E.J., Szajdek A., *Składniki dietetyczne i substancje biologiczne w owocach aronii, borówki czernicy i porzeczki czarnej,* [w:] Bromatol Chem Toksykol, 2005, p. 181–184.

[4] Bylińska E., *Studia nad biogeochemią roślin z obszaru występowania złóż polimetalicznych w Rudawach Janowickich (Sudety),* [w:] Acta Univ. Wratisl., Prace Bot., 1992, p. 50–71.

[5] Capecka E., Gawęda M., *The content of some metals in dandelion (Taraxacum officinale Web.) plants from natural sites in Małopolska.,* [in:] Herba Pol., 67(3), 2001, p. 207–219.

[6] Ciepał R., *Kumulacja metali ciężkich i siarki w roślinach wybranych gatunków oraz glebie jako wskaźnik stanu skażenia środowiska terenów chronionych województw śląskiego i małopolskiego. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego,* [w:] Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, 1774, 1999, p. 1–161.

[7] Ciepał R., Palowski B., Łukasik I., *Stopień obciążenia metalami ciężkimi i siarką wybranych rezerwatów Beskidu Śląskiego*, [w:] Problemy Ekologii Krajobrazu, 10, 2001, p. 736–741.

[8] Czech A., Rusinek E., Merska M., *Zawartość wybranych biopierwiastków w owocach i sokach z owoców jagodowych,* [w:] Prob Hig Epidemiol 92(4), 2011, p. 836–839.

[9] Czech T., Baran A., Wieczorek J., *Zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach z terenu gminy Borzęcin (województwo małopolskie),* [w:] Inżynieria ekologiczna, 37, 2014, p. 89–98.

[10] Demczuk M., Garbiec K., *Heavy metals in edible fruits. A case study of bilberry Vaccinium myrtillus L.,* [w:] Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 40, 2009, p. 307–312.

[11] Dmuchowski W., Bytnerowicz A., *Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analyses of Scots pine (Pinus sylvestris L.) needles*, [in:] Environm. Pollut., 87, 1995, p. 87–104, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(99)80012-8

[12] Gorlach E., Gambuś F., *Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie),* [w:] Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 472, 2000, p. 275–296.

[13] Gruca-Królikowska S., Wacławek W., *Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny,* [w:] Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, 11(1–2), 2006, p. 41–56.
[14] Gworek B., Degórski M., *Borówka (Vaccinium myrtillus) oraz igły sosny (Pinus silvestris) wskaźnikami zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi w wybranych siedliskach borowych na obszarze Polski,* [w:] Roczn. Gleb., 51(1/2), 2000, p. 79–86.
[15] Janowska E., *Rośliny zielne jako wskaźniki przemian środowiska w Rezerwacie Biosfery Puszcza Kampinowska* [w:] ZMŚP w Polsce, Funkcjonowanie i monitoring geoekosytemów z uwzględnieniem zanieczyszczenia powietrza, SGGW, Warszawa, 2001, p.361–372.
[16] Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1999, p. 363.
[17] Kandziora-Ciupa M., Ciepał R., Nadgórska-Socha A., Barczyk G., *A comparative study of heavy metal accumulation and antioxidant response in Vaccinium myrtillusL. leaves in polluted and non-polluted areas*, [in:] *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2013, p. 4920–4932, DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11356-012-1461-4
[18] Kluszczyńska D., Sowińska W., *Wpływ procesów technologicznych na zawartość substancji bioaktywnych w owocach borówki czernicy,* [w:] Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 4(95), 2014, p. 30–42.
[19] Kondracki J., Geografia regionalna Polski, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 2001.
[20] Kukla J, Kuklová M., *Growth of Vaccinium myrtillus L.(Ericaceae) in spruce forests damaged by air pollution,* [in:] Polish Journal of Ecology, 56(1), 2008, p. 149–155.
[21] Kuźniewski K., Hojden B., Radwan-Pytlewska K., Szulkowska-Wojaczek K., *Wpływ zanieczyszczeń komunikacyjnych na rośliny lecznicze,* [w:] Herba Pol., 39(3), 1993, p. 131–138.
[22] Kwapuliński J., Kowol J., Musielińska R., Bebek M., Mitko K., Stempin M., Oleśkow U., Swoboda M., *Zastosowanie równania podziału do oceny wpływu udziału form specjacyjnych metali w glebie na ich zawartości w roślinach leczniczych,* [w:] Gaz, Woda, Technika Sanitarna, 8, 2015, p. 306–309.
[23] Lorek E., *Kierunek i dynamika zmian procesów degradacji środowiska pod wpływem antropopresji w rejonie Górnego Śląska,* [w:] Prace Naukowe, Akademia Ekonomiczna, Katowice, 1993.
[24] Łaszewska A., Kowol J., Wiechuła D., Kwapuliński J., *Kumulacja metali w wybranych gatunkach roślin leczniczych z terenu Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego*, [w:] Problemy Ekologii, 11(6), 2007, p. 285–291.

[25] Malzahn E., *Igły sosny zwyczajnej jako bioindykator zagrożeń środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej,* [w:] Biuletyn Monitoringu Przyrody, 1(3), 2002, p. 19–31.
[26] Mannien S., Huttunen S., *Scots pine needles as bioindicators of sulphur deposition*, [in:] Can. J. For. Res., 25, 1995, p. 1559–1569.
[27] Mirosławski J., Wiechula D., Kwapuliński J., Rochel R., Loska K., Ciba J., *Występowanie Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, Co i Cr w wybranych gatunkach roślin leczniczych na trenie Polski,* [w:] Bromat. Chem. Toksykol., 28(4), 1995, p. 363–368.
[28] Mróz L., Demczuk M., *Contents of phenolics and chemical elements in bilberry (Vaccinium myrtillus L.) leaves from copper smelter area (SW Poland),* [in:] Polish Journal of Ecology, 58(3), 2010, p. 475–486.
[29] Musielińska R., Kowol J., Kwapuliński J., Rochel R.,Oleś U., *Dyskryminacja ołowiu w roślinach przez wapń i magnez,* [w:] Ekologia i Technika, 22(3), 2014, p. 106–110.
[30] Musielińska R., Kwapuliński J., Kowol J., *Intoksykacja Pb wybranych roślin z zasięgu oddziaływania Huty Częstochowa*, [w:] Ekologia i Technika, 22(4), 2014, p. 193–199.
[31] Musielińska R., Śliwińska-Wyrzychowska A., *Zawartość ołowiu w wybranych gatunkach roślin o potencjalnym znaczeniu leczniczym,* [w:] Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, 1, 2013, p. 99–118.
[32] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi,* [w:] Inżynieria i Ochrona Środowiska, 15(2), 2012, p. 169–180.
[33] Pająk M., Jasik M., *Zawartość cynku, kadmu i ołowiu w owocach borówki czarnej (Vaccinium myrtillus L.) rosnącej w lasach Nadleśnictwa Świerklaniec,* [w:] Sylwan, 156(3), 2012, p. 233–240.
[34] Piątkowska E., Kopeć A., Leszczyńska T., *Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka,* [w:] Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4(77), 2011, p. 24–35.
[35] Pomierny S., Ciepał R., *Ocena wieloletniego oddziaływania emisji przemysłowych na gleby i rośliny w granicach strefy ochronnej "Huty Katowice",* [w:] Acta Agrophysica, 4(2), 2004, p. 475–489.
[36] Puupponen-Pimia R., Nohynek L., Alakomi H., Oksman-Caldentey K., *Bioactive berry compounds – novel tools against human pathogens,* [in:] Appl. Microbiol. Biotechnol., 67, 2005, p. 8–18, DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s00253-004-1817-x
[37] Remon E., Bouchardon L., Le Guedard M., Bessoule J., Conord C., *Are plants useful as accumulation indicators of metal bioavailability?*[in:] Environmental Pollution,175, 2013, p. 1–7,

DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s00253-004-1817-x

[38] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 13.01.2003r w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. Dz.U. nr 37 poz.326 z dn. 4.03.2003.

[39] Rusinek E., Sembratowicz I., Ognik K., *Zawartość wybranych metali w owocach leśnych w zależności od miejsca pozyskania,* [w:] Roczn. PZH, 59(2), 2008, p. 155–161.

[40] Sauerbeck D.R., *Plant, element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge,* [in:] Water, Air, Soil Pollution, 57–58, 1991, p. 227–237,
DOI: http://dx.doi.org/10.1007/BF00282886

[41] Staniak S., *Źródła i poziom zawartości ołowiu w żywności*, [w:] Polish Journal of Agronomy 19, 2014, p. 36–45.

[42] Świercz A., *Rola biowskaźników w monitoringu zanieczyszczeń środowiska i rekultywacji terenów poprzemysłowych*, [w:] M. Strzyż (red.) Problemy Ekologii Krajobrazu, t. XII, Kielce, 2005, p. 235–241.

[43] Trąba C., Rogut K., Wolański P., Rośliny dziko występujące i ich zastosowanie, Wyd. Pro Carpathia, Rzeszów, 2012.

[44] Venditti D., Durecu S., Berthelin J., *A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: Chemical and physical properties of metals and leaching ability,* [in:] Arch. Environ. Contam. Toxicol., 38, 2000, p. 411–420,
DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s002449910055

[45] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim, VI Ochrona powierzchni ziemi, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 2009.

[46] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim, Powietrze, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 2014.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 295–308

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.24

Mariusz Ożóg
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: maozog@wp.pl

MIESZANINA HYDROKSYMETYLOWYCH POCHODNYCH MELEMU JAKO POTENCJALNY KOMPONENT TERMOPĘCZNIEJĄCYCH POWŁOK STOSOWANYCH W OCHRONIE PRZECIWPOŻAROWEJ

Streszczenie. Jednym ze sposobów ochrony przeciwpożarowej jest stosowanie powłok pęczniejących pod wpływem gorąca pożaru, tzw. intumescent coatings. Z literatury wiadomo, że aby tworzywo posiadało zdolność tworzenia piankowej powłoki ochronnej pod wpływem podwyższonej temperatury musi posiadać co najmniej trzy składniki, takie jak: kwas nieorganiczny (obecny w tworzywie lub tworzący się podczas ogrzewania), związek polimerowy zawierający grupy hydroksylowe lub ich pochodne oraz związek aminowy lub amidowy. Wyniki badań autora niniejszej pracy wykazały, że otrzymana mieszanina hydroksymetylowych pochodnych melemu spełnia powyższe kryteria i może stanowić komponent do otrzymywania termopęczniejących powłok ochronnych. W niniejszej pracy przedstawiono sposób otrzymywania mieszaniny hydroksymetylowych pochodnych melemu oraz wyniki podstawowych badań dla tego preparatu. Zaproponowano model matematyczny przedstawiający skład chemiczny tej mieszaniny. Przedstawiono również podstawowe wyniki badań pęcznienia mieszaniny hydroksymetylowych pochodnych melemu pod wpływem działania ognia.
Słowa kluczowe: hydroksymetylowe pochodne melemu, powłoki termopęczniejące, melem, pierścień cyjamelurowy.

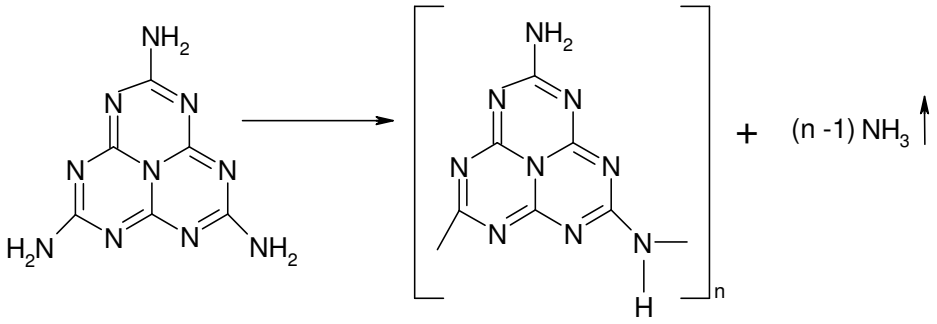
THE MIXTURE OF HYDROXYMETHYL DERIVATIVES OF MELEM AS POTENTIAL COMPONENT OF INTUMESCENT COATINGS FOR FIRE PROTECTION

Summary. One of the solutions in fire protection are intumescent coatings that create protective foam when exposed to fire. It is known from the literature that the material

would have the ability to form the foam protective layer under the high temperature if contains at least three components, such as: an inorganic acid (present in the material or forming during the heating), a polymer compound having hydroxyl groups or derivatives thereof and the amine or amide compound. The results obtained by the author of this work have shown that the obtained mixture of hydroxymethyl derivatives of melem meet the above criteria and thus could be a component for the preparation of intumescent coatings. This paper presents a method for preparing a mixture of hydroxymethyl derivatives of melem and the results of basic research of properties of this mixture. A mathematical model depicting the composition of the mixture was proposed. Also the basic results of the intumescence of the mixture of hydroxymethyl derivatives of melem exposed to fire were shown.
Keywords: hydroxymethyl derivatives of melem, intumescent coatings, melem, cyamelure ring.

Wprowadzenie

Melem $C_6N_{10}H_6$ o wzorze strukturalnym (I) jest termoodpornym związkiem azacyklicznym. W jego strukturze występuje pierścień cyjamelurowy z przyłączonymi trzema grupami aminowymi. W pracach [1–2] zamieszczono właściwości melemu. Melem nie ma temperatury topnienia ani wrzenia. Badania termiczne wskazują, że jest trwały do temperatury 450°C, a powyżej tej temperatury przechodzi w melon (II) w wyniku polikondensacji [2–3]:



(I) (II)

Melem jest związkiem mało toksycznym [4]. Związek ten można roztworzyć w kwasie siarkowym [5–6]. W pracach [7–9] przedstawiono możliwość otrzymywania termoodpornych oraz samogasnących polimerów zawierających wbudowane cząsteczki melemu, natomiast w pracy [10] zamieszczono wyniki badań uniepalniania żywicy epoksydowej za pomocą melemu oraz adduktu melamina-melem.

Jednym ze sposobów ochrony przeciwpożarowej jest stosowanie powłok pęczniejących pod wpływem gorąca pożaru, tzw. intumescent coatings [11]. W pracy [12] przedstawiono wyniki badań wpływu różnych modyfikatorów żywicy aminowej na jej własności ognioochronne oraz izolacyjne stosowanej jako warstwa termopęczniejąca. W pracy [13] przedstawione są wyniki badań skuteczności ognioochronnej pokryć termopęczniejących opartych na octanie winylu, położonych na sklejce. W pracy [14] autorzy przedstawiają wyniki badań własności termopęczniejących warstwy zawierającej proszek ze skorupek jaj jako nowy, ekologiczny biowypełniacz.

Z literatury wiadomo, że aby tworzywo posiadało zdolność tworzenia piankowej powłoki ochronnej pod wpływem podwyższonej temperatury musi posiadać co najmniej trzy składniki, takie jak: kwas nieorganiczny (obecny w tworzywie lub tworzący się podczas ogrzewania), związek polimerowy zawierający grupy hydroksylowe lub ich pochodne, oraz związek aminowy lub amidowy [11]. Duża odporność termiczna melonu powstającego w wyniku polikondensacji cząsteczek melemu wskazuje, że pianka o ściankach komórek zbudowanych z cząsteczek takiego związku powinna wykazywać dużą odporność na działanie płomienia. Autor pracy podjął szereg prób otrzymania pochodnej melemu wykazującej własności termopęczniejące.

Materiały i metody badawcze

Materiały i aparatura

Melem cz. – otrzymany wg własnej metody [10] w warunkach laboratoryjnych; wodorosiarczan melemu $C_6N_{10}H_6$ H_2SO_4 – można otrzymać przez wyprażenie uwodnionych kryształów wodorosiarczanu melemu $C_6N_{10}H_6 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, które z kolei można otrzymać wg przepisu zawartego w pracy [5]; formalina cz. - prod. POCH, Polska; aceton cz.d.a. - prod. CHEMPUR, Polska; jod cz. - prod. POCH, Polska; tio(II)siarczan(VI) sodu cz.d.a. - prod. POCH, Polska; wodorotlenek sodu 0,1M, cz.d.a - prod. POCH, Polska. Mieszadło magnetyczne, typ MS 11, WIGO, Pruszków; suszarka próżniowa, typ SPE-200, Zakład Usług Technicznych COLECTOR s.c.; waga analityczna, typ E-42, Zakłady Mechaniki Precyzyjnej RADWAG, Radom; spektrometr FT IR, PARAGON 1000, prod. Perkin – Elmer; aparat TGA/DSC firmy METLER TOLEDO z oprogramowaniem STAR^e Software, Szwajcaria.

Synteza mieszaniny hydroksymetylowych pochodnych melemu

Reakcja melemu z formaldehydem

W reakcji melemu z formaldehydem prowadzonej przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:30 w temperaturze 90–94°C, w czasie 30 godzin otrzymuje się hydroksymetylowe pochodne melemu z wydajnością zaledwie 6,8 % względem masy wyjściowej melemu. Pochodna ta jest mało stabilna.

Próby roztwarzania wodorosiarczanu melemu w formalinie

Przeprowadzono próby roztwarzania wodorosiarczanu melemu $C_6N_{10}H_6 \cdot H_2SO_4$ (WSM) w formalinie (CH_2O) przy molowym stosunku wyjściowym reagentów WSM:CH_2O równym 1:5, 1:6; 1:7 1:10; 1:15; 1:30. Reakcje prowadzono w temp. 90–94°C w różnym okresie czasu. Obserwacje zostały zebrane w tabeli 1.

Otrzymanie preparatu HMM

Do szklanej kolby dwuszyjnej wsypano naważkę WSM, wlano formalinę 36%, włożono element mieszający wykonany z małego magnesu zatopionego w szkle. Kolbę umieszczono w łaźni śrutowo-piaskowej położonej na grzejniku mieszadła magnetycznego i przymocowano ją do statywu. Kolbę zaopatrzono w prostą chłodnicę zwrotną ustawioną pionowo długości 70 cm oraz termometr. Reakcję prowadzono przy molowym stosunku wyjściowym reagentów WSM:CH_2O równym 1:30 w czasie 30 godzin w temp. 90–94°C. Po zakończeniu syntezy kolbę ochłodzono i jej zawartość przesączono przez spiek szklany. Przesącz zalano acetonem o objętości ok. 8÷10-krotnie większej. Pojawiła się emulsja. Po 2 dniach na dnie zebrała się żółta ciecz złożona głównie z mieszaniny hydroksymetylowych pochodnych melemu, natomiast nad nią była przezroczysta, bezbarwna ciecz złożona głównie z acetonu, wody i formaldehydu. Górną warstwę cieczy ostrożnie zlano, dodano nową porcję acetonu i mieszano ciecze szklaną bagietką. Po 1 dniu ostrożnie zlano warstwę acetonu, a dolną warstwę umieszczono w suszarce próżniowej. Produkt suszono w temp. maksymalnie 35°C w czasie kilku dni przy ciśnieniu p=0,09 MPa. Produkt jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, natomiast trudno się rozpuszcza w rozpuszczalnikach organicznych. Po wysuszeniu preparat HMM przechowywano szczelnie zamknięty w eksykatorze z powodu jego higroskopijności. Próba z bezwodnym siarczanem(VI) miedzi(II) wykazała, że próbka HMM po suszeniu w suszarce próżniowej nie zawiera wilgoci. Przybliżony bilans masowy wskazuje, że HMM zawiera ponad 2 cząsteczki przyłączonego formaldehydu na cząsteczkę melemu. Oznaczono liczbę kwasową oraz zawartość nietrwale związanego formaldehydu. Liczba kwasowa produktu wynosiła średnio 79,1 mg KOH/g, a zawartość nietrwale związanego formaldehydu średnio 23,32 %.

Tab. 1. Obserwacje dla różnych prób syntezy HMM z wodorosiarczanu melemu (WSM) i formaldehydu (CH_2O)

Stosunek wyjściowy reagentów WSM:CH_2O	Czas reakcji	Obserwacje
1:5	15–20 min.	WSM częściowo się roztwarza, następuje zżelowanie i pozostaje nieprzereagowany osad
1:6	15–20 min.	Zaraz po roztworzeniu WSM w formalinie następuje szybkie żelowanie reakcyjnego roztworu
1:7	15–20 min.	Zaraz po roztworzeniu WSM w formalinie następuje częściowe żelowanie reakcyjnego roztworu
1:10	15 min. od roztworzenia WSM	Nie następuje żelowanie roztworu reakcyjnego. Po ochłodzeniu roztworu reakcyjnego i dodaniu wody wytrąca się osad, który jest słabo rozpuszczalny wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast dobrze rozpuszczalny w rozcieńczonym H_2SO_4
1:15		
1:30		
1:10	5 godz.	Nie następuje żelowanie roztworu reakcyjnego. Po ochłodzeniu roztworu reakcyjnego i dodaniu wody nie wytrąca się od razu osad. Produkty reakcji można wytrącić za pomocą acetonu. Po wysuszeniu w suszarce próżniowej produkty są rozpuszczalne w wodzie, jednakże wykazują małą stabilność, gdyż ich roztwory mętnieją w ciągu kilku-kilkunastu godzin
1:15		
1:30		
1:30	30 godz.	Nie następuje żelowanie roztworu reakcyjnego. Produkt reakcji można wytrącić za pomocą acetonu. Po wysuszeniu w suszarce próżniowej produkt ma postać bardzo lepkiej, żółtej cieczy, jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i wykazuje dużą stabilność w wodnym roztworze, gdyż taki roztwór nie mętnieje nawet w czasie wielu dni

Metody analityczne

Widmo IR

Widma w podczerwieni substancji stałych wykonywano w postaci pastylki KBr w spektrometrze PARAGON 1000 FT IR, Perkin Elmer.

Liczba kwasowa

Liczbę kwasową oznaczano metodą miareczkowania alkacymetrycznego [15] w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika i obliczano wg wzoru:

$$LK = \frac{56,1 \cdot V \cdot c}{m} \qquad \text{[mg KOH/g]} \tag{1}$$

V – objętość 0,1 M roztworu wodorotlenku potasu, [cm^3]
c – stężenie ni molowe roztworu wodorotlenku potasu, [mol/dm^3]
m – masa próbki [g]

Oznaczenie wolnego i nietrwale związanego formaldehydu

Zawartość wolnego formaldehydu i nietrwale związanego w postaci grup hydroksymetylowych oznaczano metodą jodometryczną [16]. Próbkę o masie około 0,2 g odważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g. Następnie przeniesiono ją ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 i kolbę dopełniono wodą destylowaną do kreski. 10 cm^3 tak otrzymanego roztworu pobierano do kolbki stożkowej ze szklanym korkiem, dodawano 10 cm^3 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu i 20 cm^3 0,1 M roztworu jodu. Po 10 minutach wprowadzano 15 cm^3 0,05 M roztworu kwasu siarkowego(VI) i miareczkowano wydzielony jod 0,1 M roztworem tio(II)siarczanu(VI) sodu do odbarwienia, dodając pod koniec miareczkowania 1 cm^3 roztworu skrobi. Równolegle przeprowadzano ślepą próbę. Zawartość formaldehydu obliczano ze wzoru:

$$\rho = 3,75 \times \frac{(V_1 - V_2)}{\mathrm{m}} \cdot k \qquad [\%\ wag.] \tag{2}$$

gdzie:
ρ – procent wagowy formaldehydu w próbce,
V_1 – objętość 0,1 M roztworu tio(II)siarczanu(VI) sodu zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby [cm^3],
V_2 – objętość 0,1 M roztworu tio(II)siarczanu(VI) sodu zużyta na zmiareczkowanie badanej próby [cm^3],
k – mnożnik przeliczeniowy stężenia tio(II)siarczanu(VI) sodu na ściśle 0,1M roztwór jodu,
m – masa próbki [g].

Badania odporności termicznej

Badania odporności termicznej wykonano za pomocą termowagi TGA/DSC 1 (Mettler).

Badania zdolności warstwy HMM do pęcznienia pod wpływem ognia

Na kawałek oczyszczonej drobnym papierem ściernym metalowej blachy nakładano za pomocą płaskiej szpachelki porcję HMM. Szpachelką rozsmarowywano warstwę HMM w taki sposób, aby otrzymać warstwę grubości ok. 0,5 mm. Tak przygotowaną próbkę ustawioną pionowo poddawano działaniu ognia pod kątem 90° z małego, stojącego palnika na propan-butan. Do badań zastosowano mały, ręczny palnik zaopatrzony w podstawkę i regulację wielkości płomienia produkcji firmy TOOLCRAFT. Po spęcznieniu warstwy zmierzono grubość warstwy spęcznionej w pięciu miejscach i obliczono średnią wysokość spęcznienia.

Dyskusja wyników

Badania wykazały, w przeciwieństwie do informacji zawartych w pracach [17–18], że melem w niewielkim stopniu reaguje z formaldehydem, a powstająca hydroksymetylowa pochodna jest mało stabilna. W reakcji melemu z formaldehydem prowadzonej przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:30 w temperaturze 90–94°C, w czasie 30 godzin otrzymuje się hydroksymetylowe pochodne melemu z wydajnością zaledwie 6,8% względem masy wyjściowej melemu. Z powodu małej reaktywności melemu wobec formaldehydu spróbowano zastosować sól melemu – wodorosiarczan melemu.

Z wyników badań wynika, że wodorosiarczan melemu wykazuje znacznie większą reaktywność wobec formaldehydu niż melem. Jednakże pierwsze próby syntezy hydroksymetylowej pochodnej melemu nie dawały zadowalających wyników. Przy stosunku wyjściowym WSM:CH_2O równym 1:5, wodorosiarczan częściowo się roztwarza, następuje zżelowanie i pozostaje nieprzereagowany osad. W przypadku stosunku 1:6 zaraz po roztworzeniu WSM w formalinie następuje szybkie żelowanie reakcyjnego roztworu. W przypadku 1:7 zachodzi częściowe żelowanie. Przy stosunku od 1:10 do 1:30 już po 20 min. reakcji w temp. 90–94 °C większość WSM ulega roztworzeniu, a po roztworzeniu WSM w formalinie nie zachodzi żelowanie reakcyjnego roztworu, nawet jeśli reakcje prowadzi się bardzo długo (tabela 1).

Po dodaniu wody do roztworów poreakcyjnych otrzymanych w krótko prowadzonych reakcjach (15 min. po roztworzeniu WSM w formalinie) przy wyjściowym stosunku WSM:CH_2O równym od 1:10 do 1:30, wytrącają się osady hydroksymetylowych pochodnych melemu, które są trudno rozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, natomiast są dobrze rozpuszczalne w rozc. H_2SO_4.

W przypadku reakcji WSM z formaldehydem prowadzonych przez kilka godzin przy stosunkach 1:10, 1:15 oraz 1:30 powstają produkty, które można wytrącić acetonem z roztworów reakcyjnych. Produkty te po wysuszeniu w suszarce próżniowej są dobrze rozpuszczalne w wodzie, przy czym ich roztwory wodne wykazują niezbyt dobrą stabilność, gdyż po kilku-kilkunastu godzinach zachodzi ich mętnienie.

Jeśli prowadzimy reakcję WSM z formaldehydem przy stosunku wyjściowym reagentów równym 1:30 w czasie 30 godzin otrzymujemy żółtą, lepką ciecz (preparat HMM), która jest bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie i w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych, a jej roztwory wodne są stabilne w długich okresach czasu. Żywica jest jednak nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Badania wykazały, że żywica ta jest mieszaniną hydroksymetylowych pochodnych melemu o różnej ilości przyłączonych cząsteczek formaldehydu i kwasu siarkowego. Aby prowadzić reakcje o określonej stechiometrii z udziałem tej mieszaniny, opracowano model matematyczny (równania: 3–5) opisujący skład tej żywicy. W modelu przyjęto założenie, że żywica złożona jest z cząsteczek wyimaginowanego związku o masie cząsteczkowej $M_{śr}$, liczbie przyłączonych cząsteczek formaldehydu f oraz liczbie przyłączonych cząsteczek kwasu siarkowego k.

$$\begin{cases} 218 + 30 \times f + 98 \times k = M_{śr} & (3) \\ \dfrac{30 \times f \times 100}{M_{śr}} = p_{form} & (4) \\ \dfrac{2 \times 56100 \times k}{M_{śr}} = LK & (5) \end{cases}$$

gdzie:
218, 30, 98 - oznaczają odpowiednio masy molowe melemu, formaldehydu i kwasu siarkowego(VI);
f, k - liczba moli odpowiednio formaldehydu i kwasu siarkowego(VI) przypadających na 1 mol melemu w produkcie.
p_{form} – oznacza zawartość % formaldehydu w produkcie,
LK - liczba kwasowa.
Po rozwiązaniu układu równań 1.1–1.3 otrzymujemy równania 6–8 do obliczania f i k.

$$\begin{cases} M_{śr} = \dfrac{218}{1 - 0{,}01 \times p_{form} - 8{,}7344 \times 10^{-4}} & (6) \\ f = \dfrac{p_{form} \times M_{śr}}{3000} & (7) \\ k = \dfrac{LK \times M_{śr}}{112200} & (8) \end{cases}$$

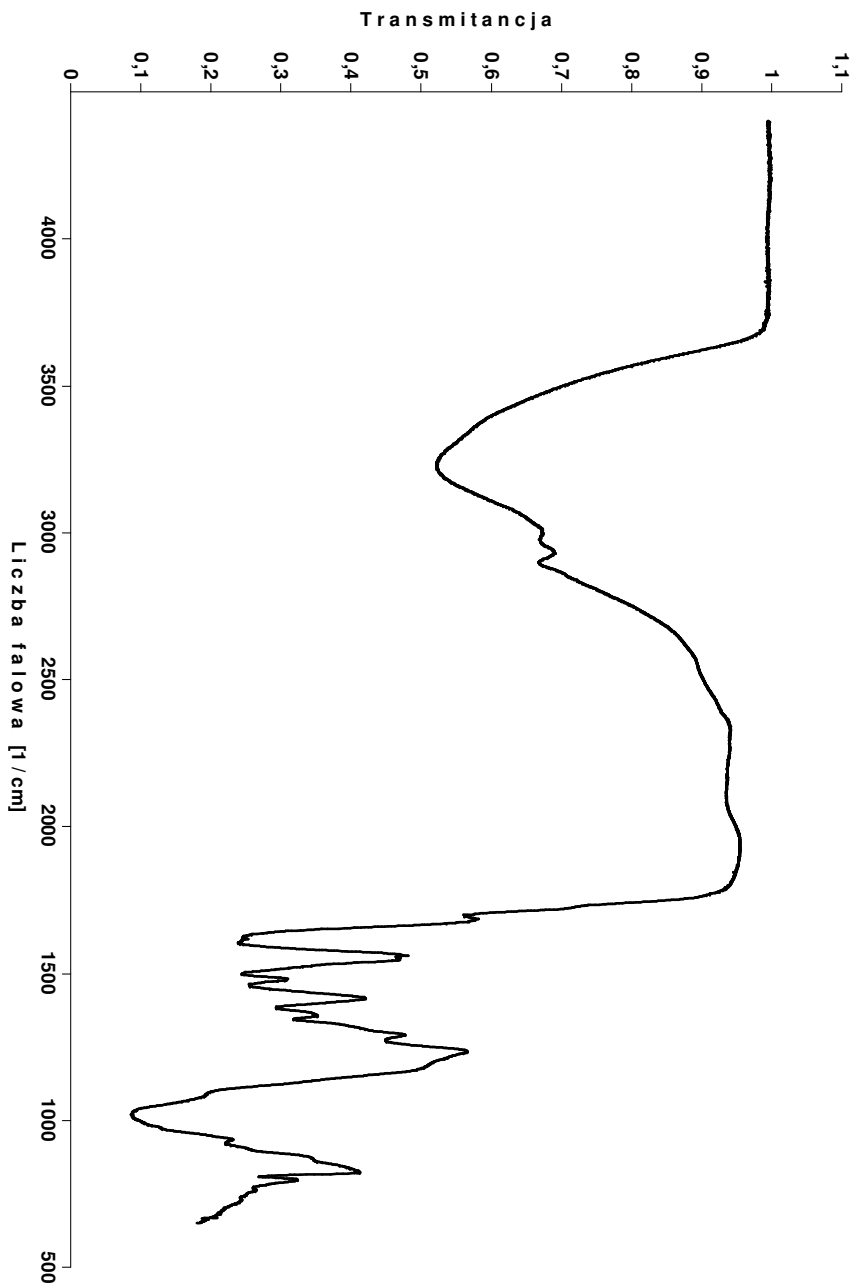
W tabeli 2 zamieszczono oznaczone wartości liczby kwasowej *LK*, zawartość formaldehydu p_{form}, oraz obliczone parametry *f* i *k* z modelu dotyczące otrzymanego preparatu HMM.

Tab. 2. Oznaczone właściwości oraz obliczone z modelu parametry próbki HMM

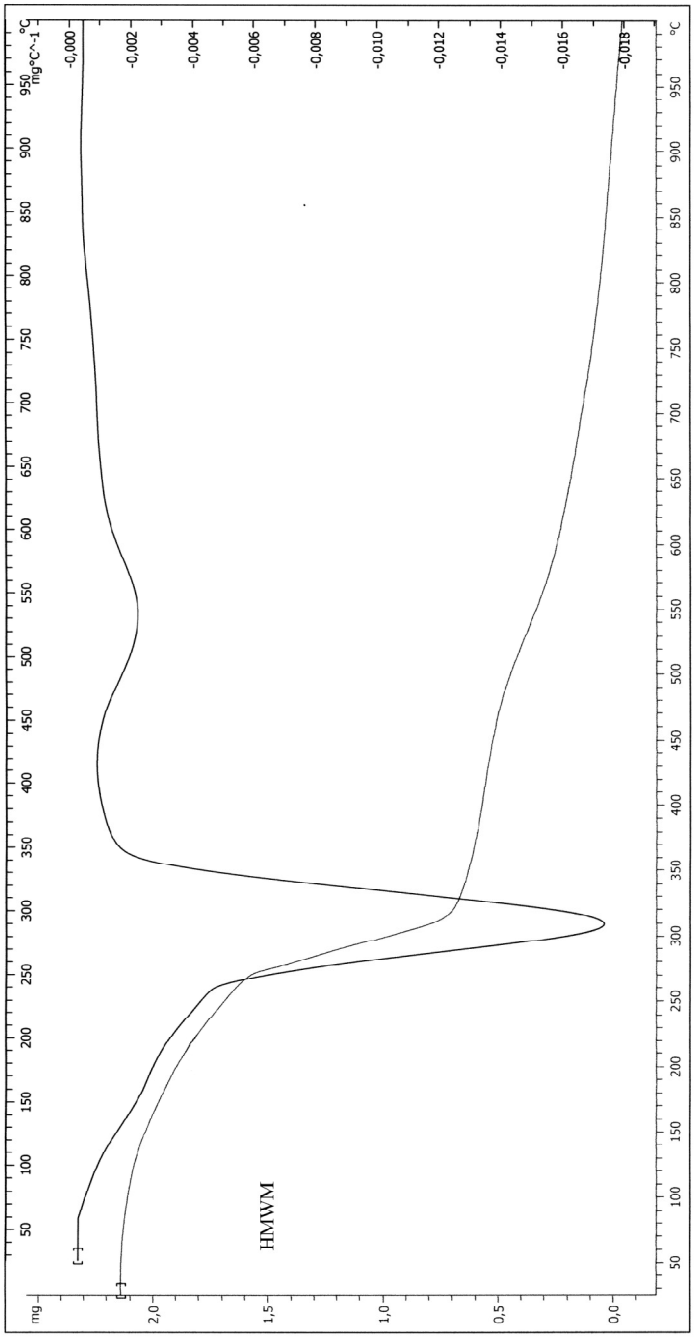
Wyjściowy stosunek molowy reagentów WSM: CH_2O	Temperatura [°C] i czas syntezy [godz.]	Oznaczone			Parametry obliczone z modelu składu	
		Liczba kwasowa [mg KOH/g HMM]	Zawartość formaldehydu [% wag.]	Średnia wysokość spęcznienia próbki [mm]	f	k
1:30	90± 4°C, 30 godz.	79,71	23,32	ok. 3	2,43	0,22

W widmie IR hydroksymetylowej pochodnej wodorosiarczanu melemu (HMM) (rys. 1) można zauważyć pasma pochodzące od drgań:

- silne szerokie pasmo walencyjne zaosocjowanej grupy OH przy 3600-3200 cm^{-1}
- walencyjne asymetryczne i symetryczne grup metylenowych przy 2867 cm^{-1},
- walencyjne grupy >C=N jak w układach heteroaromatycznych przy 1674 cm^{-1},
- silne pasmo walencyjne C-O dla alkoholu I - rzęd przy ok. 1038 cm^{-1}
- walencyjne asymetryczne S-O przy liczbie falowej przy ok. 1110 cm^{-1},
- walencyjne symetryczne S-O przy ok. 990 cm^{-1},
- średnie walencyjne grupy NH_3^+ przy 2967 cm^{-1},
- charakterystyczne dla pierścienia cyjamelurowego przy : 1609, 1462, 809 cm^{-1}.



Rys. 1. Widmo IR mieszaniny hydroksymetylowych pochodnych melemu



Rys. 2. Termogramy próbki HMM

Wykres analizy termograwimetrycznej HMM wskazuje, że związek ten zaczyna się rozkładać już w temp. ok. 60°C, uwalniając formaldehyd (rys. 2). Najszybciej rozkład przebiega pomiędzy 250 a 350°C, w tym zakresie związek traci kwas siarkowy. Powyżej temperatury 450°C następuje kondensacja cząsteczek melemu do melonu z uwalnianiem gazowego amoniaku. Melon jest związkiem o jeszcze większej odporności termicznej niż melem, gdyż jego temperatura rozkładu wynosi ok. 700°C. Melon w tak wysokiej temperaturze przechodzi w polimeryczny azotek węgla g-C_3N_4, który może zawierać w swojej strukturze wbudowane jednostki melemu.

Próbka HMM poddana działaniu płomienia uległa spęcznieniu. Powstała warstwa spęcznianego tworzywa o barwie szarej i nieregularnej powierzchni. Grubość warstwy spęcznionej była ok. 6-krotnie większa niż położonej warstwy HMM (tabela 2). Zaobserwowano, że działanie płomienia na spęcznioną warstwę trwające przez 20 min. nie powoduje wypalenia się tej warstwy. Badanie to pokazuje dużą odporność pierścienia cyjamelurowego na działanie ognia.

Podsumowanie

Wodorosiarczan melemu wykazuje znacznie większą reaktywność wobec formaldehydu niż melem. W reakcji wodorosiarczanu melemu z formaliną przy stosunku wyjściowym reagentów 1:30 w temp. 90±4°C w czasie 30 godzin można otrzymać mieszaninę hydroksymetylowych pochodnych melemu, która jest bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie, a jej roztwory wodne wykazują dobrą stabilność. Przeprowadzono podstawowe badania dla tej substancji. Zaproponowano model matematyczny przedstawiający jej skład, który pozwala obliczyć liczbę moli formaldehydu i kwasu siarkowego(VI) przypadających na 1 mol melemu w produkcie. Wyniki badań pęcznienia pod wpływem ognia warstwy wykonanej z tej mieszaniny wykazały, że wysokość warstwy spęcznionej pod wpływem ognia jest ok. 6-krotnie większa niż warstwy położonej. Płomień palnika bezpośrednio oddziałujący na spęcznioną warstwę w czasie 20 minut nie powoduje jej spalenia. Stąd można zaproponować tę substancję jako potencjalny komponent do wytwarzania termopęczniejących powłok ochronnych.

Literatura

[1] Jürgens B., Irran E., Senker J., Kroll P., Müller H., Schnick W., *Melem (2,5,8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies*, J. Am. Chem. Soc., 125 (34), 2003, s. 10288–10300, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/ja0357689.

[2] Schwarzer A., Saplinova T., Kroke E., *Tri-s-triazines (s-heptazines) - From a mystery molecule to industrially relevant carbon nitride materials*, Coordination Chemistry Reviews, 257 (13–14), 2013, s. 2032–2062, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.12.006

[3] Smolin E., Rapoport L., *The chemistry of heterocyclic compounds*, Interscience Publishers Inc., New York, 1967, s. 329.

[4] Bidevkina M.V., Ivanov N.G., Toksikologicheskii Vestnik, (3), Rossiiskii Registr Potentialno Opasnykh Khimicheskikh i Biologicheskikh Veshchestv, 2003, s. 49–50.

[5] Sattler A., Seyfarth L., Senker J., Schnick W., *Synthesen, Kristallstrukturen und spektroskopische Eigenschaften des Melem-Adduktes $C_6N_7(NH_2)_3 \cdot H_3PO_4$ sowie der Melemium-Salze $(H_2C_6N_7(NH_2)_3)SO_4 \cdot 2H_2O$ und $(HC_6N_7(NH_2)_3)ClO_4 \cdot H_2O$,* Z. Anorg. Allg. Chem., 631, 2005, s. 2545–2554, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200500017

[6] Sattler A., Schnick W., *Melemium Hydrogensulfate - the First Triple Protonation of Melem $H_3C_6N_7(NH_2)_3(HSO_4)_3$*, Z. Anorg. Allg. Chem., 636 (15), 2010, s. 2589–2596, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200700447

[7] Ożóg M., Lubczak J., *Zastosowanie oligoeterolu syntezowanego z melemu i węglanu propylenu do otrzymywania pianek poliuretanowych*, Czasopismo Techniczne, 26, 181, 9-M/2012, s. 181–192.

[8] Ożóg M., Lubczak J., *Samogasnące pianki poliuretanowe z pierścieniami cyjamelurowymi,* Prace Naukowe AJD w Częstochowie: Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, t. I, 2013, 135, 2013, s. 135–142.

[9] Ożóg M., patent polski nr PL 224138 B1.

[10] Ożóg M., *Badania otrzymywania melemu oraz adduktu melamina-melem i zastosowanie tych związków do uniepalniania żywicy epoksydowej*, Prace Naukowe AJD w Częstochowie: Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, t. I, 2013, s. 119–133.

[11] Iwko J., *Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Cz. II – pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych*, Tworzywa Sztuczne i Chemia 6/2009, s. 26.

[12] Władyka-Przybylak M., Kozłowski R., *The thermal characteristics of different intumescent coatings*, Fire and Materials, 23:1999, s. 33–43,

DOI: http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1018(199901/02)23:1%3C33 :: AID-FAM667%3E3.0.CO;2-Z

[13] Chih-Shen Chuang, Kuang-Chung Tsai, Te-Hsin Yang, Ming-Kuang Wang, Chun-Han Ko, *Effects of intumescent formulation of vinyl acetate-based coating on flame-retardancy of thin painted red lauan (Parashorea spp.) plywood*, IRG – IUFRO Research Sessions International Union of Forest Research Organizations XXIII World Congress Seoul, Korea, 2010.

[14] M.C. Yew, N.H. Ramli Sulong, M.K. Yew, M.A. Amalina, M.R. Johan, *Fire Propagation Performance of Intumescent Fire Protective Coatings Using Eggshells as a Novel Biofiller*, Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal, Volume 2014, DOI: http://dx.doi.org/10.1155/2014/805094.

[15] Pielichowski J., Puszyński A., *Preparatyka polimerów*, TEZA WNT, Kraków 2005.

[16] Kastierina T. N., Kalinina L. S., *Chemiczna analiza tworzyw s*ztucznych, WNT, Warszawa 1977.

[17] Spasskaja R., Finkelsztein A., Zilberman E., Galperin W., *Wzaimodiejstwije melema z formaldegidom*, Plast. Massy, 6, 1977, s. 10–11.

[18] Spasskaja R., Finkelsztein A., Zilberman E., Galperin W., *Wzaimodiejstwije melema z formaldegidom*, Żurnał obszcziej chimii, 46, 6, 1976, s. 1423.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 309–318

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.25

Katarzyna Pach, Jacek Filipecki, Bartosz Zawada, Edmund Golis, Małgorzata Hyla, Jarosław Krasowski, Leszek Kokot, Agnieszka Dymarek
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Fizyki
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, e-mail: j.filipecki@ajd.czest.pl

BADANIA STRUKTURALNE MATERIAŁÓW STOSOWANYCH DO OCHRONY PRZED ZAGROŻENIAMI PYŁAMI W ŚRODOWISKU PRACY ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII CZASU ŻYCIA POZYTONÓW

Streszczenie. Źródłem zanieczyszczeń pyłowych na stanowiskach pracy są procesy pyłotwórcze oraz przypadkowe rozpylanie warstwy pyłu osiadłego na powierzchniach pomieszczeń, maszyn i podłogach. Działania profilaktyczne mają za zadanie (techniczne i medyczne) zapobieganie przede wszystkim przypadkom pylicy płuc oraz zmianom nowotworowym. Profilaktyka techniczna dotyczy stosowania urządzeń odpylających i wentylacji, a także indywidualnych ochron dróg oddechowych (maski). W związku ze wspomnianymi zagrożeniami występującymi w środowisku pracy, w którym występują zanieczyszczenia pyłowe, przeprowadzone zostały badania, mające na celu określenie różnic strukturalnych w materiałach używanych do filtrów przeciwpyłowych stosowanych dla bezpieczeństwa w środowisku pracy. W badaniach zostały wykorzystane dwie półmaski filtrujące ZFO wykonane w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy w Państwowym Instytucie Badawczym. Pomiary badanych materiałów przeprowadzane zostały za pomocą spektrometru czasów życia pozytonów firmy ORTEC. Wyniki badań wykazały różnice w strukturze badanych półmasek filtrujących.
Słowa kluczowe: spektroskopia, pozyton, filtry przeciwpyłowe.

STUDY STRUCTURAL MATERIALS USED FOR PROTECTION AGAINST RISKS DUST ENVIRONMENTAL WORK WITH LIFE TIME SPECTROSCOPY POSITRON

Abstract. The source of dust pollution in the workplace are the processes of dust-producing and accidental spraying a layer of dust settled on the surfaces of premises,

equipment and floors. Preventive measures are designed to (technical and medical) prevention mainly cases of pneumoconiosis and malignant changes. Prevention Technical relates to the use of dedusting devices and ventilation, as well as individual respiratory protection (masks). In connection with these hazards in the work environment, where there are dust pollution were carried out studies to determine the structural differences in the materials used for dust filters used for safety in the work environment. The studies were used two respirators ZFO made at the Central Institute for Labour Protection National Research Institute
Measurements of test materials were carried out by means of positron lifetime spectrometer company ORTEC. The results showed differences in the structure of the tested respirators.
Keywords: spectroscopy, positron, dust filters.

Wprowadzenie

Zgodnie z polską normą PN-B-76003: 1996, w celu badania filtrów powietrza stosowana jest metoda grawimetryczna z zastosowaniem pyłu syntetycznego (kwarcowego), a także metoda skuteczności filtracji z zastosowaniem, jako aerozolu wzorcowego mgły technicznej czystego oleju parafinowego. Zastosowanie materiałów polimerowych w przemyśle wymaga podstawowego zrozumienia właściwości tych materiałów, a właściwości te w znacznym stopniu zależą od objętości swobodnej polimeru.

Objętość swobodna może być rozpatrywana jako nadmiar objętości ponad objętość zajętą, pojawiający się w fazie amorficznej. Najbardziej odpowiednim modelem struktury amorficznych ciał stałych powstałych na bazie polimerów jest model kłębka przypadkowego, w którym organiczne ciało amorficzne składa się z wzajemnie przenikających się przypadkowych kłębków. Kłębki te tworzą objętość zajętą. Objętość swobodna jest różnicą pomiędzy całkowitą objętością materiału i objętością zajętą przez molekuły (makrocząsteczki) w temperaturze 0 K w konfiguracji typu ścisłego upakowania [1–3].

Doolittle [4] wprowadził pojęcie objętości swobodnej dla wyjaśnienia właściwości cieczy, sformułowanie pojęcia objętości swobodnej przez Cohena i Turnbulla [5] dla prostych szkieł molekularnych tłumaczyło przejście pomiędzy cieczą a szkłem. Ze zmianami objętości swobodnej są ściśle związane procesy starzenia fizycznego polimerów. Teoria objętości swobodnej jest z powodzeniem wykorzystywana do opisu własności fizycznych, mechanicznych i transportowych polimerów, zarówno w stanie szklistym, jak i w stanie wysokoelastycznym [6–9].

W wielu pracach poświęconych polimerom podkreśla się trudności związane z badaniem objętości swobodnej. Początkowo objętość swobodna była raczej pojęciem teoretycznym, nie obiektem, który mógłby być mierzony eksperymentalnie. Informacje na temat objętości swobodnej uzyskiwano na podstawie obliczeń teore-

tycznych np. objętości van der Waalsa cząsteczek. Powodem były trudności w badaniach objętości swobodnej o rozmiarach rzędu kilku angstremów.

Pewne usiłowania pomiaru objętości swobodnej poczyniono wykorzystując w tym celu dyfrakcję małokątową promieniowania X i rozpraszanie neutronów. Techniki te są stosowane do badań struktury polimerów amorficznych, jednak funkcja rozkładu radialnego nie dostarcza informacji na temat lokalnej przestrzennej zmiany struktury, fluktuacja gęstości odzwierciedla niejednorodność materiału, ale na stosunkowo olbrzymią skalę (kilkudziesięciu angstremów). Inne techniki, takie jak Skaningowa Mikroskopia Tunelowa (STM) i Mikroskopia Sił Atomowych (AFM) są wrażliwe na defekty o rozmiarach angstremów, jednak ograniczają się do dziur statycznych i badań powierzchni. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) i Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM) są bardziej czułe na dziury statyczne o rozmiarach kilku dziesięciu angstremów. Ograniczenia dotyczą także spektroskopii fotochromowej i fluoroscencyjnej. Spektroskopia czasów życia pozytonów (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy - PALS) jest obecnie powszechnie stosowaną techniką badań objętości swobodnej w polimerach [2, 7–12]. Metoda ta jest szczególnie przydatną techniką do zbadania cech materiałowych, głównie takich jak defekty i objętości swobodne.

Technika ta oparta jest o zjawisko anihilacji pozytonów. Procesy anihilacyjne są bardzo czułe na strukturę ośrodka, a średnie czasy życia pozytonów są mierzone z dużą precyzją. PALS bada właściwości objętości swobodnej bezpośrednio, nie wpływając w znaczący sposób na inne własności materiału.

Pozyton (e^+), będący antycząstką dla elektronu (e^-), ma jednostkowy ładunek dodatni i masę równą masie elektronu. W procesie anihilacji pary pozyton-elektron, masa tych cząstek zamieniana jest w równoważną im energię fotonów gamma.

Pozytony powstają w przemianie beta jądra atomowego niektórych nietrwałych izotopów. Emitowany pozyton o energii dochodzącej do setek keV, wnikając do materiału, poprzez zderzenia niesprężyste z otoczeniem traci swą energię, aż do energii drgań termicznych. Proces ten nazywamy termalizacją.

Przy zderzeniach pozytonów o niewielkiej energii ze słabo związanymi elektronami materii tworzy się chwilowy układ pozyton-elektron, wykazujący dużą analogię do układu proton-elektron. Taki układ związany pozytonu z elektronem w nietrwały quasi-atom otrzymał nazwę pozytu (Ps) [13].

Pozyt występuje w stanie singletowym jako parapozyt (*p*-Ps) z antyrównoległą orientacją spinów pozytonu i elektronu lub w stanie trypletowym jako ortopozyt (*o*-Ps) z równoległymi spinami. Stan singletowy pozytu ma energię mniejszą od stanu trypletowego. W 25% powstaje pozyt w stanie para-, a w 75% - pozyt w stanie orto-, gdyż prawdopodobieństwo powstania *o*-Ps trzykrotnie przewyższa prawdopodobieństwo powstania *p*-Ps. Pozyt jest układem nietrwałym i rozpada się z emisją dwóch (*p*-Ps) lub trzech fotonów (*o*-Ps), po-

chodzących z anihilacji pozytonu i elektronu. Średni czas życia swobodnego *p*-Ps w próżni wynosi $1{,}25\times10^{-10}$s, dłuższy czas życia $1{,}4\times10^{-7}$s odpowiada anihilacji swobodnego *o*-Ps w próżni [14].

Różnego rodzaju defekty strukturalne i mikroluki obecne w materii skondensowanej stanowią pułapki dla pozytu. Zostaje on uwięziony w takiej luce do czasu rozpadu i anihilacji. Zakłada się, że taka luka może być opisana sferyczną dziurą, której centrum zajmuje *o*-Ps, a ścianami są elektrony pochodzące od sąsiadujących z nim cząsteczek. Pod wpływem oddziaływania tych elektronów, pozyton zostaje wyrwany z *o*-Ps i anihiluje jako swobodny pozyton z elektronem otoczenia. Proces ten nazywamy anihilacją „pick-off". Rezultatem tego procesu jest skrócenie czasu życia *o*-Ps do kilku nanosekund i emisja dwóch kwantów gamma, ponieważ anihilacja poprzez proces „pick-off" jest w efekcie anihilacją swobodnego pozytonu. Para-pozyt również może anihilować w procesie „pick-off", jednak ze względu na krótki czas życia *p*-Ps zwykle zdąży ulec samoanihilacji zanim wejdzie w inne reakcje. Ponieważ w procesie „pick-off" pozyton anihiluje z elektronem z otoczenia, jego czas życia stanowi bezpośrednią miarę odległości pomiędzy *o*-Ps i chmurą elektronów cząsteczki z jego otoczenia.

W materiałach amorficznych, materiałach krystalicznych posiadających defekty oraz materiałach charakteryzujących się niejednorodnymi, cząsteczkowymi strukturami, każdy pozyton będzie miał inne otoczenie i różny czas życia, dla każdego prawdopodobieństwo anihilacji w jednostce czasu będzie inne. W efekcie, zmierzone czasy życia wielu pozytonów będą tworzyły bardziej złożoną krzywą rozpadu w funkcji czasu. W molekularnych ciałach stałych możliwe są trzy procesy anihilacji: anihilacja swobodnych pozytonów, anihilacja *p*-Ps i anihilacja *o*-Ps, dlatego typowe widmo czasów życia pozytonów zawiera przynajmniej trzy wykładnicze składowe, odpowiadające anihilacji e^+, *p*-Ps i *o*-Ps. Każda składowa jest określona przez średni czas życia i prawdopodobieństwo anihilacji. Każdemu procesowi anihilacji odpowiada czas życia pozytonów charakterystyczny dla danego procesu [13].

Chcąc uzyskać poprawną informację o strukturze materiału na drodze analizy czasów życia anihilujących pozytonów, należy dysponować prawidłową relacją pomiędzy czasem życia *o*-Ps a rozmiarem swobodnej objętości. Takiej relacji dostarcza prosty model, zaproponowany przez Tao [14] i udoskonalony przez Eldrupa [15]. Obszar swobodnej objętości o promieniu R stanowi dla *o*-Ps pułapkę, przybliżoną sferyczną studnią potencjału o nieskończonej głębokości. Wewnątrz studni umieszczona została warstwa elektronowa o grubości ΔR i stałej gęstości ładunku elektronowego. Anihilacja pozytonu poprzez proces pick-off *o*-Ps zachodzi z elektronami znajdującymi się w tej warstwie. Spinowo-uśredniona stała zaniku pozytu w warstwie elektronowej wynosi 2 ns^{-1}, natomiast, dobrana empirycznie do danych doświadczalnych, grubość warstwy ΔR wynosi 0,166 nm.

Otrzymana na gruncie tego modelu półempiryczna zależność pozwala na powiązanie czasu życia *o*-Ps z rozmiarami sferycznej średniej objętości swobodnej penetrowanej przez pozyt w polimerze następującą relacją [2,15]:

$$\tau_3 = 0.5\left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R}\right)\right]^{-1} \quad (1)$$

gdzie: τ_3 jest czasem życia *o*-Ps wyrażonym w nanosekundach.

Równanie (1) stanowi podstawę do określania średniego rozmiaru objętości swobodnej R w polimerach amorficznych metodą PALS.

Natężenie składowej długożyjącej w widmie czasów życia pozytonów I_3 jest związane z koncentracją obszarów luk w próbce. Objętość swobodna względna f_V, definiowana jako stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, jest wyrażona przez półempiryczną relację, jako [2,15]:

$$f_V = \frac{4}{3}\pi C R^3 I_{o-Ps} \quad (2)$$

gdzie: $4/3\pi R^3 = V_f$ jest objętością pojedynczej luki sferycznej obliczoną w oparciu o wartość R wyznaczoną z równania (1); I_3 jest natężeniem składowej długożyjącej w widmie czasów życia pozytonów; C jest stałą doświadczalną, która może być określona np. z pomiarów współczynnika rozszerzalności objętości właściwej, poniżej i powyżej T_g. Stała C osiąga zwykle wartość w zakresie 0,001÷0,002 [16].

Eksperyment

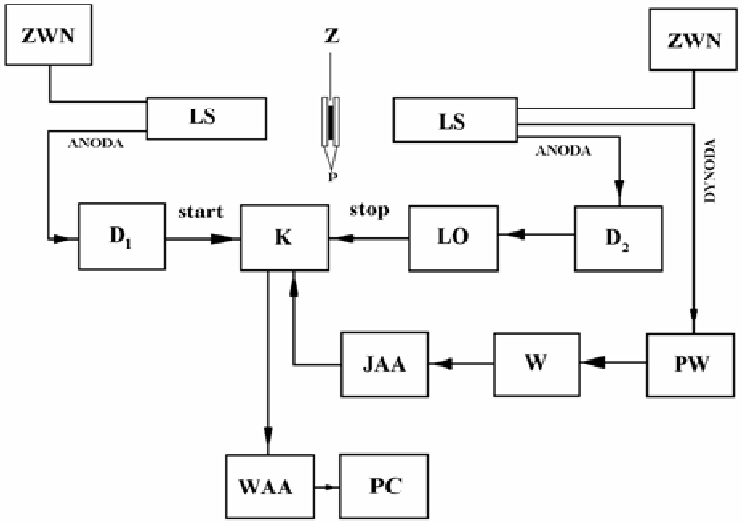
Pomiary czasów życia pozytonów możliwe są dzięki własności jądra izotopu Na-22. Jądro to rozpada się z emisją pozytonu dając wzbudzone jądro Ne-22, które przechodzi do stanu podstawowego z emisją fotonu o energii 1,28 MeV. Ponieważ wzbudzone jądro Ne-22 ma średni czas życia tylko ~2 ps, można uważać, że kwant gamma wysyłany jest niemal jednocześnie z emisją pozytonu.

Spektroskopia czasów życia anihilujących pozytonów obejmuje detekcję fotonu gamma produkowanego w chwili wytworzenia pozytonu (sygnał „narodzin" pozytonu) i późniejszą obserwację dwu koincydencyjnych fotonów gamma o energii 0,51 MeV (sygnał „śmierci" pozytonu). Ponieważ pomiarowi podlegają czasy rzędu 10^{-12}s to przed aparaturą pomiarową stawiane są bardzo wysokie wymagania.

Pomiary widm czasów życia pozytonów przeprowadzono za pomocą spektrometru fast-slow z licznikami scyntylacyjnymi RCA-8575, zasilaczami wysokiego napięcia ORTEC-456, stałofrakcyjnymi dyskryminatorami ORTEC-

473A, linią opóźniającą ORTEC-425A, konwertorem czas-amplituda ORTEC-467, wielokanałowym analizatorem amplitudy ORTEC-6240B, oraz przedwzmacniaczem ORTEC-113, wzmacniaczem ORTEC-471 i jednokanałowym analizatorem amplitudy ORTEC-455 w linii bocznej. Schemat blokowy spektrometru firmy ORTEC ilustruje rys.1.

Dyskryminator D_1 w linii start przepuszcza do konwertora czas-amplituda impulsy odpowiadające energii 1275 keV (sygnał „narodzin" pozytonu), dyskryminator D_2 w linii stop do konwertora czas-amplituda doprowadza impulsy odpowiadające energii 511 keV (sygnał „śmierci" pozytonu) i 1275 keV. W celu wybrania przez konwertor właściwego odstępu czasu życia pozytonu, z ostatniej dynody powielacza jednego z liczników poprzez linię boczną jednocześnie doprowadzane są do konwertora na wejście strobujące impulsy odpowiadające energii 511 keV.

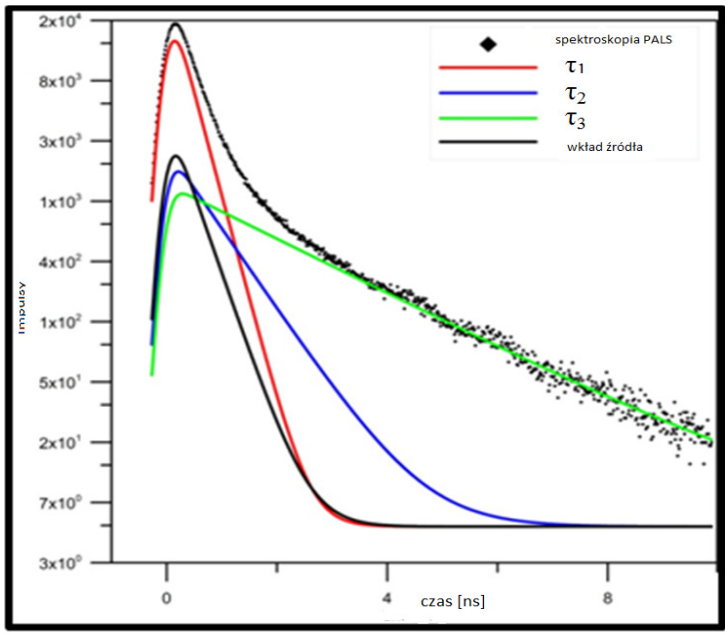


Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru do badań czasów życia pozytonów, firmy ORTEC; LS – licznik scyntylacyjny, ZWN – zasilacz wysokiego napięcia, D_1 i D_2 – stałofrakcyjne dyskryminatory, LO – linia opóźniająca, PW – przedwzmacniacz, W – wzmacniacz, JAA – jednokanałowy analizator amplitudy, K – konwertor czas amplituda, WAA – wielokanałowy analizator amplitudy, PC – komputer, Z – źródło pozytonów, P – badana próbka

Rys. 2 przedstawia dla przykładu typowe widmo czasowe, otrzymywane w trakcie pomiaru czasów życia anihilujących pozytonów.

Otrzymywana bezpośrednio w wyniku pomiarów krzywa, jest zniekształcona skończoną zdolnością rozdzielczą spektrometru. Krzywą czasowej zdolności rozdzielczej spektrometru zmierzono przy pomocy izotopu Co-60 i wynosi ona 270 ps.

Źródło pozytonów stanowił izotop ^{22}Na o aktywności około 400 kBq zamknięty w folii kaptonowej o grubości 8 μm. Ten sposób wykonania źródła wymagał przy analizie widma uwzględnienia poprawki na anihilację pozytonów w źródle. Przyjęto, że 12% całkowitej liczby pozytonów anihilowało w źródle z średnimi czasami życia 0,382 ns. Próbki wraz ze źródłem tworzyły układ typu „sandwich" i stanowiły integralną całość.



Rys. 2. Przykładowa doświadczalna krzywa z typowym rozkładem na trzy składowe z uwzględnieniem wkładu źródła

W pracy przedstawiono wyniki badań objętości swobodnej w materiałach używanych w filtrach przeciwpyłowych stosowanych dla bezpieczeństwa środowiska pracy. Do badań wybrano próbki półmaski filtrującej ZFO. Półmaska filtrująca (próbka 1) przeznaczona jest do ochrony układu oddechowego przed stałymi i ciekłymi cząstkami - pył, dym, mgły. Maska ZFO -192 (próbka 2) zbudowana jest w głównej mierze z części twarzowej wykonanej z materiału filtrującego i akcesoriów pomocniczych w zależności od modelu półmaski, takich jak: taśmy nagłowne, zawór wydechowy czy uchwyty mocujące taśmy. Powietrze wdychane z otoczenia przechodzi przez materiał filtracyjny, gdzie jest oczyszczane. Próbki miały postać krążków o średnicy 10 mm.

Wszystkie pomiary przeprowadzone zostały w powietrzu, temperaturze pokojowej. Dla każdej badanej próbki pomiary przeprowadzano przynajmniej pięciokrotnie. Zmierzone widma czasów życia były analizowane z wykorzystaniem programu LT 9 [17].

Przeprowadzono analizę widma z dyskretnym rozkładem czasów życia. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla rozkładu krzywych na trzy składowe. Podczas analizy przyjęto wartość 125 ps dla składowej o najkrótszym czasie życia, τ_1, odpowiadającej anihilacji parapozytu. Składowa o pośrednim czasie życia, τ_2, osiąga wartości około 0,434 ±0,062 ns i natężenie I_2 około 78,00 ± 0,84%. Parametry widm, otrzymywane podczas numerycznej analizy danych doświadczalnych, były powtarzalne.

Ponieważ celem pracy było badanie objętości swobodnych, parametrami mającymi istotne znaczenie były τ_3 oraz I_3, czyli odpowiednio składowa o najdłuższym czasie życia przypisywana zanikowi ortopozytu (*o*-Ps) przez proces pick-off w obszarze objętości swobodnej oraz względne natężenie składowej długożyjącej. Dlatego też wartości tylko tych parametrów otrzymane podczas obliczeń numerycznych zostały przedstawione poniżej jako wyniki badań. Wartości średniego promienia objętości swobodnej R obliczono korzystając z równania (1). Za wielkość proporcjonalną do względnej objętości swobodnej w próbce, zgodnie z równaniem (2), przyjęto iloczyn $(V_f \cdot I_3)$, w którym V_f oznacza objętość sferycznego obszaru o promieniu R, określonym wartością τ_3 (równanie (1)), a I_3, odpowiada natężeniu najbardziej długożyjącej składowej w widmach czasów życia. Wartości tego iloczynu obok wartości pojedynczej luki sferycznej również zostały przedstawione w pracy jako rezultaty badań.

Tab. 1. Zestawienie wyników obliczeń średnich czasów życia *o*-Ps (τ_3), ich względnych natężeń (I_3) oraz wartości średniego promienia objętości swobodnej (R), otrzymanych dla badanych próbek. (W nawiasach obok wyliczonych wartości podano bezwzględne niepewności obliczeń numerycznych)

Próbka	**τ_3 [ns]**	**I_3 [%]**	**R [10^{-10} m]**
Półmaska filtrująca	2,222 (± 0,070)	17,03 (± 0,21)	0,3075
Maska ZFO - 192	1,783 (± 0,066)	16,65 (± 0,19)	0,2665

Tab. 2. Zestawienie wartości objętości pojedynczej luki sferycznej $V_f=4\pi R^3/3$ oraz wartości iloczynu $V_f \cdot I_3$ otrzymanych dla badanych próbek

Próbka	**V_f [10^{-30} m^3]**	**$V_f \cdot I_3$ [jedn.wzgl.]**
Półmaska filtrująca	0,122	2,078
Maska ZFO - 192	0,079	1,32

Omówienie wyników

Metodę pomiaru widma czasów życia pozytonów anihilujących w badanych próbkach zastosowano do określenia średnich promieni objętości swobod-

nych, korzystając z relacji (1). W widmach czasów życia anihilujących pozytonów, zmierzonych dla wszystkich badanych próbek zaobserwowano składowe z długimi czasami życia (powyżej 1 ns). Występowanie tej składowej wskazuje na to, iż w badanych materiałach tworzy się pozyt, a tym samym, że istnieją w nich obszary o wymiarach przewyższających dwie średnice atomu wodoru, gdzie gęstość elektronowa jest obniżona. Obszary takie stanowią tak zwaną ob.-jętość lub przestrzeń swobodną.

Ponieważ prawdopodobieństwo anihilacji *o*-Ps w substancji odniesione do jednostki czasu jest tym mniejsze, im większa jest objętość swobodna w badanej próbce, przedstawione w tabeli 1 i tabeli 2 dane świadczą o tym, że mniejsze rozmiary wolnych objętości i ich ilość występuje w próbce 2 (Maska ZFO-192) w porównaniu do próbki 1 (Półmaska filtrująca).

Wnioski

W przeprowadzonych badaniach uzyskano trzy składowe czasów życia pozytonów τ_1,τ_2 oraz τ_3. Zgodnie z tym, co przedstawiono w rozdziale Eksperyment, zmiany strukturalne w badanych próbkach powiązano ze zmianami wolnych objętości i interpretowano zmiany składowej ortopozytu τ_3. Na podstawie obliczonych wartości (tabela 1 i tabela 2) można wnioskować, że mniejsze rozmiary wolnych objętości i ich ilość występuje w próbce 2 (Maska ZFO-192) w porównaniu do próbki 1 (Półmaska filtrująca). Stąd możemy wyciągnąć wnioski, że upakowanie struktury w próbce 1 jest bardziej gęste (mniejsze rozmiary i ilość wolnych objętości) aniżeli w próbce 2, czyli przepuszczalność zanieczyszczeń Maski ZFO-192 jest dużo mniejsza niż Półmaski filtrującej. Wydaje się to być prawidłowe, gdyż Maska ZFO-192 jest używana bezpośrednio na twarz w przeciwieństwie do Półmaski filtrującej, która jest stosowana jako filtr w otworach wentylacyjnych.

Literatura

[1] R. Zallen, *Fizyka ciał amorficznych*, PWN, Warszawa 1994.
[2] Y.C. Jean, *Characterizing Free Volumes and Holes in Polymers by Positron Annihilation Spectroscopy*, [in:] NATO Advanced Research Workshop, Varenna, Italy, July 16-17, 1993.
[3] W. Brostow, *Polimery – Tworzywa Wielkocząsteczkowe* , [in:] Polymer Engineering & Science, 33, 368, 1988.
[4] A.K. Doolittle, *Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space*, [in:] J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951.

[5] M. Broudin, P.Y. Le Gac, V. Le Saux, C. Champy, G. Robert, P. Charrier, Y. Marco, *Experimental characterization and modeling based on free volume theory*, [in:] European Polymer Journal, 67, 326, 2015, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.015
[6] D.M. Bigg, *A review of positron annihilation lifetime spectroscopy as applied to the physical aging of polymers*, [in:] Polymer Engineering and Science, 36, 737, 1996, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/pen.10461
[7] R.A. Pethrick*, Positron annihilation - A probe for nanoscale voids and free volume,* [in:] Prog. Polym. Sci., 22, 1, 1997, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00023-8
[8] A.J. Hill, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy To Probe Free-Volume Effects in High-temperature Polymers and Composites,* [in:] High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials, American Chemical Society, Washington, DC 1995, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/bk-1995-0603.ch005
[9] A. Reiche, G. Dlubek, A. Weinkauf, B. Sandner, H.M. Fretwell, A.A. Alam, G. Fleischer, F. Ritting, J. Kärger, W. Meyer, *Local free volume and structure of polymer gel electrolytes on the basis of alternating copolymers*, [in:] J. Chem. Phys. B, 104 6397, 2000.
[10] Ravindrachary V. Rajashekhar, F. Bhajantri, P.S. Dhola, G. Sanjeev, *Impact of electron-beam irradiation on free-volume related microstructural properties of PVA: NaBr polymer composites*, [in:]Nucl. Instr. and Meth. B342, 29, 2015.
[11] H.J. Ache, *Chemistry of the Positron and of Positronium* , [in:] Angew. Chem. internat. Edit., 11 179-199 (1972), DOI: http://dx.doi.org/10.1002/anie.197201791
[12] R.N. West, *Positron studies of condensed matter*, [in:] Adv. In Phys. 22 3, 1973.
[13] J. Dryzek, *Badania defektów sieci krystalicznej metodą anihilacji pozytonów*, IFJ Kraków 1994.
[14] S.J. Tao, *Positronium Annihilation in Molecular Substances,* [in:] J. Chem. Phys., 6, 5499, 1972.
[15] M. Eldrup, D.Lighbody, J.N.Sherwood, *The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid*, [in:]Chem. Phys., 63 51, 1981 DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2
[16] Y.C. Jean, *Properties of Gas-Exposed Polycarbonate Studied by Positron Annihilation Lifetime Free-Volume Hole Spectroscopy,* [in:] Macromolecules, 29, 5756, 1996.
[17] J. Kansy, *Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra,* [in:] Nucl. Instr . and Meth. A374 235, 1996, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(96)00075-7

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 319–332

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.26

Michał Pałęga, Wiesław Kulma
Instytut Przeróbki Plastycznej i Inżynierii Bezpieczeństwa
Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: mpalega@wip.pcz.pl

ORGANIZACJA I FUNCJONOWANIE KRAJOWEGO SYSTEMU RATOWNICZO-GAŚNICZEGO W ŚWIETLE DZIAŁAŃ RATOWNICZYCH NA OBSZARZE WYBRANEJ JEDNOSTKI SAMORZĄDOWEJ

Streszczenie. Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy (KSRG) stanowi zespół przedsięwzięć organizacyjnych, szkoleniowych, materiałowo-technicznych i finansowych, obejmujący prognozowanie, rozpoznawanie i zwalczanie pożarów, klęsk żywiołowych, miejscowych zagrożeń oraz organizację i kierowanie działaniami ratowniczymi, skupiający w uporządkowanej wewnętrznie strukturze jednostki ochrony przeciwpożarowej w celu ratowania życia i zdrowia obywateli oraz ich mienia, a także środowiska. Intencją powstania KSRG było utworzenie jednolitego, skutecznego systemu ratowniczego, w ramach którego współdziałałyby ze sobą różne formacje ratownicze, obejmujące cały obszar ratownictwa pożarowego, technicznego, chemicznego, ekologicznego i medycznego bez względu na miejsce, rodzaj i charakter prowadzonych działań ratowniczych.
W niniejszej publikacji przedstawiono wybrane aspekty związane z organizacją i funkcjonowaniem KSRG. Rozważania wzbogacone zostały o analizę działań ratowniczych przeprowadzonych na obszarze działania Komendy Miejskiej Państwowej Straży Pożarnej w Częstochowie, obejmującej swoim zasięgiem miasto Częstochowę oraz powiat częstochowski.
Słowa kluczowe: KSRG, PSP, system ratowniczy, ochrona ludności, działania ratownicze.

THE ORGANIZATION AND FUNCTIONING OF NATIONAL EMERGENCY AND FIRE SYSTEM IN THE FIELD OF RESCUE ACTIVITIES IN THE AREA OF A SELECTED SELF-GOVERNMENT UNIT

Abstract. National Emergency and Fire System is a set of organizational, training, material-technical and financial which include forecasting, identifying and fires, natural disasters, local threats fighting and organization and conducting rescue activities. This system has, in

its structure, fire prevention units and its goal is to save people's lives and health, as well as property and environment. The aim of creation of National Emergency and Fire System was to create uniform, effective rescue system, allowing various rescue units to cooperate with each other, including the whole area of fire, technical, chemical, ecological and medical rescue, regardless of place, type and character of selected rescue activities.
Selected aspects related to organization and functioning of National Emergency and Fire System are presented in this paper. The analysis was enriched with analysis of rescue activities conducted in an operation area of Municipal State Fire Service Headquarters in Czestochowa which includes city of Czestochowa and Czestochowa district.
Keywords: National Emergency and Fire System, State Fire Service, rescue system civil protection, rescue activities.

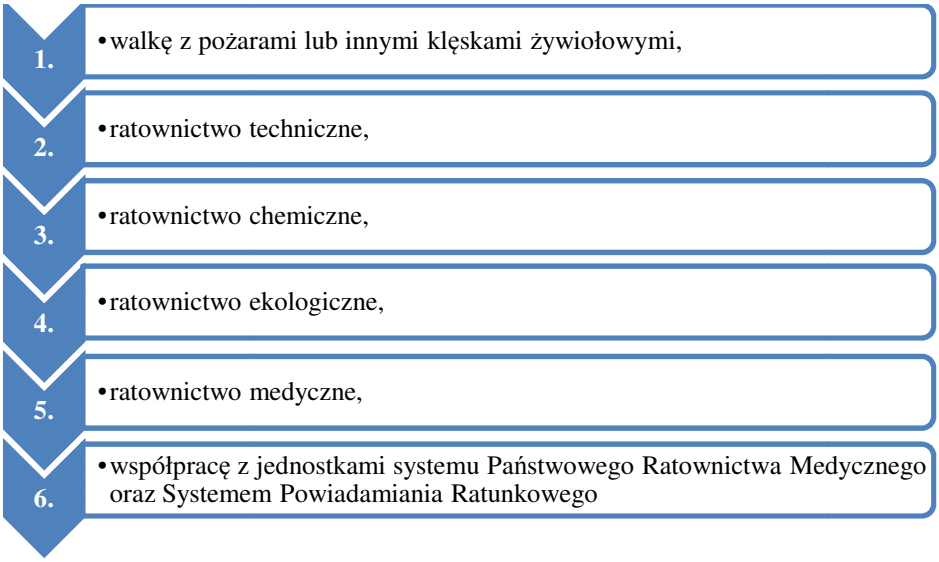
Analiza funkcjonowania Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego

Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy (zwany dalej KSRG) został powołany do życia z dniem 1 stycznia 1995 roku. Podstawą do jego utworzenia stały się zapisy: ustawy z dnia 24 sierpnia 1991 r. o ochronie przeciwpożarowej (Dz. U. 1991 nr 81, poz. 351) oraz ustawy z dnia 24 sierpnia 1991 r. o Państwowej Straży Pożarnej (Dz. U. 1991 nr 88, poz. 400). Podstawowym założeniem ustawodawcy było zorganizowanie jednolitego, efektywnego systemu, który integrowałby wszystkie podmioty szeroko rozumianego ratownictwa pożarowego, technicznego, chemicznego, a także ekologicznego, w celu podejmowania działań ratowniczych, bez względu na ich miejsce, rodzaj oraz charakter [2].

Zgodnie z definicją ustawy Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy stanowi: „*integralną część organizacji bezpieczeństwa wewnętrznego państwa, obejmującą, w celu ratowania życia, zdrowia, mienia lub środowiska, prognozowanie, rozpoznawanie i zwalczanie pożarów, klęsk żywiołowych lub innych miejscowych zagrożeń*"[8]. Wobec powyższego, Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy realizuje zadania ratowania życia, zdrowia, mienia lub środowiska (rysunek 1).

W skład KSRG powoływane są jednostki ochrony przeciwpożarowej, inne służby, inspekcje, straże, instytucje, a także podmioty, które w drodze umowy cywilnoprawnej dobrowolnie wyraziły chęć współuczestniczenia w akcjach ratowniczych.

Struktura KSRG opiera się na założeniu, że zasady realizacji podstawowych zadań ratowniczych są niezmienne oraz, że muszą być każdorazowo dopasowywane do specyfiki występującego rodzaju zagrożeń, z uwzględnieniem zdarzeń masowych oraz klęsk żywiołowych. Ponadto, w sytuacji, kiedy siły i środki ratownicze są niewystarczające, organizacja działań ratowniczych wymaga modyfikacji priorytetów oraz dokonania uproszczeń w procedurach działania.



Rys. 1. Zadania Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego
Źródło: opracowanie własne na podstawie [8].

Państwowa Straż Pożarna, niezależnie od sieci jednostek ochrony przeciwpożarowej, które są przygotowane w zakresie podstawowym do realizacji każdej dziedziny ratownictwa, dysponuje także wydzielonymi siłami i środkami przeznaczonymi do realizowania specjalistycznych czynności ratowniczych. Obejmują one nie tylko wysoce specjalistyczny sprzęt ratowniczy, ale przede wszystkim wysoko wyszkolonych strażaków PSP. Wydzielone zasoby ratownicze skupione są w 153 Specjalistycznych Grupach Ratowniczych, których struktura przedstawiona została w tabeli 1.

Tabela 1. Struktura Specjalistycznych Grup Ratowniczych (dane na dzień 31.12.2015).

Specjalistyczne Grupy Ratownicze	**Liczba jednostek**
Grupy wodno-nurkowe	44
Grupy wysokościowe	28
Grupy techniczne	23
Grupy poszukiwawczo - ratownicze	13
Grupy chemiczne do realizacji zagrożeń CBRN	45
Łącznie	**153**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [13].

Zgodnie z właściwością terytorialną KSRG tworzą oraz mają wpływ na jego koordynację i funkcjonowanie następujące organy władzy :

- wójt (burmistrz lub prezydent miasta) w zakresie zadań ustalonych przez wojewodę;
- starosta, który określa zadania i kontroluje wykonywanie zadań na obszarze powiatu, a w sytuacjach nadzwyczajnych zagrożeń życia, zdrowia, środowiska i mienia zarządza KSRG przy pomocy powiatowego zespołu zarządzania kryzysowego;
- wojewoda, który określa zadania i kontroluje ich wykonanie na obszarze województwa, a w sytuacjach nadzwyczajnych zagrożeń życia, zdrowia, środowiska i mienia zarządza KSRG przy pomocy wojewódzkiego zespołu zarządzania kryzysowego.

Centralnym organem administracji rządowej w sprawach organizacji Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego oraz ochrony przeciwpożarowej jest Komendant Główny Państwowej Straży Pożarnej, który podlega ministrowi właściwemu do spraw wewnętrznych [9].

Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy zorganizowany jest w sposób zapewniający jego ciągłe funkcjonowanie na trzech poziomach, co przedstawia tabela 2.

Tab. 2. Poziomy organizacji i funkcjonowania Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego

Poziom KSRG	**Opis**
Poziom centralny	poziom wspomagania i koordynacji działań ratowniczych na obszarze kraju
Poziom wojewódzki	poziom wspomagania i koordynacji działań ratowniczych na obszarze województwa
Poziom powiatowy	podstawowy poziom wykonawczy działań ratowniczych na obszarze gmin i powiatu

Źródło: opracowanie własne na podstawie [2, 8].

System ten funkcjonuje w dwóch stanach:

- permanentnym czuwaniu oraz doraźnym reagowaniu, polegającym na podejmowaniu działań ratowniczych przez własne siły i środki powiatu i gmin;
- wykonywaniu działań ratowniczych wymagających użycia sił i środków spoza powiatu; wówczas uruchamiany jest poziom wspomagania i koordynacji ze szczebla wojewódzkiego, a przy dużych bądź złożonych działaniach ratowniczych ze szczebla centralnego (kraju).

Potencjał KSRG na dzień 31.12.2015 przedstawia tabela 3.

Tab. 3. Potencjał Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego na dzień 31.12.2015.

Jednostki KSRG	Liczba jednostek
Jednostki Ratowniczo-Gaśniczych PSP	501
Jednostki Ratowniczo-Gaśnicze OSP	4 194
Jednostki Wojskowej Ochrony Przeciwpożarowej	6
Zakładowe Straże Pożarne	4
Lotniskowa Służba Ratowniczo-Gaśnicza	1

Źródło: opracowanie własne na podstawie [13].

Gotowość operacyjna sił i środków KSRG, w szczególności dyspozycyjność, poziom wyszkolenia oraz wyposażenie w sprzęt ratowniczy, umożliwia ich dysponowanie w trybie pilnym według kryterium obszaru chronionego. Oznacza to zaangażowanie niezbędnych sił i środków do likwidacji lub ograniczania powstałego nagłego zagrożenia, mogących przybyć na miejsce zdarzenia w możliwie najkrótszym czasie. Z danych empirycznych wynika, że zorganizowana obecnie sieć jednostek ochrony przeciwpożarowej umożliwia dotarcie sił ratowniczych do zagrożonej ludności w ciągu 15 min. w zależności od regionu kraju od 75 do 85% populacji [13].

Struktura i główne zadania Komendy Miejskiej Państwowej Straży Pożarnej w Częstochowie

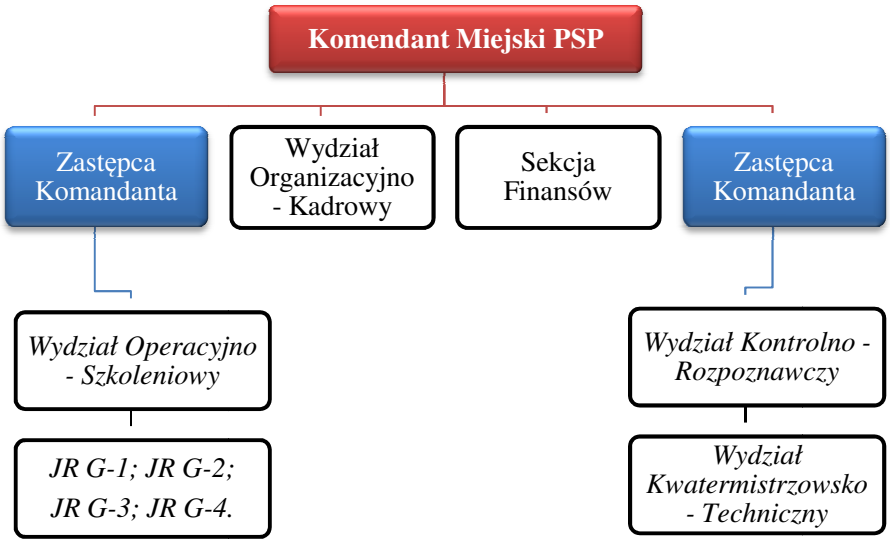
Działania ratownicze KM PSP w Częstochowie realizowane są na ob.-szarze miasta Częstochowy - miasta na prawach powiatu grodzkiego oraz ob.-szarze powiatu częstochowskiego ziemskiego, o łącznej powierzchni 1679 km^2 oraz liczbie mieszkańców wynoszącej blisko 365 000. Teren ten obejmuje następujące samorządowe jednostki administracyjne: **miasta:** Koniecpol, Blachownia

- **gminy:** Lelów, Przyrów, Janów, Dąbrowa Zielona, Olsztyn, Poczesna, Kamienica Polska, Starcza, Konopiska, Mykanów, Mstów, Kruszyna, Kłomnice, Rędziny.

Komenda zakwalifikowana została do drugiej spośród pięciu kategorii komend powiatowych/miejskich Państwowej Straży Pożarnej.

Komendantowi Miejskiemu bezpośrednio podlegają: Wydział Organizacyjno-Kadrowy i Sekcja Finansów oraz Wydział Operacyjno-Szkoleniowy w zakresie zadań bezpieczeństwa i higieny pracy, obronnych i kancelarii tajnej oraz zadań ochrony informacji niejawnych. Jeden Zastępca Komendanta nadzoruje Wydział Operacyjno-Szkoleniowego oraz cztery jednostki krajowo-gaśnicze

(JGR), natomiast drugi Zastępca Komendanta nadzoruje Wydział Kontrolo-Rozpoznawczy oraz Wydział Kwatermistrzowsko-Techniczny [12].
Strukturę organizacyjną KM PSP w Częstochowie przedstawia rysunek 2.

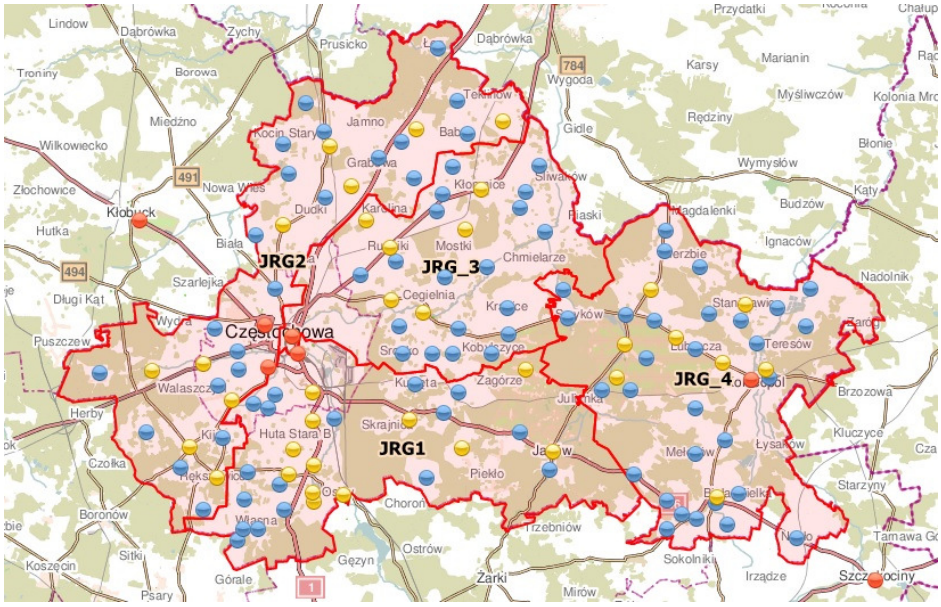


Rys. 2. Struktura organizacyjna KM PSP w Częstochowie.
Źródło: opracowanie własne na podstawie [12].

Z przedstawionej struktury organizacyjnej wynika, że na terenie miasta Częstochowy oraz powiatu częstochowskiego znajdują się 4 jednostki ratowniczo-gaśnicze:

- JRG nr 1 - Częstochowa, ul. Rejtana 25/35,
- JRG nr 2 - Częstochowa, ul. Sikorskiego 82/94,
- JRG nr 3 - Częstochowa, ul. Strażacka 3,
- JRG nr 4 - Koniecpol, ul. Mickiewicza 40.

Ponadto, rolę wspomagającą pełni JRG Centralnej Szkoły Państwowej Straży Pożarnej z siedzibą w Częstochowie, przy ul. Sabinowskiej 62.
Rejony działań ww. jednostek ratowniczo-gaśniczych przedstawiono na rysunku 3. Dodatkowo, Państwową Straż Pożarną wspiera 118 Jednostek Ochotniczych Straży Pożarnych, w tym 38 włączonych do Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego. Uprawniania oraz obowiązki tych jednostek zawarte są w wytycznych Komendanta Głównego PSP [11].



Rys. 3. Rejony działań JRG w powiecie częstochowskim
Źródło: [11].

Do podstawowych zadań Jednostek Ratowniczo-Gaśniczych wynikających z ustawy zalicza się [12]:

- organizowanie i prowadzenie akcji ratowniczych w czasie pożarów, klęsk żywiołowych lub likwidacji miejscowych zagrożeń oraz wykonywanie specjalistycznych czynności ratowniczych w czasie klęsk żywiołowych oraz podczas likwidacji miejscowych zagrożeń przez inne podmioty ratownicze;
- utrzymywanie gotowości do prowadzenia działań ratowniczych;
- współdziałanie z innymi podmiotami ratowniczymi i służbami funkcjonującymi w rejonie działania jednostki w zakresie prowadzenia działań ratowniczych;
- prowadzenie rozpoznania w zakresie niezbędnym do podjęcia działań ratowniczych na obszarze powiatów grodzkiego i ziemskiego;
- organizowanie ćwiczeń i doskonalenia zawodowego, analizowanie stanu wyposażenia jednostki w sprzęt ratowniczy i środki gaśnicze, sorbenty, neutralizatory oraz przedstawianie wniosków i planów w tym zakresie.

Analiza działań ratowniczo-gaśniczych jednostek Państwowej Straży Pożarnej na obszarze miasta Częstochowy i powiatu częstochowskiego

Zgodnie z ustawą działania ratownicze oznaczają każdą czynność podjętą w celu ochrony życia, zdrowia, mienia lub środowiska, a także likwidację przyczyn powstania pożaru, wystąpienia klęski żywiołowej lub innego miejscowego zagrożenia. Obejmują one swoim zakresem działania gaśnicze, ratownictwo medyczne, techniczne, chemiczne ekologiczne, radiacyjne, a także ratownictwo na obszarach wodnych oraz wysokościowe. Oprócz tego, do działań ratowniczych zaliczyć należy także pomocnicze czynności ratownicze polegające na udzielaniu pomocy innym służbom oraz podmiotom ratowniczym. Realizacja działań ratowniczych spoczywa na jednostkach ochrony przeciwpożarowej, do których zalicza się: jednostki organizacyjne Państwowej Straży Pożarnej oraz Wojskowej Ochrony Przeciwpożarowej, a także zakładową straż pożarną, zakładową służbę ratowniczą, gminną bądź powiatową zawodową straż pożarną, terenową służbę ratowniczą, ochotniczą straż pożarną oraz pozostałe jednostki ratownicze.

Zdarzenia w powiecie częstochowskim w latach 2014–2015

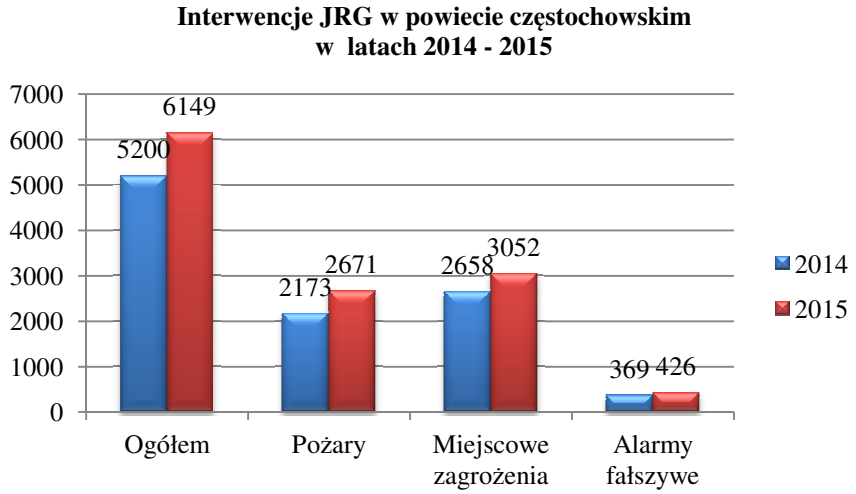
Działania ratownicze podejmowane na terenie miasta Częstochowa oraz powiatu częstochowskiego koncentrowały się przede wszystkim na likwidacji pożarów oraz zagrożeń miejscowych.

Na terenie powiatu częstochowskiego odnotowano w 2015 roku ogółem 6149 zdarzeń, z których: 2671 stanowiły pożary, 3052 to miejscowe zagrożenia, a 426 okazało się fałszywymi alarmami. Na rysunku 4 przedstawiono liczbę interwencji JRG w powicie częstochowskim w latach 2014–2015.

Z danych zamieszczonych na wykresie 1 wynika, że największą liczba działań ratowniczych dotyczyła likwidacji zagrożeń miejscowych, aczkolwiek akcji gaszenia pożarów było równie dużo.

W porównaniu do 2014 nastąpił wzrost ogólnej liczby zdarzeń. W 2015 roku odnotowano o 949 zdarzeń więcej w odniesieniu do roku ubiegłego, w tym nastąpił wzrost liczby pożarów o 498, miejscowych zagrożeń o 394, a alarmów fałszywych o 57.

Ponadto, analizując dane z wcześniejszych okresów można stwierdzić, iż liczba zdarzeń wymagających interwencji jednostek ratunkowo-gaśniczych na omawianym obszarze ma tendencję wzrostową. Trudno jest jednak wskazać zależność tych zdarzeń od konkretnych czynników.



Rys. 4. Interwencje JRG w powiecie częstochowskim w latach 2014–2015
Źródło: opracowanie własne na podstawie [13].

Pożary w powiecie częstochowskim w 2015 roku

Pod pojęciem pożaru należy rozumieć niekontrolowany proces palenia, w miejscu do tego nieprzeznaczonym, który zawsze powoduje straty. Ze względu na zakres strat rozróżnia się cztery kategorie pożarów: małe, średnie, duże, bardzo duże. Charakterystykę poszczególnych grup wielkości pożarów prezentuje tabela 4.

Tab. 4. Podział pożarów ze względu na rozmiar strat

Pożar	**Rozmiar strat**
Mały (P/M)	występuje, jeśli w jego wyniku zostały spalone lub zniszczone: a) obiekty lub ich części, ruchomości, składowiska materiałów, maszyny, urządzenia, surowce, paliwa itp., o powierzchni do 70 m^2 lub objętości do 350 m^3, b) lasy, uprawy, trawy, torfowiska i nieużytki, o powierzchni nie większej niż 1 ha
Średni (P/Ś)	występuje, jeśli w jego wyniku zostały spalone lub zniszczone: a) obiekty lub ich części, ruchomości, składowiska materiałów, maszyny, urządzenia, surowce, paliwa itp., o powierzchni od 71 do 300 m^2 lub objętości od 351do 1500 m^3, b) lasy, uprawy, trawy, torfowiska i nieużytki, o powierzchni powyżej 1 ha i nie większej niż 10 ha

Pożar	Rozmiar strat
Duży (P/D)	występuje, jeśli w jego wyniku zostały spalone lub zniszczone: a) obiekty lub ich części, ruchomości, składowiska materiałów, maszyny, urządzenia, surowce, paliwa itp., o powierzchni od 301 do 1000 m2 lub objętości od 1501 do 5000 m^3, b) lasy, uprawy, trawy, torfowiska i nieużytki, o powierzchni powyżej 10 ha i nie większej niż 100 ha
Bardzo duży (P/BD)	występuje, jeśli w jego wyniku spalone lub zniszczone powierzchnie lub objętości przekraczają wartości podane dla pożaru dużego

Źródło: opracowanie własne na podstawie [3–4, 10].

Oprócz danych zamieszczonych w tabeli 1, do określania wielkości pożarów, można zastosować kryterium liczby podawanych jednocześnie prądów gaśniczych. Dotyczy to w szczególności pożarów odwiertów naftowych, rurociągów gazowych, paliwowych, urządzeń technologicznych poza budynkami. Wówczas przyjmuje się następujące kryteria wielkości pożarów [10]:

- mały - jeżeli jednocześnie podawano do 4 prądów gaśniczych;
- średni - jeżeli jednocześnie podawano 5–12 prądów gaśniczych;
- duży - jeżeli jednocześnie podawano 13–36 prądów gaśniczych;
- bardzo duży - jeżeli jednocześnie podawano powyżej 36 prądów gaśniczych.

W 2015 roku zarejestrowano w powiecie częstochowskim 2671 interwencji jednostek ratunkowo-gaśniczych związanych z gaszeniem pożarów, z czego większość dotyczyła gaszenia suchych traw, nieużytków rolnych, a także lasów. Podział pożarów ze względu rozmiar ich strat przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Pożary w powiecie częstochowskim w 2015 roku

Kategoria pożaru	Liczba zdarzeń
Małe	2 370
Średnie	291
Duże	9
Gigantyczne	1
Łącznie	**2671**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [13].

Analiza danych empirycznych wskazuje, że największy odsetek pożarów dotyczył tych o małej skali (88,7%). Z kolei w badanym okresie na terenie powiatu częstochowskiego najmniej było zgłoszeń do pożarów dużych i bardzo dużych (łącznie 0,37%).

W 2015 jednostki ratunkowo-gaśnicze KM PSP w Częstochowie podejmowały interwencje związane z gaszeniem pożarów w [13]:

- obiektach użyteczności publicznej – 17 razy;
- obiektach mieszkalnych – 246 razy;
- obiektach produkcyjnych – 29 razy;
- obiektach magazynowych – 8 razy;
- środkach transportu – 85 razy;
- lasach – 196 razy;
- uprawach, rolnictwie – 557 razy;
- innych obiektach – 1533 razy.

Największe zagrożenie pożarowe stwarzają lasy administrowane przez nadleśnictwa Złoty Potok (193,2 km²), Herby (60,4 km²), GidIe (133,6 km²), Radomsko (15,5 km²) i Koniecpol (31,3 km²). Zakwalifikowano je do I kategorii zagrożenia pożarowego. Oprócz tego, do gmin o największym stopniu zalesienia (pow. 30%) należą gminy: Olsztyn, Janów, Blachownia, Kruszyna, Koniecpol, Dąbrowa Zielona, Lelów.

Miejscowe zagrożenia w powiecie częstochowskim w 2015 roku

Zgodnie z ustawą do zagrożeń miejscowych zalicza się „*zdarzenie wynikające z rozwoju cywilizacyjnego i naturalnych praw przyrody niebędące pożarem ani klęską żywiołową, stanowiące zagrożenie dla życia, zdrowia, mienia lub środowiska, któremu zapobieżenie lub którego usunięcie skutków nie wymaga zastosowania nadzwyczajnych środków*" [8]. Zagrożenia miejscowe, ze względu na zakres strat, jakie mogą powodować, dzieli się na pięć grup: małe, lokalne, średnie, duże, oraz gigantyczne [10].

Małe (MZ/M) – zdarzenia o ograniczonym zakresie działań jednostek, prowadzone bez użycia sprzętu specjalnego, z wyjątkiem urządzeń wykrywawczo-pomiarowych, które nie wykazały występowania zagrożenia podczas wykonywania pomiarów.

Lokalne (MZ/L) – nagłe uszkodzenia urządzeń, maszyn, pojazdów, obiektów, itp., które powodują zagrożenie dla życia, zdrowia, mienia lub skażenie środowiska, wymagające interwencji podmiotów KSRG, w których:

a) wystąpiła nie więcej niż 1 ofiara śmiertelna,

b) lub wystąpiły nie więcej niż 3 osoby, które zostały zabrane przez ZRM z miejsca zdarzenia lub przekazane jednostkom ochrony zdrowia,

c) lub brały udział nie więcej niż 4 zastępy.

Średnie (MZ/Ś) – nagłe uszkodzenia urządzeń, maszyn, pojazdów, obiektów, itp., które powodują zagrożenie dla życia, zdrowia, mienia lub skażenie środowiska, wymagające interwencji podmiotów KSRG, w których:

a) wystąpiło od 2 do 3 ofiar śmiertelnych,
b) lub wystąpiło od 4 do 10 osób, które zostały zabrane przez ZRM z miejsca zdarzenia lub przekazane jednostkom ochrony zdrowia,
c) lub brało udział od 5 do 12 zastępów,
d) lub brała udział jedna grupa specjalistyczna.

Duże (MZ/D) - nagłe, nieprzewidziane zdarzenie, podczas którego wystąpiło zbiorowe zagrożenie dla życia, zdrowia, mienia lub środowiska naturalnego, wymagające interwencji podmiotów KSRG mniejszych od batalionu, a przekraczające parametry MZ/Ś.

Gigantyczne lub klęska żywiołowa (MZ/GlK) - nagłe, nieprzewidziane zdarzenie, podczas którego wystąpiło zbiorowe zagrożenie dla życia, zdrowia, mienia lub środowiska naturalnego, wymagające interwencji podmiotów KSRG w sile co najmniej batalionu.

W powiecie częstochowskim wystąpiło ogółem 3052 miejscowych zagrożeń. W przeważającej ilości dotyczyły one zdarzeń lokalnych, z kolei w badanym okresie nie wystąpiło żadne zdarzenie o randze klęski żywiołowej. Szczegółowe dane odnoście wielkości miejscowych zagrożeń prezentuje tabela 6.

Tab. 6. Miejscowe zagrożenia w powiecie częstochowskim w 2015 roku.

Miejscowe zagrożenie	Liczba zdarzeń
Małe	506
Lokalne	2464
Średnie	77
Duże	5
Gigantyczne	0
Łącznie	**3 052**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [13].

Zdarzenia te najczęściej występowały w [13]:

- obiektach użyteczności publicznej – 165 zdarzeń;
- obiektach mieszkalnych – 741 zdarzeń;
- obiektach publicznych – 45 zdarzeń;
- obiektach magazynowych – 6 zdarzeń;
- środkach transportu – 751 zdarzeń;
- uprawach i rolnictwie – 35 zdarzeń;
- innych obiektach – 1308 zdarzeń.

Alarmy fałszywe w powiecie częstochowskim w 2015 roku

Interwencje jednostek ratunkowo-gaśniczych KM PSP w Częstochowie dotyczył także alarmów fałszywych. Ich ogólna liczba wynosiła 426, z czego ponad połowa (55%) wynikała z przezorności i ostrożności mieszkańców, a jedynie 5% podyktowana była niefrasobliwym zachowaniem lokalnej społeczności. Rozkład alarmów fałszywych w powiecie częstochowskim prezentuje tabela 8.

Tab. 8. Alarmy fałszywe w powiecie częstochowskim w 2015 roku

Alarmy fałszywe	**Liczba zdarzeń**
Złośliwe	21
W dobrej wierze	238
Z instalacji wykrywania	167
Łącznie	**526**

Źródło: opracowanie własne na podstawie [13].

Podsumowanie

Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy funkcjonuje w Polsce jako jeden z trzech elementów ratownictwa, obok Państwowego Ratownictwa Medycznego (PRM) oraz Systemu Powiadamiania Ratunkowego (SPR). Działając w trybie permanentnej gotowości do podejmowania działań ratowniczych, służy obywatelom w zakresie ich ochrony i niesienia pomocy w warunkach zagrożenia. Obecny stan jego potencjału organizacyjnego oraz sił i środków będących w dyspozycji ratowników to efekt ponad dwudziestu lat jego funkcjonowania, rozwoju, a także dostosowywania się do wymagań stanianych przez pojawiające się zagrożenia. Postęp cywilizacyjny oraz zmiany klimatyczne powodują eskalację różnego rodzaju niebezpieczeństw wewnętrznych państwa. Sytuacja taka wymuszała i nadal wymusza potrzebę stałego doskonalenia Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego, w tym także systemów: wykrywania, alarmowania i ostrzegania oraz koordynacji działań ratowniczych.

Na podstawie danych empirycznych w zakresie liczby zagrożeń występujących na omawianym terenie oszacowano, że w 2015 roku jednostki ochrony przeciwpożarowej z obszaru chronionego KM PSP w Częstochowie podejmowały działania ratowniczo-gaśnicze średnio co 1 godzinę i 25 minut. Stąd wynika, że pożary powstawały średnio co 3 godziny i 16 minut, natomiast do miejscowych zagrożeń dochodziło średnio co 2 godziny i 52 minuty.

Literatura

[1] *Analiza potencjału ratowniczego Ochotniczych Straży Pożarnych włączonych do Krajowego Systemu Ratowniczo-Gaśniczego*, KG PSP, Warszawa 2011.
[2] Ferenc A., *Zintegrowany system ratowniczy w Polsce,* Promotor, Warszawa 2006.
[3] Kamiński A., *Sytuacje pożarowe, siły i środki niezbędne w działaniach taktycznych*, SGSP, Warszawa 1998
[4] Krynojewski F., Mazur S., Mikrut G., Tchorzewski P., *Zarządzanie kryzysowe, obrona cywilna kraju, ochrona informacji niejawnych*, AWF, Katowice 2003.
[5] Radkowski R., *Krajowy System Ratowniczo-Gaśniczy jako element organizacji ratownictwa i ochrony ludności w Polsce* [w:] Zeszyty Naukowe Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. Witelona w Legnicy, nr 14(1)/2015.
[6] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 18 lutego 2011 r. w sprawie szczegółowej organizacji krajowego systemu ratowniczo-gaśniczego.
[7] Sobolewski G., Majchrzak D., *Zarządzanie kryzysowe w systemie bezpieczeństwa narodowego*, AON, Warszawa 2011
[8] Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o ochronie przeciwpożarowej (Dz. U. z 2009 r. Nr 178, poz. 1380 oraz z 2010 r. Nr 57, poz. 353).
[9] Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o Państwowej Straży Pożarnej (Dz. U. z 2009 r. Nr 12, poz. 68 ze zmianami).
[10] *Zasady ewidencjonowania zdarzeń w systemie wspomagania decyzji Państwowej Straży Pożarnej*, KG PSP, Warszawa 2014.
[11] http://czestochowa998.pl/jrg-w-czestochowie (data dostępu: 12.05. 2016).
[12] http://www.straz.czestochowa.pl (data dostępu: 14.05.2016)
[13] http://www.straz.gov.pl/ (data dostępu: 15.05.2016).

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 333–349

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.27

Jerzy Pisarek
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: jerzy.pisarek@gmail.com

WIELOCZYNNIKOWA ANALIZA GAZOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ POWIETRZA

Streszczenie. W pracy podane zostały algorytmy analizy danych pomiarowych obarczonych wysokim poziomem szumu informacyjnego. Wynik pomiaru traktowany jest nie jako liczba, ale jako funkcja, niekiedy funkcja wielu zmiennych Proces obróbki danych pomiarowych jest de facto procesem poszukiwania aproksymanty tej funkcji. Stabilność procesu obliczeniowego i możliwość wykorzystywania informacji a'priori zostały uzyskane dzięki zastosowaniu procedur regularyzacyjnych według pomysłu Tichonowa. W przeciwieństwie jednak do klasycznych prac z obszaru teorii regularyzacji, autor nie stosuje jednego parametru regularyzacyjnego, ale zbiór parametrów zależny od ilości niezależnych baz danych wykorzystywanych w obliczeniach. Przy konsolidacji danych pochodzących ze źródeł o różnej wiarygodności wykorzystane zostały narzędzia teorii zbiorów rozmytych.
Zaproponowana w artykule technika obliczeniowa może być wykorzystana do analizy zanieczyszczeń atmosfery w sytuacji, gdy klasyczne techniki pomiarowe, bazujące na założeniu, że w powietrzu znajduje się tylko jedna substancja toksyczna, okazują się bezużyteczne lub mało wiarygodne. Jako podstawowe źródło danych do określenia stężeń różnych substancji występujących równocześnie w tej samej próbce analizowanego powietrza autor proponuje zastosowanie typowych metod spektrometrii widma elektromagnetycznego, spektrometrii masowej oraz spektroskopii adsorbcyjnej. Metody te zostały skrótowo opisane w artykule. Omówiono również wybrane techniki elektrochemiczne, które, ze względu na niską selektywność, nie powinny być stosowane samodzielnie, ale dostarczają danych poprawiających dokładność i selektywność wymienionych wyżej metod spektroskopowych. W podanym opisie zwrócono szczególną uwagę na funkcyjny charakter odpowiedzi układu pomiarowego na występowanie określonego stężenia określonej substancji.
Słowa kluczowe: pomiar skażeń atmosfery, skażenia wieloczynnikowe, regularyzacja, metoda Tichonowa, spektroskopia, analiza widm, separacja widm, wykorzystanie wiedzy a'priori.

THE MULTIFACTORIAL ANALYSIS OF GASEOUS POLLUTIONS OF THE AIR

Summary. Algorithms of analysis of the measuring data burdened with the high level of the information noise were given in the work. The measuring result is treated not as the number, but as the function, sometimes the function of many variable. The handling process of the of measuring data de facto is a serching of approxmate of this function.. The stability of the computational process and the possibility of using of the information given a'priori became obtained through the use of regularization procedures according to the Tikhonov idea. Contrarily however to classical works from the area of the of the regularizationtheory author does apply not one parameter of regularization, but the set of parameters quantity-dependent of independent databases used in calculations.For consolidation of data coming from sources with the different reliability the tools of fuzzy set theories. were used.

The computing technique proposed in the article can by used to the analysis of pollutions of the atmosphere in the situation, when classical measuring techniques basing on the assumption that only one toxic substance is found in the air - they turn out useless or turn out very little reliable. As the basic data source for describing of concentrations of different substances appearing simultaneously in the same air sample the author proposes the use of typical methods of the spectrometry of the electromagnetic spectrum, the mass spectrometry and the surface adsorbtion spectroscopy. These methods became epitomically described in the article.

One discussed also chosen electrochemical techniques which due to the low selectivity should not be applied independently, but provide data improving the accuracy and the selectivity of spectroscopic methods. In given description one paid particular attention on the functional character of the answer of the measuring-system on the occurrence of the determined concentration of the determined substance.

Keywords: measurement of atmospheric pollutions, multifactorial contaminations, regularization methods, Tikhonov idea, spectroscopy, spectra separation, spectra analysis, a'priori knowledge use.

Wstęp

Wśród gazowych zanieczyszczeń powietrza mogą znajdować się substancje bardzo niebezpieczne. Mogą one pojawić się jako uboczny produkt działalności gospodarczej lub być wprowadzone w sposób sztuczny w wyniku ataku chemicznego. Szczególnym rodzajem zanieczyszczeń są chmury toksyn uwolnione w wyniku awarii instalacji przemysłowych lub ataku terrorystycznego. Ich szybkie wykrycie i zdiagnozowanie jest podstawą podjęcia skutecznej akcji ratunkowej i działań prewencyjnych. Osiągnąć to można jedynie poprzez zastosowanie automatycznych systemów wykrywania i oznaczania stężeń substancji niebezpiecznych. Niestety, istniejące narzędzia pomiarowe są mało selektywne,

co z jednej strony prowadzić może do niewykrycia substancji wysoce niebezpiecznej, a z drugiej strony do generowania fałszywych alarmów. Sytuację komplikuje dodatkowo możliwość równoczesnego występowania wielu substancji w podobny sposób oddziaływujących na określony typ detektora.

Fizykochemiczne detektory zanieczyszczeń gazowych

Czujnikami fizykochemicznymi nazywamy urządzenia do wykrywania substancji chemicznych poprzez pomiar ich własności fizycznych, takich jak: masa cząsteczkowa, spektrum absobcji promieniowania elektromagnetycznego, widma fluorescencji i fosforescencji, energia wiązania adsobcyjnego na powierzchni ciał stałych, zdolność do dyfuzji w ciałach stałych i cieczach, własności elektrostatyczne i magnetyczne, potencjał jonizacyjny, temperatury przemian fazowych. Do podstawowych zalet czujników fizykochemicznych należą:

- możliwość pomiaru w czasie rzeczywistym,
- możliwość pełnej automatyzacji pomiaru,
- małe gabaryty,
- stosunkowo niski koszt i wysoka niezawodność.

Podstawową ich wadą jest pośredni charakter pomiaru, generujący możliwość popełnienia błędu grubego (pomylenia substancji) spowodowaną tym, że wiele związków chemicznych może posiadać tę samą cechę fizyczną (np. tę samą masę cząsteczkową). Prawdopodobieństwo popełnienia błędu można w znacznym stopniu zredukować poprzez równoczesny pomiar wielu cech fizycznych. Problem pojawia się wtedy, gdy mamy do czynienia z mieszaniną różnych związków. Ich rozpoznanie jest nadal możliwe, ale wymaga użycia dość zaawansowanych metod matematycznej analizy danych eksperymentalnych.

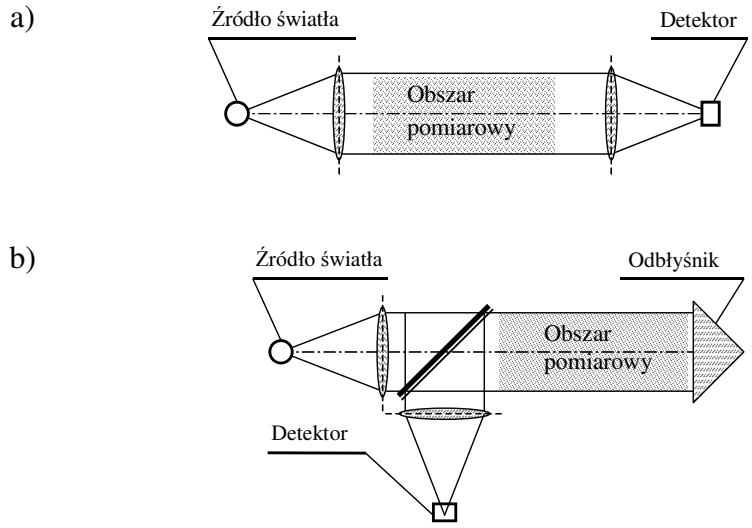
Spektroskopia absorbcyjna

Dla każdego gazu jest przypisana funkcja absorbcji promieniowania elektromagnetycznego $A(\lambda)$. Ilość energii fali o określonej długości pochłanianej przez określony gaz jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalna do jego ciśnienia cząstkowego (parcjalnego) „S" w analizowanej mieszaninie gazowej. Stosunek ilości energii fali o długości λ pochłanianej na odcinku 1m do tego ciśnienia nazywamy przekrojem na absorbcję i oznaczamy jako $\mu(\lambda)$. Dla wielu gazów funkcja ta posiada wyraźne lokalne maksima, zwane liniami absorbcji. Pozwalają one niejednokrotnie na szybką ich identyfikację [3]. Jednak linie absorbcji rożnych substancji mogą się częściowo pokrywać. Mogą być również silnie rozmyte (nieostre). Dlatego, w przypadku analizy mieszaniny, określanie stężeń gazów niebezpiecznych na podstawie jednej tylko linii jest ryzykowne, a w wielu przypadkach niewykonalne. Im więcej charakterystycznych obszarów

widma jest branych pod uwagę, tym wynik pomiaru staje się bardziej wiarygodny. Spektrometry do pomiaru absorbcji opisano szczegółowo w monografii Detröder'a [3] oraz podręczniku [18]. Można je zgrubnie podzielić na układy zbierające pełne widmo absorbcji w określonym paśmie oraz układy wysokoselektywne przypisane określonej linii widmowej. W pierwszym przypadku stosowane mogą być:

- układy z rozciągłym (szerokopasmowym) źródłem światła i selektywnym detektorem liniowym, matrycowym, przestrajalnym lub fourierowskim,
- układy z wąskopasmowym, przestrajalnym źródłem światła i szerokopasmowym detektorem.

W przypadku drugim stosowane są wąskopasmowe źródła dedykowane określonej długości fali połączone z selektywnym detektorem. W każdym z wymienionych przypadków obowiązuje ten sam schemat pomiaru. Pokazany na rysunku 1.



Rys.1. Typowe konfiguracje układów terenowych metodami spektroskopii absorbcyjnej

Ponieważ ilość absorbowanej energii jest proporcjonalna do drogi optycznej, to odległość pomiędzy nadajnikiem i odbiornikiem powinna być jak największa i jest ograniczona przede wszystkim spójnością przestrzenną źródła promieniowania. Synchronizacja nadajnika i odbiornika promieniowania jest w praktyce dość kłopotliwa. Dlatego często stosowanym rozwiązaniem jest użycie odbłyśnika w postaci pryzmatu dachowego lub równoważnego mu układu luster (rys.1b). W detektorach do pomiarów prowadzonych z dużych odległości stosowane są teleskopy z lustrem parabolicznym (najczęściej

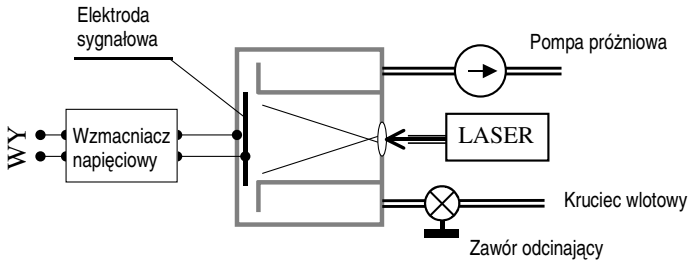
w układzie Cassegraina) lub wysoko-selektywne kwantowe wzmacniacze optyczne. Największą rozdzielczość (ponad 10 tys. linii widmowych) mają detektory fourierowskie [1], jednak ich stosowanie w praktyce jest dość kłopotliwe ze względu na występowanie ruchomych elementów i konieczność zapewnienia bardzo dobrej izolacji wibracyjnej. Typowa rozdzielczość detektorów z separatorem siatkowym i fotolinijką wynosi 128 linii. Najwyższą rozdzielczość mają holograficzne separatory matrycowe z programowalnymi matrycami bezpośredniego dostępu. Teoretycznie, przy zastosowaniu dostępnych handlowo matryc, mogą one wykrywać ok. 26 tysięcy linii. W praktyce rozdzielczość najlepszych detektorów holograficznych jest o co najmniej jeden rząd wielkości niższa. Położenia poszczególnych linii widma i ich szerokość mogą być ustawiane w analizowanym obszarze widma dowolnie. Detektory holograficzne mogą być również zaprojektowane tak, by poszczególne piksele matrycy reagowały nie na pojedyncze linie widmowe, ale również na dowolnie ustawioną ich konfigurację. W praktyce można zaprojektować hologram pozwalający na separację widm ok. 200 różnych substancji. Wadą separatorów holograficznych jest konieczność pracy z silnymi źródłami światła o bardzo wysokiej spójności przestrzennej.

Jako wąskopasmowe i przestrajalne źródła światła stosowane są dzisiaj przestrajalne diody laserowe, wysokociśnieniowe przestrajalne lasery molekularne (przede wszystkim laser CO_2, oraz układy z kryształem nieliniowym oparte na laserach na ciele stałym, przede wszystkim na laserze Nd-YAG. Funkcje kryształu nieliniowego pełni zazwyczaj niobian litu lub teluro-fosforek potasu (KTP). Stosowane dawniej lasery barwnikowe są wypierane przez znacznie wygodniejsze w użyciu lasery polimerowe. Wymienione wyżej zestawy laserowe pozwalają na pokrycie widma promieniowaniania od dalekiej podczerwieni (10,6 μm) do dalekiego ultrafioletu (0,261 μm).

Szczególnym rodzajem źródeł światła, znajdującym coraz to większe zastosowanie w spektroskopii, są tzw. chip-lasery [4]. Są to układy półprzewodnikowe zawierające matrycę sterowanych elektronicznie laserów półprzewodnikowych z rozproszonym sprzężeniem zwrotnym. Pracują one w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni i pozwalają na osiągnięcie stabilizacji chromatycznej na poziomie 10^{-4} μm. Sterowanie elektroniczne pozwala na odpalanie kolejnych segmentów o dokładnie znanej długości emitowanej fali, a niewielki rozmiar chipa i jego stosunkowo niski (przy masowej produkcji) koszt pozwalają na szerokie stosowanie zarówno w urządzeniach stacjonarnych, jak i w urządzeniach przenośnych, np. instalowanych na dronach. W Polsce do produkcji chip-laserów jest przygotowany Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie.

Spektroskopia adsorbcyjna

Istnieją substancje gazowe, których cząsteczki posiadają ściśle określoną energię wiązania adsorbcyjnego z podłożem stałym. Przykładem może być molekuła tlenku azotu, która po zaadsorbowaniu na powierzchni określonego półprzewodnika, metalu lub cienkiej warstwy tlenkowej (pasywacyjnej) wytworzonej na tym metalu może być uwolniona poprzez dostarczenie promieniowania o ściśle określone energii kwantu. Schemat układu pomiarowego, wykorzystującego to zjawisko pokazano na rysunku 2.

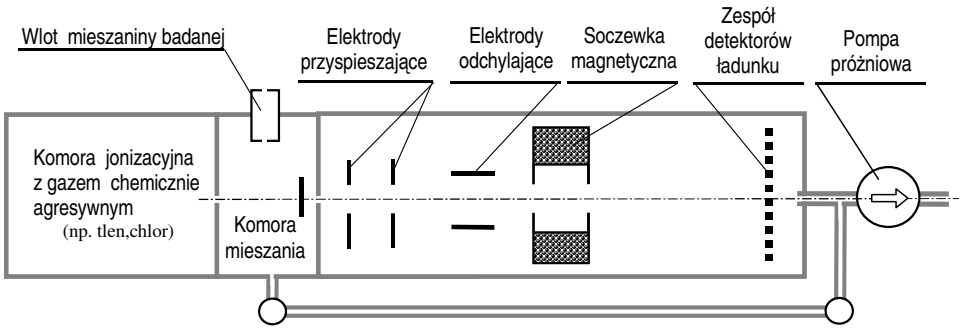


Rys. 2. Schemat spektrometru adsorbcyjnego (projekt autora)

Przyrząd pomiarowy składa się z kanału przepływowego, zespołu zaworów i pomp, elektrody niklowej i przestrajalnego lasera impulsowego. Przy przepływie pod ciśnieniem atmosferycznym molekuły różnych substancji są adsorbowane na powierzchni elektrody. Po obniżeniu ciśnienia (do poziomu kilku Tr) powstaje stan nierównowagowy. Zaadsorbowane molekuły mogą się jednak uwolnić dopiero wtedy, gdy dostarczona zostaje odpowiednia porcja energii w postaci promieniowania laserowego. Każdej długości fali odpowiada inna energia wiązania molekuły. Impulsowe uwolnienie molekuł może być wykryte poprzez rejestrację impulsu napięciowego na elektrodzie lub poprzez bardziej wiarygodny, ale znacznie trudniejszy w praktycznej realizacji pomiar parametrów optycznych warstwy przyściennej. Mamy zatem długość fali laserowej przypisaną rodzajowi molekuły. Przy elektrycznej rejestracji zmian stanu warstwy wierzchniej stężeniu określonej substancji w mieszaninie przypisana jest wartość wygenerowanego napięcia. Układ jest mało wrażliwy na moc impulsu laserowego.

Metoda adsobcyjna jest znacznie mniej czuła i mniej selektywna od spektroskopii absorcyjnej, ale dzięki wykorzystaniu innego zjawiska fizycznego może służyć do rozróżniania substancji dających w określonym obszarze promieniowania elektromagnetycznego bardzo podobne widma absorbcji.

Spektroskopia masowa



Rys. 3. Schemat ideowy przenośnego spektrometru masowego

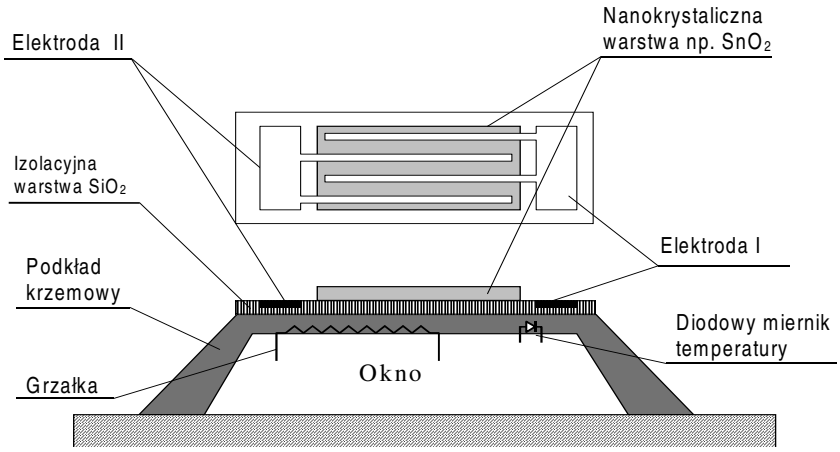
Spektroskopia masowa polega na pomiarze ciężaru cząsteczkowego. Wielkością bezpośrednio mierzoną jest odchylenie w polu elektrycznym toru ruchu cząstki badanej, do której przyłączony jest aktywny jon [11]. W przypadku badania zanieczyszczeń powietrza problem polega na tym, że obok substancji, którą mamy wykrywać, dostaje się do komory mieszalnikowej jeszcze mieszanina innych gazów, których stężenie jest zazwyczaj znacznie większe od stężenia substancji oznaczanej, i które zakłócają, a w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwiają, pomiar.

Spektroskopia fluorescencyjna i fosforyscencyjna

Pomiar może być prowadzony zarówno w komorach zamkniętych, jak i na otwartej przestrzeni. Źródłem światła jest zazwyczaj laser impulsowy, np. laser Nd-YAG z kryształem KTP pracujący na trzeciej lub czwartej harmonicznej fali 1.06 μm. Promieniowanie krótkofalowe pompuje molekułę oznaczaną, która następnie świeci swoim własny widmem. Identyfikacja tego widma jest w wielu przypadkach równoznaczna z identyfikacją molekuły. Różnica pomiędzy fluorescencją a fosforescencją polega jedynie na czasie trwania emisji. W przypadku fluorescencji sygnał pomiarowy jest generowany w trakcie trwania impulsu pompującego i jest stosunkowo silny. Silny sygnał jest szczególnie przydatny w pomiarach terenowych, gdy trzeba go wykryć na tle zakłóceń.

Czujniki elektrochemiczne

Czujniki elektrochemiczne [2] są najmniej selektywnym i równocześnie najczęściej używanym detektorem gazowych substancji niebezpiecznych. Ich popularność wynika przede wszystkim z prostoty obsługi i bardzo intensywnej kampanii reklamowej prowadzonej przez producentów i dystrybutorów.



Rys. 4. Przykładowa konstrukcja czujnika cienkowarstwowego wg [7]

Możemy je zgrubnie podzielić na czujniki dyfuzyjne i adsorbcyjne. Z czujników dyfuzyjnych w pomiarach automatycznych wykorzystywane są jedynie czujniki cienkowarstwowe (rys. 4), w których przypowierzchniowa dyfuzja określonej substancji powoduje zmianę oporności roztworu stałego [5–7, 12–15]. Detektory z grupy drugiej wykorzystują szczególne własności warstwy wierzchniej elementu półprzewodnikowego, związane z zaadsorbowaniem na jego powierzchni określonych gazów [9–10, 12–14]. Wykorzystywane są w nich zjawiska:

- zmiany pojemności złącza diody wywołane przez pojemności pasożytnicze indukowane warstwą przyścienną zawierającą zaadsorbowaną substancję,
- zmiany oporności kanału w tranzystora polowego wywołane polem elektrycznym generowanym przez zaadsorbowaną substancję.

W przypadku złącza diodowego [8] określonym substancjom przyporządkowane są częstotliwości graniczne, przy których dioda zaczyna przewodzić w kierunku zaporowym, a ich stężeniom przyporządkowana jest wartość prądu zaporowego diody. Układy tranzystorowe działają w sposób mniej selektywny, reagując w na każdą substancję polarną. Dlatego warstwy wierzchnie czujników tranzystorowych wyposażone są w sita molekularne, przepuszczające molekuły o określonych rozmiarach lub określonej budowie.

Zarówno układy diodowe, jak i układy tranzystorowe charakteryzują się niską selektywnością i reagują równocześnie na bardzo wiele substancji o różnych własnościach chemicznych. Ich zaletą jest natomiast łatwość montażu w miejscach trudnodostępnych. Dlatego wykorzystywane są głównie jako elementy alarmowego systemu wczesnego ostrzegania, informującego o nieprawi-

dłowościach pracy urządzeń mogących generować określony rodzaj niebezpiecznych substancji lub przeciekach zbiorników, rurociągów i zaworów.

Analiza danych pomiarowych

Z przedstawionego przeglądu najczęściej stosowanych metod detekcji skażeń wieloczynnikowych wynika, że podstawowym źródłem informacji w monitoringu ciągłym są dane uzyskane metodami spektroskopii absorbcyjnej i fluorescencyjnej. Selektywność informacji dostarczanych przez czujniki elektrochemiczne jest znacznie mniejsza. Tym niemniej są one instalowane ze względu na obowiązującą w inżynierii bezpieczeństwa zasadę dublowania systemów alarmowych. Opisane wyżej czujniki elektrochemiczne mogą być wspomagane przez układy pomiarowe, których działanie oparte jest o inne zjawiska fizyczne, np.:

- zmiany przenikalności elektrycznej i magnetycznej ośrodka gazowego,
- zmiany współczynnika załamania światła,
- zmiany przewodności cieplnej,
- zmiany potencjału jonizacyjnego.

spowodowane występowaniem w powietrzu określonej substancji toksycznej. Pomiary okresowe mogą być prowadzone metodami spektroskopii masowej i spektroskopii adsobcyjnej. Dodatkowym źródłem informacji mogą być również metody pomiarowe oparte na zjawisku Ramana, jednak ze względu na bardzo wysoki koszt aparatury ich szersze stosowanie w monitoringu ciągłym i w warunkach poligonowych jest mocno ograniczone.

Specyfika danych spektroskopowych

Z przedstawionej wyżej charakterystyki źródeł danych pomiarowych wynika, że w sytuacji, gdy mamy do czynienia z mieszaniną dużej ilości związków chemicznych, wśród których dominują związki o niskiej lub zerowej toksyczności, a równocześnie związki wysokotoksyczne mogą znajdować się w bardzo małych stężeniach najbardziej wiarygodne wydają się być metody spektroskopii absorbcyjnej i fluorescencyjnej. Dla każdego z potencjalnie możliwych do znalezienia gazów można przypisać ciągłą funkcję $\mu_n(\lambda)$, opisującą przekrój na absorbcję albo emisyjność fali o długości „λ” przez n-ty gaz. Funkcja ta może być uzyskana w warunkach laboratoryjnych i modyfikowana w zależności od panujących aktualnie warunków atmosferycznych. Widma spektralne można poddać dyskretyzacji, dzieląc je na przedziały o szerokości odpowiadającej rozdzielczości stosowanej aparatury pomiarowej.

Wiązka światła pochłaniana jest nie tylko przez cząsteczki gazu, ale również przez pyły i aerozole. Dlatego do zestawu charakterystyk spektralnych ab-

sorbcji przez poszczególne gazy należy dołączyć charakterystyki pochłaniania promieniowania przez pyły i aerozole występujące w określonych warunkach atmosferycznych.

Rozwiązaniem alternatywnym dla opisanego wyżej postępowania jest wyznaczenie rozkładów $d\mu_n(\lambda)/d\lambda$, które można otrzymać poprzez numeryczne różniczkowanie rozkładu $\mu_n(\lambda)$. Działanie takie jest uzasadnione tym, że rozpraszanie światła przez pyły i aerozole dla fal nieznacznie różniących się długością jest praktycznie takie samo. Pochodna funkcji stałej jest równa zero. Zatem, biorąc do dalszej analizy pochodne funkcji $\mu_n(\lambda)$ względem długości fali λ, w istotny sposób odcinamy się od głównego źródła zakłóceń pomiarowych.

Postawienie zadania

W pierwszym przybliżeniu przyjmujemy, że widma poszczególnych substancji zawartych w analizowanej mieszaninie gazowej różnią się na tyle, że można je traktować jako funkcje ortogonalne. Dzielimy dostępny obszar zmienności długości fal stosowanych w pomiarach (dostępne pasmo absorbcji) na podobszary o szerokości $2\cdot\Delta\lambda$. Dla każdego widma i dla każdego przedziału pasma absorbcji wyznaczamy współczynnik przekroju na absorbcję $a_{m,n}$

$$a_{m,n} = \int_{\lambda_m-\Delta\lambda}^{\lambda_m+\Delta\lambda} L\cdot\mu(\lambda)\ d\lambda \tag{1}$$

gdzie

m– Numer przedziału pasma absorbcji.
n– Numer oznaczanego związku.
L– Droga optyczna promienia świetlnego w analizowanej mieszaninie gazowej.

W przypadku, gdy nie znamy charakterystyki absorbcyjnej zawieszonych w atmosferze pyłów i aerozoli przyjmujemy, że można ją aproksymować funkcją wolnozmienną o niewielkiej liczbie parametrów, np. wielomianem:

$$z(\lambda) = z_0 + z_1\lambda + z_2\lambda^2 + \ldots \tag{2}$$

gdzie

Z_k – Nieznane współczynniki, które będą później wyznaczane na podstawie danych eksperymentalnych.

Dla każdego przedziału $\Delta\lambda$ odpowiadającego n-tej długości fali możemy i dla każdego wykonanego w tym przedziale pomiaru możemy napisać równanie

$$\sum_{n=1}^{N} a_{m,n} S_n + \sum_{k=0}^{K} z_k \lambda_n^k = W_{m,i} \tag{3}$$

gdzie

S_n – Poszukiwane stężenie n-tej substancji w powietrzu.

$W_{m,i}$ – Wynik i-tego pomiaru absorbcji w m-tym przedziale długości fali świetlnej.

Ilość równań postaci 3 jest równa (m·i). Zawierają one (m+k) niewiadomych. Ilość równań nie jest równa ilości niewiadomych. Zazwyczaj jest ich znacznie więcej. Ponadto trzeba pamiętać, że wszystkie występujące w tych równaniach dane empiryczne mają wartość przybliżoną. Dlatego otrzymany układ równań postaci (3) należy rozwiązać w sposób przybliżony. W tym celu budujemy funkcjonał:

$$F_a = \sum_i \sum_{m=1}^{M} \left(\sum_{n=1}^{N} a_{m,n} S_n + \sum_{k=0}^{K} z_k \lambda_n^k - W_{m,i} \right)^2 \tag{4}$$

Różniczkując ten funkcjonał względem niewiadomych stężeń S_n oraz względem parametrów funkcji tła z_k, otrzymujemy oznaczony układ równań:

$$\frac{\partial F_a}{\partial S_n} = 0 \qquad \frac{\partial F_a}{\partial z_k} = 0 \tag{5}$$

Wyznaczania funkcji tła można uniknąć, posługując się rozkładami $d\mu_n(\lambda)/d\lambda$. Wtedy zamiast współczynników przekroju na absorbcję $a_{m,n}$ użyć trzeba współczynników absorbcji różnicowej $D_{m,n}$ zdefiniowanych jako:

$$D_{m,n} \overset{df}{=} L \cdot \left(\mu(\lambda_m + \Delta\lambda) - \mu(\lambda_m - \Delta\lambda) \right) \approx 2\Delta\lambda \cdot \frac{d\mu(\lambda = \lambda_m)}{d\lambda} \tag{6}$$

gdzie

$d\mu_n(\lambda=\lambda_m)/d\lambda$ - Pochodna funkcji $d\mu_n(\lambda)/d\lambda$ w punkcie $\lambda=\lambda_m$

$d\mu_n(\lambda)/d\lambda$ - Pochodna zależności przekroju na absorbcję n-tej substancji względem długości fali.

Zamiast funkcjonału F_a otrzymamy teraz funkcjonał:

$$F_D = \sum_i \sum_{m=1}^{M} \left(\sum_{n=1}^{N} a_{m,n} S_n + \sum_{k=0}^{K} z_k \lambda_n^k - W_i(\lambda_m + \Delta\lambda) - W_i(\lambda_m + \Delta\lambda) \right)^2 \quad (7)$$

gdzie

S_n – Poszukiwane stężenie n-tej substancji w powietrzu.

W_i – Wynik i-tego pomiaru absorbcji.

Poszukiwane stężenia zanieczyszczeń gazowych atmosfery uzyskamy, rozwiązując układ równań liniowych:

$$\frac{\partial F_D}{\partial S_n} = 0 \quad (8)$$

Układy równań 5 i 8 wprawdzie zawsze posiadają rozwiązania, ale rozwiązania te mogą nie być stabilne, tzn. niewielka zmiana parametrów wejściowych może prowadzić do dużych zmian wyników obliczeń. Ponadto z rozwiązań należy wykluczyć ujemne wartości stężeń gazów zanieczyszczających atmosferę oraz te wyniki, które mogą być rezultatem błędów pomiarowych i w rażący sposób odbiegają od wyników oczekiwanych. Zadania te można wykonać, stosując pomysł zaproponowany przez Tichonowa, a rozwinięty w WAT [14].

Regularyzacja i łączenie baz danych

Pomysł Tichonowa [14–16] polega na dołączeniu do potencjału F dodatkowego członu, proporcjonalnego do miary, określonej na zbiorze poszukiwanych rozwiązań.

$$T = F + \varepsilon \cdot \|S\| \quad (8)$$

gdzie

T – Potencjał Tichonowa.

ε – Parametr regularyzacyjny Tichonowa.

Autor tej pracy proponuje wprowadzenie co najmniej dwóch parametrów regularyzacyjnych, z których pierwszy pełniłby funkcję stabilizatora rozwiązań, drugi służyłby do wykorzystywania posiadanych a'priori informacji o tych rozwiązaniach. Potencjał Tichonowa przyjmowałby wtedy postać:

$$T_a = F + \varepsilon_{1a} \left(\sum_{n=1}^{N} \cdot S^2 + \sum_{k=1}^{K} \cdot z_k{}^2 \right) + \varepsilon_{2a} \sum \alpha_n (S_n - S_n^*)^2 \quad (9)$$

$$T_D = F + \varepsilon_{1D}\left(\sum_{n=1}^{N} \cdot S^2\right) + \varepsilon_{2D}\sum \alpha_n (S_n - S_n^*)^2$$

gdzie

T_a ,T_D – Potencjały Tichonowa odpowiadające pomiarom
$\varepsilon_{1,a}$, $\varepsilon_{2,a}$, $\varepsilon_{1,D}$, $\varepsilon_{2,D}$ bezpośrednim i różnicowym.
– Parametry regularyzacyjne Tichonowa $0 < \varepsilon << 1$.
α_n , – Wiarygodności danych wprowadzanych a'priori.
S^*_n – Wyniki wprowadzane a'priori, np. na podstawie wcześniejszych pomiarów, danych statystycznych, opisów teoretycznych itp.

Potencjały opisane równaniami 9 można rozbudowywać wprowadzając dodatkowe parametry ε, i przypisując im wartości wynikające z racjonalnych ograniczeń nałożonych na wyniki obliczeń. Poszukiwane wartości stężeń zanieczyszczeń gazowych uzyskamy, rozwiązując układ równań:

$$\frac{\partial T_a}{\partial S_n} = 0 \qquad \frac{\partial T_a}{\partial z_k} = 0 \tag{10}$$

Albo układ równań :

$$\frac{\partial T_D}{\partial S_n} = 0 \tag{11}$$

Konsolidację wyników uzyskanych z poprzez rozwiązania układów równań 10 i 11 można dokonać poprzez :

a) Obliczania wartości średniej lub średniej ważonej.
b) Podstawienie we wzorze na T_a wartości S_n wyliczonych z układu 11 za S^*_n.
c) Wprowadzenie we wzorze na T_a nowego członu postaci:

$$\varepsilon_{3a}\sum_{n=1}^{N} \alpha_{3,n}\left(S_n - S_{D,n}\right) \tag{12}$$

gdzie

$\alpha_{3,n}$– Wiarygodność wstawianego wyniku.
$S_{D,n}$ – Wartość S_n wyliczona z układu równań 11.
ε_{3a} – Kolejny parametr regularyzacyjny.

$$\beta_A \frac{\partial T_a}{\partial S_n} + \beta_D \frac{\partial T_D}{\partial S_n} = 0 \qquad \frac{\partial T_a}{\partial z_k} = 0 \tag{13}$$

gdzie

β_A ,β_D – Współczynniki opisujące wiarygodność cykli obliczeniowych.

W podobny sposób możemy konsolidować wyniki uzyskiwane różnymi technikami spektrometrycznymi. Potencjał Tichonowa całego systemu pomiarowego można zawsze wyrazić w postaci kombinacji liniowej potencjałów Tichonowa związanych z poszczególnymi technikami pomiarowymi i zastosować wzór 10, podstawiając tę kombinację w miejsce $T_{a.}$ Pewnym problemem jest natomiast wykorzystanie wyników pomiaru dokonywanego sprzętem o niskiej selektywności, np. czujnikiem elektrochemicznym. Musimy znać charakterystykę czujnika, która przedstawiona być powinna w postaci:

$$W_E = \sum_{n=1}^{N} w_n S_n \tag{14}$$

gdzie

W_E – Rejestrowana odpowiedź czujnika.
w_n – Wrażliwość czujnika na n-ty składnik mieszaniny gazowej.

Wtedy do wzoru 9 dołożyć możemy kolejny człon regularyzacyjny postaci

$$\varepsilon_E \sum_j \alpha_{E,j} \left(W_{Ej} - \sum_{n=1}^{N} w_{j,n} S_n \right)^2 \tag{15}$$

gdzie

ε_E – Kolejny parametr regularyzacyjny.
$\alpha_{E,j}$ – Wiarygodność j-tego czujnika elektrochemicznego.

W podobny sposób można uwzględnić wskazania pochodzące ze spektrometru masowego dołączając do wzoru 9 człon:

$$\varepsilon_M \sum_j \alpha_{M,j} \left(U_{Ej} - \sum_{n=1}^{N} v_{j,n} S_n \right)^2 \tag{16}$$

gdzie

ε_M – Kolejny parametr regularyzacyjny (związany ze spektrometrią masową).
$\alpha_{E,j}$ –
$U_{M,j}$ – Wiarygodność stosowanej aparatury.
$V_{j,n}$ – Napięcie na j-tej elektrodzie sygnałowej spektrometru masowego. Wrażliwość j-tej elekterody na n-tą substancję wprowadzoną do mieszaniny.

Wszystkie opisane wyżej czynności obliczeniowe zakładają liniowość charakterystyk stosowanych czujników niespektrometrycznych. Opracowana metodyka sprowadza każde zadanie pomiarowe do układu równań liniowych,

które trzeba rozwiązać w czasie rzeczywistym. Są to dosyć duże układy, liczące od kilkuset do nawet kilkudziesięciu tysięcy równań. Jednak dzięki temu, że procedury regularyzacyjne zapewniają ich dobre uwarunkowanie, można uzyskać rozwiązania na typowych dostępnym obecnie sprzęcie obliczeniowym. Stosunkowo wolna zmienność uzyskiwanych wyników w funkcji czasu sugeruje stosowanie iteracyjnych metod rozwiązywania, w których wyniki obliczeń z poprzedniego pomiaru byłyby zbiorem startowym do obliczeń prowadzonych na etapie bieżącym.

Narzędzia probabilistyczne i wiarygodnościowe

W podanych wyżej schematach obliczeniowych występują parametry regularyzacyjne i współczynniki wiarygodności, których dobór ma istotny wpływ na ostateczny wynik obliczeń i ich wiarygodność. Wyznaczenie optymalnych wartości tych współczynników wymaga zastosowania narzędzi probabilistycznych oraz narzędzi należących do matematycznej teorii wiarygodności.

Użycie tych narzędzi może okazać się również niezbędne, gdy nie zostanie spełnione założenie o ortogonalności rozkładów $\mu_n(\lambda)$. W tym przypadku, aby w skuteczny sposób zastosować opisaną wyżej liniową teorię należy najpierw wydzielić w widmach powtarzające się fragmenty, którym przypisane zostaną pewne obliczeniowe wartości S_n', a po wyznaczeniu tych wartości dokonać należy ponownej konsolidacji widm i wyznaczyć zbiór S_n na podstawie uzyskanych wartości S_n' oraz informacji lub założeń o charakterze probabilistycznym.

Bliższe omówienie zasygnalizowanego tu problemu znacznie wykracza poza ramy prezentowanego artykułu.

Wnioski

Przedstawione niżej wnioski zostały wyciągnięte wyłącznie na podstawie przeprowadzonych analiz teoretycznych. Dlatego należy traktować je jako hipotezy, wymagające sprawdzenia eksperymentalnego. Hipotezy stawiane przez autora są następujące:

1) W przypadku równoczesnego występowania w atmosferze wielu rodzajów zanieczyszczeń gazowych techniki spektrometryczne w połączeniu z opisaną w artykule metodyką obliczeniową, opartą na teorii regularyzacji, pozwalają na ilościowe określenie stężenia każdego z nich.
2) Metody regularyzacyjne pozwalają na łączenie baz danych i wyników pomiarowych uzyskiwanych różnymi technikam.

3) Niskoselektywne techniki pomiarowe mogą dostarczać danych poprawiających dokładność pomiarów spektrometrycznych i podnoszących ich wiarygodność.

Weryfikacja proponowanej metodyki pobierania i analizy danych eksperymentalnych może być częściowo prowadzona w oparciu o istniejące bazy danych pomiarowych, jednak dla pełnej jej oceny konieczne jest przeprowadzenie specjalnie zaprojektowanego eksperymentu, z wykorzystaniem wszystkich wymienionych w artykule technik pomiarowych. Przedstawiany artykuł jest zaproszeniem do podjęcia takiego programu badawczego, skierowanym przede wszystkim do projektantów i producentów aparatury pomiarowej, zwłaszcza aparatury przeznaczonej do prowadzenia pomiarów w warunkach poligonowych.

Literatura

[1] Bell R.J. – *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* – Academic Press, New York 1972
[2] Chachulski T. – *Czujniki chemiczne w monitoringu gazowych zanieczyszczeń powietrza* – Chemia i inżynieria chemiczna, T.5, Nr 4, str. 268–279, (1998)
[3] Detröder W. – *Spektroskopia laserowa* – PWN, Warszawa 1993
[4] Mroziewicz B., Bugajski M., Nakwaski W. – *Lasery półprzewodnikowe* – PWN, Warszawa 1985
[5] NASA Technical Memorandum N° 113125/1997 – *SiC- Based Gas Sensors* – sign. by: L-Y Chen, G.W.Hunter, P.Newudeck, D.Knight, C.C.Liu, Q.H.Wu , Doc.ID 19970034707, E-10891
[6] NASA Technical Memorandum N° 107444/1997 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications* –, sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, Chun-Chiun Liu,, Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou, Doc 19970026119
[7] NASA Technical Memorandum N°107442/1997 – *Development in High Temperature Gas Sensor Technology* – sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu.Chen, P.G.Neudeck, D.Knuht, Chun-Chiun liu, Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou nano
[8] NASA Technical Memorandum N° 107429/1998 – *Surface and interface Study of PdCr/SiC Schottky Diode Gas Sensor* Liang – sign. by: Yu Chen, G.W.Hunter, P.G.Neudeck, D.Knight
[9] NASA Technical Memorandum N° 208504/1889 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications II* – sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, Chun-Chiun Liu, Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou, D.Makel, M.Liu, W.A.Rauch

[10] NASA Technical Memorandum N° 208504/1998 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications II* – , sign. by: W.Hunter, L-Y Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, C-C Liu,, Quing-Hai Wu, H-J Zhou, D.Makel, M.Liu, W.A.Rauch
[11] NASA Technical Memorandum N° 208509/1998, Appendix E – *Chemical Ionization Mass Spectrometry* – sign. by: J.O.Ballenthin, T.M.Miller, A.A.Viggiano :
[12] NASA Technical Memorandum N° 208816/1998 – *Microfabricated Chemical sensors for Safety and Emission Control Applications* – sign. by: G.W.Hunter, P.G.Neudeck, L.-Y.Chen, D.Knight, C.C.Liu, Q.H.Wu :
[13] NASA Technical Memorandum -N°1998-208817 – *A Hazardous Gas Detection System for Aerospace and Commercial Applications* – sign. by: G.W.Hunter, P.G.Neudeck, L.-Y.Chen, D.B.Makel.C.C.Liu, Q.H.Wu, D.Knight
[14] NASA Technical Memorandum N° 209450/1999 – *Chemical Gas Sensors for Aeronautic and Space Applications III* – sign. by: G.W.Hunter, Liang-Yu Chen, P.H.Neudeck, D.Knight, Chun-Chiun Liu,, Quing-Hai Wu, Huan-Jun Zhou, D.Makel, M.Liu, W.A.Rauch, M.S.Sawayda, Z.Jin, J.Hammond, G.Hall,
[15] NASA Technical Memorandum –N° 209653/2000 – *SiC- Based Gas sensor development* – sign. by: G.W.Hunter, P.G.Neudeck, M.Gray, D.Androjna, L.-Y.Chen, R.W.Hofman, C.C.Liu, Q.H.Wu
[16] Kojdecki M. – *Metoda Tichonowa* – , Materiały II Seminarium Analizy obrazów prążkowych, Częstochowa 1993
[17] Pisarek J. – *Application of Tichonov regularization in image processing* - SPIE Vol.2342 Photomechanics (1994) p.60-6
[18] Pisarek J., Błaszczuk A.– *Pomiary zanieczyszczeń powietrza* – Wyd. Pol. Częstochowskiej - (na prawach rękopisu) - 2001, stron 175

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 351–358

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.28

Tomasz Prauzner
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: matompra@poczta.onet.pl

DETERMINISTYCZNE PROGRAMY SYMULACYJNE JAKO NARZĘDZIE PROJEKTOWANIA SYSTEMÓW TECHNICZNYCH

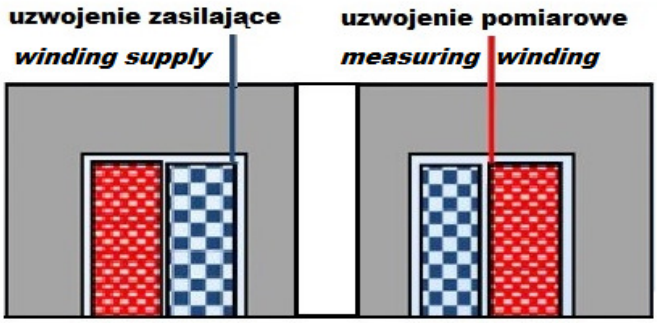
Streszczenie. W artykule przedstawione zostały przeglądowe informacje i efekty badań naukowych dotyczących opracowania modelu czujnika indukcyjnego w programie ANSYS Maxwell. Przedstawiono innowacyjny, szczegółowo odwzorowany model czujnika, opracowany metodą MES, który w przyszłości na etapie wstępnych prac projektowych może zastąpić model rzeczywisty. Ze względu na złożoność projektu ukazane zostaną jedynie wybrane efekty pracy dotyczące składowych czujnika którymi są: uzwojenie zasilające oraz pomiarowe. Poprawne opracowanie modelu odzwierciedlające szczegółowość projektu czujnika gwarantuje uzyskanie danych pomiarowych o małych błędach względnych mierzonych wielkości w pomiarach metrologicznych. Ponadto, zdaniem autora, zastosowanie deterministycznych programów symulacyjnych w kształceniu technicznym wyznacza również nowe możliwości efektywnego procesu dydaktycznego opartego na nowoczesnej technologii informatycznej zgodnej z aktualnymi wymaganiami i potrzebami rynku pracy. Dwuargumentowość wynikająca z problematyki zarówno typowo technicznej, jak i dydaktycznej jest wynikiem dbałości oraz troski związanej z praktycznym wdrożeniem innowacyjnych technik inżynierskich w świetle aktualnych potrzeb społecznych. Przedstawione wyniki badań opartych na modelowaniu MES są kontynuacją badań w zakresie oceny czułości czujnika indukcyjnego w pomiarach grubości warstw ochronnych metalu. Metoda MES wykorzystana została do weryfikacji badań laboratoryjnych prowadzonych w laboratorium metrologii Politechniki Częstochowskiej, natomiast obliczenia MES wykonano w Instytucie Techniki i Systemów Bezpieczeństwa AJD w Częstochowie.
Słowa kluczowe: MES, symulacja komputerowa, modelowanie.

DETERMINISTIC SIMULATION PROGRAMS AS A TOOL FOR DESIGNING TECHNICAL SYSTEMS

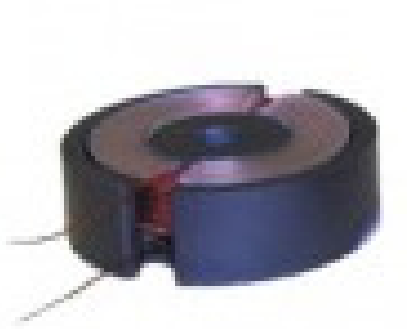
Abstract. The paper presents the review information and results of research on the development model of an inductive sensor in ANSYS Maxwell. It presents an innovative, detail mapped sensor model developed by FEM, which in the future on the stage of preliminary design work can replace the actual model. Due to the complexity of the project will be shown only selected results of work on the components of the sensor which, winding and power measurement. Proper development of a model reflecting the detailed design of the sensor guarantees measuring data with a relatively small error measured values in the measurement metrology. Moreover, according to the author's use of deterministic simulation programs in technical education also sets new possibilities for effective teaching process based on modern information technology consistent with current requirements and needs of the labor market. Binary resulting from problems typical of both technical and teaching is the result of care related to the practical implementation of innovative engineering techniques in light of current social needs.
The results of the research-based modeling FEM are a continuation of research in the evaluation of the sensitivity of an inductive sensor in measuring the thickness of the protective layer of metal. FEM method was used to verify laboratory tests conducted in the laboratory of metrology Technical University of Czestochowa but FEM calculations were performed at the Institute Technical and Safety Systems AJD Czestochowa.
Keywords: FEM, computer simulation, modeling.

Wstęp

Czujnik indukcyjny zbudowany został z dwóch uzwojeń nawiniętych na wspólnym rdzeniu ferromagnetycznym. (rys.1,2) Jedno uzwojenie jest zasilane sygnałem pomiarowym o zmiennej częstotliwości i określonej amplitudzie. Drugie uzwojenie pełni rolę pomiarową i służy do badania wielkości pola magnetycznego prądów wirowych indukowanych w badanej powierzchni, w celu określenia grubości warstwy ochronnej metalu na podstawie trzech próbek w postaci blachy stalowej pokrytych cynkiem i lakierem ochronnym.

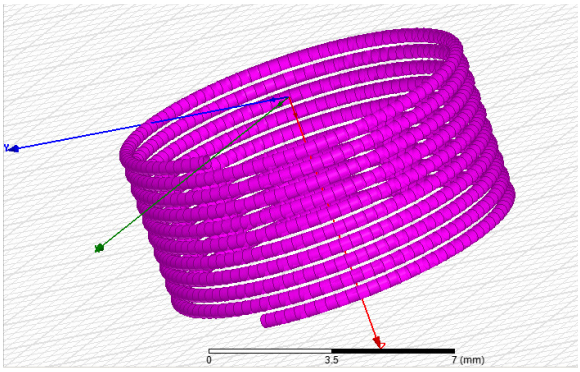


Rys.1. Widok poprzeczny badanego czujnika indukcyjnego



Rys. 2. Widok przykładowanego czujnika indukcyjnego opartego na rdzeniu kadłubkowym i korpusie. Źródło: http://telzam.pl.

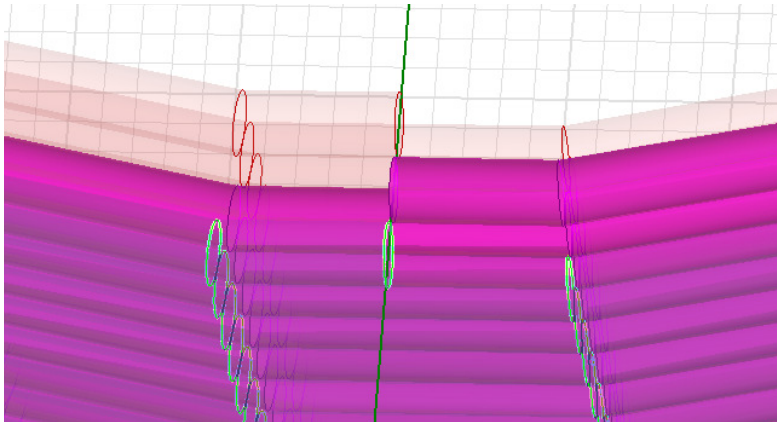
Rys. 3. Pomiar grubości warstw. Źródło: www.sklep.negotrust.pl.



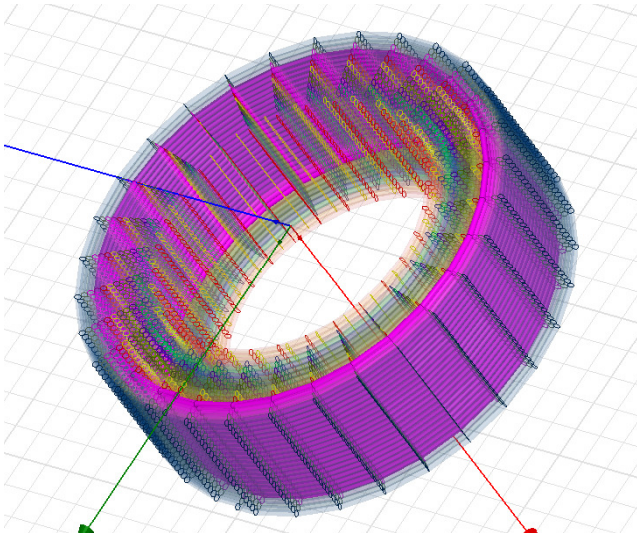
Rys. 4. Projekt cewki jednozwojowej na potrzeby modelowania całego uzwojenia. Źródło: opracowanie własne.

Projekt uzwojeń czujnika

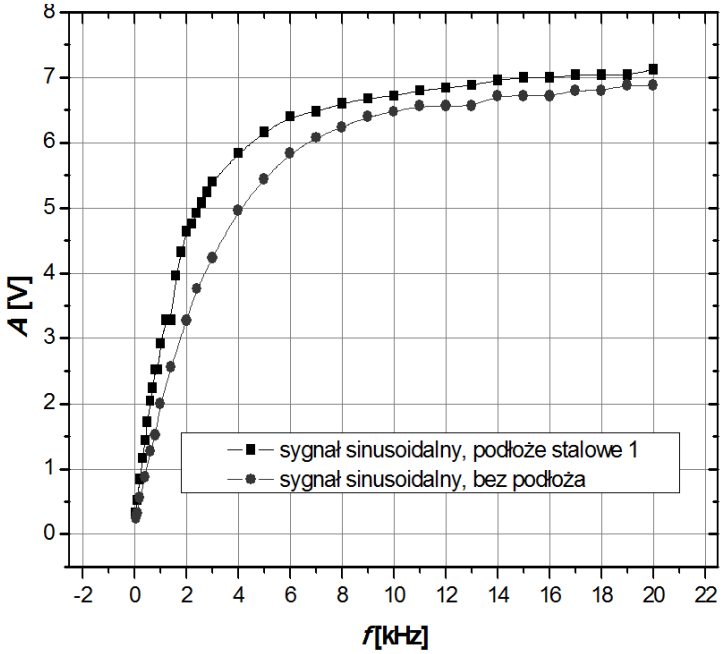
Jak już wspomniano, w urządzeniu występują dwa uzwojenia nawinięte na jednym korpusie. O ile nawinięcie takich uzwojeń na korpusie w praktyce nie nastręcza większych trudności, o tyle wykonanie modelu na potrzeb obliczeń MES jest już bardzo żmudne i pracochłonne. Wykonanie projektu można oprzeć na różnych wariantach. W przedstawionym przykładzie posłużono się wyjściowym modelem oferowanym przez oprogramowanie - cewki płaskiej (spiralnej). Następnie dokonano zmian jej parametrów elektrycznych i geometrycznych, dzięki czemu uzyskano cewkę wyciągniętą przedstawioną na rysunku 4. Następnie, poprzez dalszą korektę parametrów i klonowania elementu, wykonano kolejne, o coraz większej średnicy. Oczywiście długość i szerokość uzwojenia musiała być wstępnie obliczona do wymiarów rzeczywistych korpusu i rdzenia. Na rdzeniu ferromagnetycznym nawinięto uzwojenie zasilające wykonane z 600 zwojów drutu miedzianego o średnicy φ 0,1mm. Na uzwojeniu zasilającym nawinięto 300 zwojów drutu miedzianego o średnicy φ 0,1mm tworzące uzwojenie pomiarowe [9]. Takie same parametry zachowano w zamodelowanym uzwojeniu. Pojedyncze kolejne uzwojenia różnią się nie tylko długością drutu, ale i kierunkiem nawinięcia. Wykonanie parzystych uzwojeń wykonane zostało poprzez tzw. odbicie lustrzane, jednak wyniknęły z tego kolejne trudności związane z połączeń początków i końców poszczególnych warstw uzwojeń (rys. 5). Ponieważ program musiał połączyć płaszczyzny końca i początku kolejnych uzwojeń, wykonano szereg operacji dotyczących przesunięć położenia względem siebie. W efekcie uzyskano model dwóch uzwojeń: zasilającego i pomiarowego przedstawionego na rysunku 6.



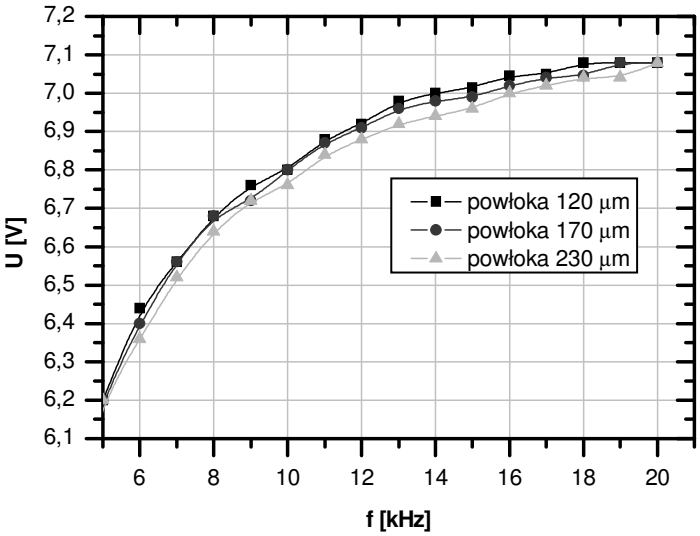
Rys. 5. Widok poszczególnych warstw uzwojeń (po średnicy) przed ich połączeniem



Rys. 6. Pośredni efekt wykonania modelu uzwojeń czujnika w programie ANSYS Maxwell



Rys.7. Przykładowe wyniki pomiarów amplitudy sygnału pomiarowego czujnikiem indukcyjnym na badanej powierzchni oraz bez podłoża, dla sygnału sinusoidalnego (wyniki uzyskane metodą bezpośrednich pomiarów technicznych)



Rys. 8. Przykładowe wyniki pomiarów grubości warstw cynkowo-lakierniczych dla przebiegu sygnału zasilającego o przebiegu sinusoidalnym (wyniki uzyskane metodą bezpośrednich pomiarów technicznych)

Wnioski

Przedstawione efekty pracy ukazują jedynie wstępne etapy projektu wirtualnego czujnika. Ze względu na złożoność modelu oraz ograniczonej objętości pracy, szczegółowość problemów, z jakimi spotyka się osoba pracująca w programie została pominięta. Rysunki 7 oraz 8 ukazują przykładowe wyniki pomiarów uzyskane metodą laboratoryjną, na podstawie wykonanego w rzeczywistości czujnika [6]. Opracowywany model końcowy posłuży do weryfikacji dotychczasowych wyników dotyczących określenia czułości czujnika w zależności od jego konstrukcji oraz parametrów układu zasilającego. Ponadto, zgodnie z wiedzą pedagogiczną dotyczącą efektywności kształcenia z wykorzystaniem nowoczesnych pomocy dydaktycznych w kształceniu technicznym, powyższy projekt można zaliczyć do metody projektów oraz metody problemowej [5]. Z punktu widzenia aktualnych potrzeb rynku pracy dotyczących wysoko wykwalifikowanej kadry inżynierskiej, znajomość deterministycznych programów symulacyjnych (w tym wypadku z grupy programów opartych na metodzie elementów skończonych) znacząco podnosi atrakcyjność intelektualną i wiedzę techniczną przyszłego absolwenta i pracownika. Powyższy przykład dostarcza niezwykle istotnej wiedzy dotyczącej celowości innowacji dydaktycznych w kształceniu technicznym [7]. Metoda

symulacji komputerowych jest obecnie jedną z najatrakcyjniejszych metod aktywizujących młodzież do pracy. W zakresie neurodydaktyki służy lepszemu zgłębieniu procesu poznawczego oraz wiedzy medycznej [4]. W ujęciu aktualnych problemów globalnych związanych np. z terroryzmem, ekologią, ochroną środowiska itp., kształcenie na kierunkach technicznych i inżynierskich wymaga zastosowania w procesie dydaktycznym innowacyjnych metod pracy oraz środków technicznych wspomagających edukację w zakresie kształcenia specjalistycznego [8]. Deterministyczne symulacje komputerowe mające charakter oprogramowania interakcyjnego (dialogowego i specjalistycznego), są praktyczną odpowiedzią na powszechnie głoszone postulaty konektywizmu oraz konstruktywizmu.

Literatura

[1] Dokumentacja techniczna oprogramowania, http://www.ansys.com/Products/Electronics/ANSYS-Maxwell

[2] Materiały szkoleniowe nt.: Obliczenia pól elektromagnetycznych w ANSYS Maxwell, http://www.mesco.com.pl

[3] Prauzner T., Symulacja w komputerowym wspomaganiu *nauczania*, [w:] *Informatyka w dobie XXI wieku nt.: Nauka, technika, edukacja a nowoczesne technologie informatyczne*, Wydawnictwo Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego oraz Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, red. A.Jastriebowa, M. Raczyńska, Radom 2011.

[4] Prauzner T., *Analysis of the results of the pedagogical research and EEG in the aspect of effective modern teaching aids in the technical education*, [w:] International Scientific Conference Society. Integration. Education vol.IV, Latvia, Rezekne 2015.

[5] Prauzner T., *Dydaktyczne uwarunkowania rozwijania samodzielnego myślenia i działania studentów w kształceniu technicznym*, Wydawnictwo AJD, Częstochowa 2016.

[6] Prauzner T., *Finite Element Method in an analysis of selected parameters of an inductive sensor for protective coatings measurements*, Przegląd Elektrotechniczny, 91 nr.12, 2015.

[7] Prauzner T., *Funkcja nowoczesnych aplikacji informatycznych w realizacji projektu inżynierskiego na przykładzie dydaktyki szkoły wyższej*, [w:] Edukacja – Technika – Informatyka, Wybrane problemy edukacji informatycznej i informacyjnej, Rocznik Naukowy NR 5/2014, cz.2, Rzeszów 2014.

[8] Prauzner T., *ICT education in practice*, [w:] Edukacja ustawiczna dorosłych, red. Prof. dr hab. Bednarczyk H., Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, Radom 2012.
[9] Prauzner T., Ptak P., *Analiza parametrów pracy wybranych czujników pola magnetycznego*, Przegląd Elektrotechniczny, R. 90 NR 12/2014.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 359–366

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.29

Paweł Ptak[1], Tomasz Prauzner[2]
[1] *Instytut Telekomunikacji i Kompatybilności Elektromagnetycznej*
Wydział Elektryczny, Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 17, 42-200 Częstochowa, e-mail: p.ptak@o2.pl
[2] *Wydział Matematyczno-Przyrodniczy*
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

DIAGNOSTYKA POWŁOK OCHRONNYCH W BADANIACH I DYDAKTYCE

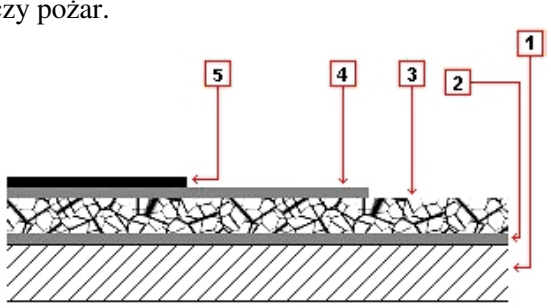
Streszczenie. W artykule opisano metody pomiaru powłok ochronnych wykorzystywanych w konstrukcjach energetycznych, środkach transportu i w przemyśle chemicznym. Do pomiarów zastosowano czujnik indukcyjny o podwójnym uzwojeniu zasilany sygnałem zmiennym w czasie. Pomiary takie realizowane są także w ramach zajęć dydaktycznych w pomiarach wielkości nieelektrycznych. Studenci wykonują pomiary na przygotowanych próbkach warstw ochronnych o różnej grubości i umieszczonych na zróżnicowanych podłożach pod względem grubości i zastosowanego materiału ferromagnetycznego. Po przeprowadzonych pomiarach, ich zadaniem jest opracowanie wyników badań oraz ich interpretacja pod względem diagnostycznym.
Słowa kluczowe: pomiary diagnostyczne, powłoki ochronne, czujnik indukcyjny.

DIAGNOSTICS OF PROTECTIVE COATINGS IN RESEARCH AND TEACHING

Abstract: The article describes the method of measuring the protective coatings used in the construction of energy, transport and chemical industry. For the measurement, a sensor is an induction coil powered by a dual time-varying signal. Such measurements are also implemented within the framework of teaching in measuring non-electrical quantities. The students perform measurements on samples prepared protective layers of varying thickness and placed on different substrates in thickness and used ferromagnetic material. After conducting measurements of their mission is to develop research results and their interpretation in terms of diagnosis.
Keywords: diagnostic measurements, protective coatings, inductive sensor.

Wstęp

Powłoka jest to warstwa wierzchnia pokrywająca elementy maszyn i urządzeń stosowanych w elektroenergetyce, w środkach transportu czy w przemyśle chemicznym [4]. Najczęściej jest ona kilkuwarstwowa i musi spełniać określone funkcje dotyczące wytrzymałości mechanicznej, odporności na szkodliwe działanie czynników środowiskowych oraz spełniać także odpowiednią rolę dekoracyjną. Właściwą wytrzymałość mechaniczną zapewnia najczęściej zastosowanie bezpośrednio na chronionej powierzchni odpowiedniej warstwy z metalu lub jego tlenków bądź stopów kilku metali. Popularnym rodzajem takiej warstwy jest bardzo często powłoka cynkowa. Wierzchnią warstwę w powłokach ochronnych stanowi najczęściej powłoka lakiernicza, która ma zapewnić uszczelnienie warstwy spodniej przed wnikaniem szkodliwych czynników środowiskowych do wnętrza. Powłoka lakiernicza może składać się z kilku warstw, które zapewnią ochronę przed różnymi czynnikami środowiskowymi i zapewnią odpowiednią wytrzymałość. W przypadku, gdy chronione są części zbiorników i maszyn z niebezpiecznymi substancjami łatwopalnymi, mogą być zastosowane dodatkowe warstwy elektroprzewodzące, w celu odprowadzenia niebezpiecznych ładunków statycznych grożących pożarem czy wybuchem [16]. Na rysunku 1 przedstawiono budowę przykładowej wielowarstwowej powłoki ochronnej pokrywającej zbiorniki z paliwem płynnym narażone na wybuch czy pożar.



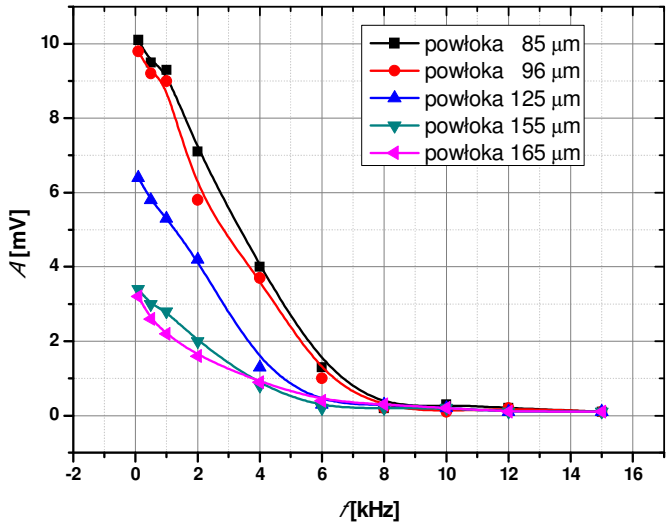
Rys. 1. Przykładowa wielowarstwowa powłoka ochronna zbiornika na paliwo płynne: 1) stalowa ściana zbiornika, 2) warstwa podkładowa, 3) warstwa metalowa ochronna, 4) warstwa uszczelniająca, 5) warstwa elektroprzewodząca [20]

Pomiary powłok ochronnych

Ze względu na procesy starzenia oraz zmiany korozyjne powłok ochronnych, co pewien czas wymagane są pomiary mające na celu ocenę tych zmian i ewentualne działania zapobiegające dalszej ich degradacji [3,8]. Pomiary takie przeprowadza się najczęściej w miejscu pracy części maszyn i urządzeń czy

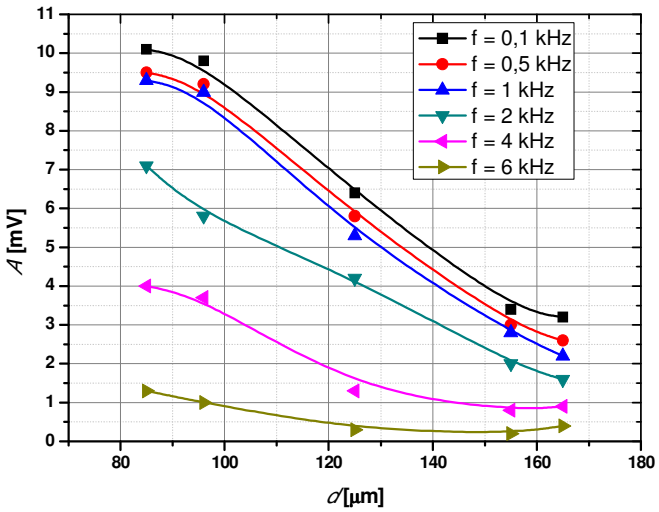
konstrukcji elektroenergetycznych [4, 18]. Z tego względu najczęściej używane są do tego przyrządy i mierniki przenośne, które łatwo zastosować w trudnych warunkach pomiarowych w zmieniających się warunkach środowiskowych. Ponieważ badania tego typu stanowią ważną część koncepcji dotyczącej szeroko rozumianego bezpieczeństwa, to przeprowadzane są również w ramach zajęć dydaktycznych w pomiarach wielkości nieelektrycznych na studiach technicznych o profilu elektrycznym.

Studenci mają do dyspozycji takie same przyrządy wzorcowe, jakie stosuje się w przemyśle i znajdują one zastosowanie do wzorcowania czujników indukcyjnych stosowanych do pomiarów laboratoryjnych na zajęciach dydaktycznych. Do wykonania pomiarów używa się przetwornika indukcyjnego z dołączonym czujnikiem magnetorezystancyjnym jako element odbiorczy. Cewka indukcyjna nawinięta jest na rdzeniu ferromagnetycznym i jest zasilana napięciem sinusoidalnym z generatora funkcyjnego [12, 16]. W celu dostosowania parametrów sygnału pomiarowego do warunków badań, istnieje możliwość zmiany częstotliwości generowanego sygnału sinusoidalnego oraz jego amplitudy [14, 15]. Pomiary wykonano na pięciu wcześniej przygotowanych próbkach powłok ochronnych znajdujących się na powierzchni blachy stalowej o grubości 1 mm. Powłoki ochronne naniesiono na powierzchni podłoża z blachy stalowej i miały one następujące grubości: 85 μm, 96 μm, 125 μm, 155μm, 165 μm. Cewkę wytwarzającą sygnał pomiarowy zasilono sygnałem sinusoidalnym o częstotliwościach od 100 Hz do 15 kHz oraz amplitudzie 7 V [19]. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki pomiarów amplitudy sygnału pomiarowego za pomocą czujnika magnetorezystancyjnego KMZ-10 produkcji firmy Philips.



Rys. 2. Wyniki pomiaru amplitudy sygnału pomiarowego o zmiennej częstotliwości dla poszczególnych grubości badanych powłok ochronnych

Wartość amplitudy sygnału pomiarowego maleje proporcjonalnie do zwiększania się grubości powłoki ochronnej. Zależność ta występuje w zakresie częstotliwości sygnału pomiarowego od 100 Hz do około 7 kHz. Powyżej tej częstotliwości czujnik nie reaguje już na zmiany grubości powłoki ochronnej, a wartość sygnału pomiarowego ustala się na jednolitym poziomie. Na rysunku 3 pokazano wyniki pomiaru amplitudy sygnału pomiarowego dla wzrastającej grubości badanych powłok ochronnych.



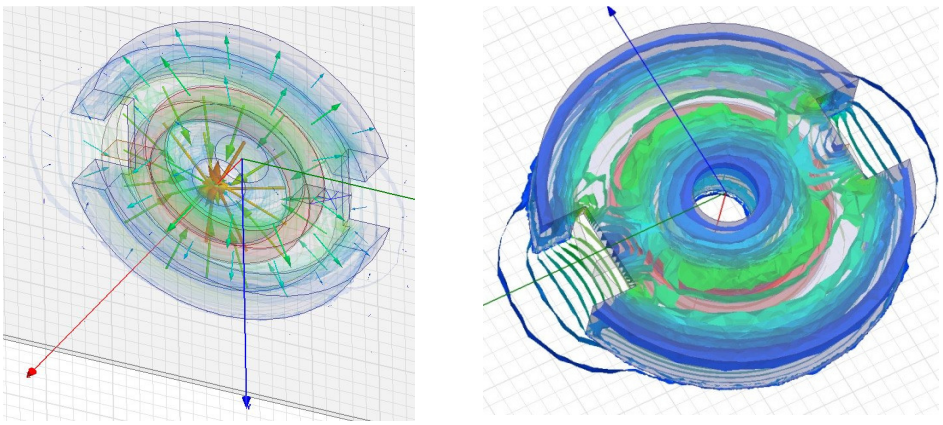
Rys. 3. Wyniki pomiaru amplitudy sygnału pomiarowego o zadanej częstotliwości dla wzrastającej grubości badanych powłok ochronnych

Poszczególne krzywe przedstawiają zmiany wartości amplitudy sygnału sinusoidalnego o określonej stałej częstotliwości wraz ze zmniejszaniem się wartości grubości powłoki ochronnej. Największe zmiany amplitudy notowane są dla częstotliwości sygnału pomiarowego o wartościach: 0,1 kHz, 0,5 kHz oraz 1 kHz. Dla częstotliwości 2 kHz i 4 kHz zmiany te mają już mniejsze wartości, natomiast dla częstotliwości 6 kHz amplituda sygnału zmienia się już w niewielkim stopniu, pomimo zmiany wartości powłoki ochronnej.

Po przeprowadzeniu pomiarów, studenci wykonują sprawozdania, w których należy przedstawić poszczególne elementy procesu badawczego. Na podstawie danych pomiarowych zebranych w trakcie ćwiczeń laboratoryjnych, wykonywane są podobne charakterystyki, jak przedstawione powyżej, które stanowią jeden z elementów analizy i opracowania danych badawczych. Po przeprowadzeniu analizy zebranych informacji formułuje się wnioski, na podstawie których należy podjąć decyzję o zastosowaniu dodatkowych zabezpieczeń badanych elementów powierzchni lub pozostawieniu ich bez zmian w dotychczasowym stanie [12].

Realizacja ćwiczeń podczas zajęć ma formę metody problemowej. Wykonane pomiary techniczne służą nie tylko do wyznaczenia interesujących nas

charakterystyk, ale są również przydatne w dalszych etapach pracy związanych z opracowaniem wirtualnym modelu czujnika i symulacji jego działania [9, 13]. W tym celu wykorzystany został program ANSYS Maxwell [11]. W programie tym zamodelowano czujnik oraz dokonano symulacji jego działania na podstawie danych wejściowych uzyskanych metodą laboratoryjną, a następnie dokonano porównania wyników – rysunek 4. Metoda problemowa na tym etapie prac służy rozwiązywaniu przez studentów autentycznych problemów, wcześniej zdefiniowanych przez prowadzącego zajęcia, poprzez formułowanie hipotez i weryfikowanie ich w toku operacji umysłowych i praktycznych [1]. Głównym celem zastosowania tej metody jest uaktywnienie samego studenta, wzbudzenie w nim przekonania o możliwości rozwiązania przez niego zadania, wdrażania nowych rozwiązań technologicznych. Rola prowadzącego ogranicza się do funkcji kierowniczej i wspomagającej polegającej na takiej organizacji procesu dydaktycznego, aby wzbudzić w nim przekonanie, iż jest ona samodzielnie lub przy pomocy grupy rozwiązać problem [10, 17]. Ponadto metoda symulacyjna stanowi część aktywizującą w pracy poprzez rozwiązanie problemu za pomocą symulacji komputerowych. Podstawowymi założeniami tej metody są: uporządkowanie wiedzy (często z różnych dziedzin), tak aby mogła być wykorzystana w praktyce, nauczenie skutecznego rozumowania, wykształcenie u osób umiejętności uczenia się oraz zwiększanie motywacji do zdobywania dalszej wiedzy [7]. Poprzez odkrywanie czegoś, pobudzone zostają przede wszystkim czynności umysłowe, a proces myślowy przebiega od praktyki do teorii [5, 6]. Jeśli tym działaniom towarzyszą konstruowanie lub wynalezienie - pobudzone zostają działania praktyczne, proces myślowy przebiega od teorii do praktyki.



Rys. 4. Przykład wizualizacji rozchodzenia się wektorów i pola elektromagnetycznego (indukcji B) na styku powierzchni przylegającego czujnika do badanej powierzchni próbki blachy (na podstawie MES)

Problem efektywności kształcenia za pomocą nowoczesnych pomocy dydaktycznych był przedmiotem wielu dotychczasowych badań naukowych. Jest też problemem dość dobrze poznanym, jednak ze względu na dynamiczny rozwój nowych technologii informatycznych towarzyszących kształceniu i wychowaniu nowego pokolenia młodzieży, w zainteresowaniu pedagogów i psychologów wymaga ustawicznej dbałości oraz uwagi zarówno ze względów dydaktycznych, jak i wychowawczych.

Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników badań można wyprowadzić następujące sformułowania:

- przedstawiona metoda może zostać wykorzystana do oceny zmian korozyjnych warstwy ochronnej za pomocą zmodyfikowanego czujnika indukcyjnego wraz z przetwornikiem magnetorezystancyjnym, metodą bezinwazyjną w powłokę,
- opisany przetwornik indukcyjny może być zastosowany do pomiarów warstw cynkowych znajdujących się pod warstwą lakierniczą i niedostępnych do badania za pomocą innych grubościomierzy,
- zastosowanie metody problemowej w trakcie zajęć laboratoryjnych umożliwia wykorzystanie otrzymanych wyników pomiarowych do zamodelowania czujnika pomiarowego, symulacji jego działania oraz do porównania wyników symulacji z rzeczywistym układem pomiarowym.

Literatura

[1] Depesova J., Vargova M., Noga H., *Edukacja techniczno informatyczna w opinii nauczycieli*, Uniwersytet Pedagogiczny, Kraków 2008, 149–157.
[2] Lewińska-Romicka A., B*adania nieniszczące. Podstawy defektoskopii,* Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
[3] Lewińska-Romicka A., *Badania materiałów metodą prądów wirowych,* Biuro Gamma, Warszawa, 2007.
[4] Lewińska-Romicka A., *Pomiary grubości powłok,* Biuro Gamma, Warszawa 2001.
[5] Noga H., *Sociometric methods in technological and information technology education*. [in:] Trends in Education. Olomouc 2009, Information technologies and technical education, Vols.1, s. 165–169.

[6] Noga H., Piaskowska-Silarska M., Depešová J., Pytel K., Migo P., *Neuro - didactic perspective of creative attitude towards education in the third millennium - examination of individual cases,* [in:] Emerging eLearning Technologies and Applications (ICETA), 2014 IEEE 12th International Conference 2014, s. 355–360.
[7] Noga H., Piaskowska-Silarska M., Depešová J., Pytel K., Migo P., *The Use of Filtration Theory for Performance Optimization of Volume.* Applied Mechanics and Materials. nr 3/2015. s. 616–621.
[8] Pawłowski Z., *Badania nieniszczące*, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Polskich, Warszawa, 1984.
[9] Prauzner T., *Zastosowanie programów symulacyjnych w nauczaniu przedmiotów technicznych*, [in:] Prace Naukowe AJD, Edukacja Techniczna i Informatyczna, Częstochowa, 2006, s.121–128.
[10] Prauzner T., Ptak P., *Rola i miejsce multimedialnych pomocy naukowych w edukacji technicznej,* [in:] Edukacja – Technika – Informatyka**,** Wydawnictwo Oświatowe FOSHE, 1. wyd., Rzeszów, 2010, s. 34–38.
[11] Prauzner T., *Finite Element Method in an analysis of selected parameters of an inductive sensor for protective coatings measurements*, *Przegląd Elektrotechniczny*, 91 (2015), nr.12, 205–208.
[12] Prauzner T., *Zakłócenia elektromagnetyczne w elektronicznych systemach alarmowych.* [in:] Przegląd Elektrotechniczny, 2012, s. 205–208.
[13] Prauzner T., Ptak P. *Programy symulacyjne w inżynierii bezpieczeństwa,* [in:] Journal of Technology and Information Education, Strategie technického vzdělávání v reflexi doby, Wydawnictwo Palacký University in Olomouc, Czechy 2011, s. 292–296.
[14] Prauzner T., Ptak P., *Analiza parametrów pracy wybranych czujników pola magnetycznego*, [in:] Przegląd Elektrotechniczny, R. 90, nr 12/2014, s.273–276.
[15] Ptak P., Borowik L., *Dobór częstotliwości i rodzaju sygnału czujnika indukcyjnego na potrzeby pomiaru grubości wielowarstwowych powłok ochronnych.* [in:] Przegląd Elektrotechniczny, 2012 nr 12b, s. 245–247.
[16] Ptak P., Prauzner T., *Badania czujników detekcji zagrożeń w systemach alarmowych.* [in:] Przegląd Elektrotechniczny, 2013 nr 10, s. 274–276.
[17] Ptak P., Prauzner T., *Zastosowanie programów komputerowych w dydaktyce przedmiotów technicznych*, [in:] Journal of Technology and Information Education, nr 1/2011, s. 300–307.
[18] Wojas M., *Wady wyrobów wykrywane metodami nieniszczącymi*, Biuro Gamma, Warszawa, 2006.
[19] Zloto T., Ptak P., Prauzner T., *Analysis of signals from inductive sensors by means of the DasyLab software*. [in:] Annales UMCS Informatica, 2012, s. 31–37.
[20] http://www.paliwomat.pl/dwuplaszcz.html (data dostępu: 24.05.2016).

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 367–376

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.30

Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Damian Kulawik, Andrzej Holi, Anna Żurkowska, Katarzyna Serdiuk, Marek Ożarowski, Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail:sandrazdanowska@gmail.com

ZASTOSOWANIE NANORUREK WĘGLOWYCH W NANOELEKTRONICE I MATERIAŁACH AKUMULUJĄCYCH ENERGIĘ

Streszczenie. Zainteresowanie, jakie narasta wokół wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), jest głównie związana z ich unikatowymi właściwościami. Nanometryczne wielkości, duża odporność termiczna i mechaniczna, powodują, że nanorurki węglowe są coraz częstszym przedmiotem badań pod kątem alternatywnych źródeł energii. Zasługują one również na uwagę ze względu na swoje właściwości elektronowe (nie pomijając właściwości fizycznych). Zestawienie takich właściwości MWCNT daje możliwość wykorzystywania ich jako materiałów w nanoelektronice, do konstrukcji maksymalnie zminiaturyzowanych urządzeń, m. in. w tranzystorów (FED), chemicznych sensorów, przełączników czy oscylatorów. Obecnie stosowane natywne CNT wykorzystuje się jako dodatek do stopów.
Słowa kluczowe: wielościenne nanorurki węglowe, baterie, ogniwa, superkondensatory.

APPLICATION OF CARBON NANOTUBES FOR NANOELECTRONICS AND ENERGY STORAGE MATERIALS

Abstract. The increasing interest around multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) is mainly associated with their unique properties. Nanometirc size and high thermal and mechanical resistance caused that carbon nanotubes are becoming more frequent subject of research which are a part of studies aimed for alternative energy sources. They deserve attention due to their electronic properties (beside their unique physical proper-

ties). Thanks to such properties MWCNT may be used as materials for nanoelectronics including construction of devices that should be miniaturized as much as possible eg. a (FED) transistor, chemical sensors, switches or oscillators. At present, the native carbon nanotubes are applied for such purposes in addition to the alloys.
Keywords: multi-walled cerbon nanotubes, batteries, energy cells, supercapacitors.

Wstęp

Przez wzgląd na szybki rozwój gospodarczy i wzrost liczby ludności, należy się spodziewać, że w najbliższych latach nastąpi zwiększenie zapotrzebowania na energię elektryczną. Z pewnością wywrze to duży nacisk na nieodnawialne źródła energii, co będzie miało swoje odzwierciedlenie w zmianach klimatycznych. Stąd też wykorzystywanie odnawialnych źródeł energii wydaje się być dobrym rozwiązaniem, ale należy liczyć się z tym, że jest to technologia oparta na bateriach i ogniwach przechowujących energię o niedużej jednak pojemności. Obecnie technologia ta nie pozwala na zaspokojenie potrzeb cywilizacyjnych i wykorzystania wysokosprawnych ogniw chociażby w pojazdach hybrydowych [1]. Jednakże zmodyfikowane systemy magazynowania energii pozwolą na popularyzację systemów wykorzystujących odnawialne źródła energii (ogniwa słoneczne, farmy wiatrowe), przez co zmniejszy się zużycie paliw kopalnianych [1, 2].

Dążenie do nowych technologii wymaga od naukowców dużej kreatywności i odwagi jeśli chodzi o stosowane materiały. Nowo otrzymane układy muszą wykazywać się nie tylko dobrą przewodnością, niską gęstością prądu, dużą pojemnością, ale przede wszystkim przystępną ceną. Wydawać by się mogło, że aby osiągnąć takie właściwości należy kierować się w stronę nowych stopów, jednakże wytworzenie takich materiałów nie jest prostym zadaniem, dlatego coraz częściej stosuje się modyfikacje materiału porowatego, zastępując go np. nanorurkami węglowymi. Wprowadzając zmiany jednego czynnika, można doprowadzić do zwiększenia pojemności i wydłużenia cyklu pracy, co przedstawione zostanie w niniejszym przeglądzie.

Nanorurki węglowe (CNT)

Nanorurki węglowe to ciała stałe o małej gęstości (1–2 g/cm^3) i rozwiniętej powierzchni właściwej (1000–2500 m^2/g), które można podzielić na jednościenne (singlewalled carbon nanotubes SWCNT) i wielościenne nanorurki węglowe (multiwalled carbon nanotubes MWCNT) [3]. Oprócz dużej wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie, CNT wykazują się także dużą elastycznością. Nanometrowe rozmiary i budowa nanorurek węglowych powodują, że spotyka się tu ciekawe korelacje. Według obliczeń teoretycznych istnieje duża

zależność między właściwościami elektrycznymi CNT a ich strukturą, dlatego też spotkać można nanorurki o charakterze metalicznym i półprzewodnikowym, a jest to uzależnione od ich średnicy i chiralności. Aczkolwiek właściwości te mogą zostać zachwiane w nanorurkach, których średnica jest większa niż 1 nm, wówczas właściwości półprzewodnikowe zmieniają się na metaliczne. Tymczasem uważa się, że wszystkie MWCNT są przewodzące, za sprawą nieznacznej przerwy energetycznej. Interesujący jest również fakt, że przewodzenie w CNT ma charakter balistyczny i nie obserwuje się tu oporu związanego z transportem elektronów [4]. Biorąc pod uwagę wszystkie cechy CNT, znalazły one szereg zastosowań w urządzeniach, które uległy miniaturyzacji, m. in. w tranzystorach (FED), sensorach chemicznych czy oscylatorach [4–6].

Rozwój nowych technologii wymaga od nowych materiałów szybszej pracy i mniejszych rozmiarów, stąd też coraz częściej modyfikowane są właściwości mechaniczne i transportowe nanorurek węglowych. Obecnie, otrzymując nanorurki węglowe z fazy gazowej czy przez dielektroforezę, można sterować ich długością i zdolnością przenoszenia ładunku, jednak nie wyklucza to pojawienia się defektów w strukturze [5, 7, 8]. Stosowane modyfikacje chemiczne nie pozostawiają nic przypadkowi, i, aby mieć kontrolę nad zmianami właściwości CNT, wprowadza się i kowalencyjnie przyłącza heteroatomy, np. bromu, tlenu czy azotu, co daje możliwość zwiększenia reaktywności i przyłączenia większych grup funkcyjnych. Wprowadzone grupy zawierające heteroatomy siarki czy fosforu mogą prowadzić do intensyfikacji właściwości elektronowych przez wpływ na lokalizację gęstości ładunku [4, 9].

Sensory chemiczne

Modyfikacje CNT przyczyniają się nie tylko do poprawy właściwości elektrochemicznych, ale wpływają również na zwiększenie zdolności absorpcyjnych molekuł określonych substancji (gazów czy związków organicznych), dzięki czemu są wykorzystywane w technikach sensorowych. Nie bez znaczenia pozostaje tu kwestia struktury CNT, która wykazuje się dużą porowatością powierzchni właściwej i stabilnością chemiczną. Sensory chemiczne i elektrochemiczne działają przez wykorzystanie zmiany przewodnictwa elektrycznego zachodzącego podczas ekspozycji na określoną grupę związków. Skuteczność sensorów zawierających modyfikowane CNT jest bardzo duża, a jednocześnie takie układy są w stanie wykryć substancję badaną w bardzo małych ilościach (ok. 20 ppb) w stosukowo krótkim czasie [3, 4, 10]. Nanorurki węglowe, a szczególnie MWCNT stosowane w sensorach chemicznych czy elektrochemicznych, posiadają większą wytrzymałość na utlenianie elektrochemiczne od używanego obecnie węgla, a także wykazują się długoterminową stabilną i powtarzalną pracą w porównaniu do standardowej elektrody wodorowej [11].

Modyfikacje mające na celu utlenienie nanorurek węglowych zwiększają czułość sensorów na związki karbonylowe oraz na związki jonowe. Jak wykazali Gayen i współpracownicy [11], sensory z utlenionymi CNT dobrze sprawdzają się przy wykrywaniu CFX (Ciprofloxacin) nawet w śladowych ilościach i przy wielu zmiennych środowiska. Praca [14] pokazuje, że przez wprowadzenie atomów tlenu w strukturę krótkich CNT, może nastąpić wzrost luminescencji, dzięki czemu funkcjonalizowane CNT można także wykorzystać w kondensatorach elektroluminescencyjnych czy urządzeniach pamięciowych. Oprócz modyfikacji chemicznych, duży wpływ na wykorzystanie MWCNT w sensorach ma ich metoda wytwarzania. Badania Rajawela i wsp. udowadniają, że najlepszymi MWCNT są te wytwarzane w umiarkowanej temp. ok. 870°C [10]. Charakteryzują się one wzrostem rezystancji i spadkiem przewodności w kontakcie z materiałem badanym, co wskazuje na interakcję tlenu ze strukturą MWCNT. W przeprowadzonych badaniach sensory tlenowe zawierające MWCNT wytworzone w umiarkowanej temperaturze wykazały się większą czułością (3,6%) i szybszą odpowiedzią (od 60 do 180 s) niż nanorurki wytworzone w innych warunkach. Zaletą takich czujników jest również fakt, że mogą one pracować w temperaturze pokojowej bez spadku selektywności i szybkości pracy, co powoduje szybszą popularyzację takich sensorów [10].

Ogniwa

Ostatnie lata pokazują, że ogniwa fotowoltaiczne (ogniwa słoneczne, fotodetektory) cieszą się coraz większym zainteresowaniem, a CNT zaczynają wieść prym przy ich modyfikacjach. Badania elektrochemiczne Walczyka i Biniaka [9] wykazały, że nanorurki węglowe wykazują podobieństwa do właściwości elektrod proszkowych wykonanych z węgli aktywowanych lub włókien węglowych, a są to w szczególności CNT modyfikowane azotem [9]. Także coraz częściej bada się nanorurki węglowe pod kątem materiałów dla OPV, głównie ze względu na ich unikatowe właściwości chemiczne i fizyczne, a zwłaszcza badania te obejmują MWCNT. Duży nacisk kładzie się na ich przewodność, która jest zbliżona do przewodności krzemu i miedzi. W idealnych warunkach przenoszą one elektrony wzdłuż osi, co zmniejsza opór przewodnika [13]. Oprócz wykorzystania MWCNT jako bazy ogniwa, rozważa się również ich wykorzystanie jako nośników dla nanocząstek, np. platyny [14]. Struktura MWCNT zapewnia nie tylko dobre podłoże, ale również wzmacnia właściwości elektronowe powstałego materiału hybrydowego, co z kolei prowadzi do wytworzenia nowych właściwości elektrokatalitycznych. Badania Liu i wsp. [14] pokazują, że układ hybrydowy zmniejsza wytwarzanie produktów ubocznych podczas pracy ogniwa, przez co zwiększa się jego bezpieczeństwo. Poddając MWCNT modyfikacjom, np. wstążkami grafenowymi czy tlenkiem tytanu,

podnosi się przewodność materiału oraz wspomaga się własności katalityczne dla jonów, np. I^{3-}, jak w badaniach Min–Hsin Yen i wsp. [15], dzięki czemu taki system może z powodzeniem zastąpić stosowaną dotąd platynę. Badacze wykazali, że kombinacja CNT ze wstążkami grafenowymi podnosi wydajność ogniwa o ok. 7%. Również reakcje redoks przebiegają szybciej, a produkty uboczne nie wbudowują się w elektrodę. Podobne wnioski można wyciągnąć z pracy [16] i [17], które dotyczą funkcjonalizacji MWCNT tlenkiem tytanu. Oprócz wygładzonego transportu elektronów spowodowanego mniejszą agregacją elektronów w strukturze nanorurki węglowej obserwuje się dodatkowo wzrost konwersji, szczególnie przy nieuporządkowanych MWCNT, które były używane jako katalizator [16, 17].

Superkondensatory

Superkondensatory to urządzenia elektrochemiczne bardzo atrakcyjne dla przemysłu elektronicznego ze względu na wysoką wydajność, długi czas życia i możliwość pozyskania wysokiej energii i wysokiej gęstości prądu jednocześnie. Przewodzenie w superkondensatorach opiera się o dwuwarstwowe reakcje elektrochemiczne i wytworzenie pseudopotencjału na granicy faz elektroda–elektrolit (reakcje redoks). Użycie materiałów węglowych (np. CNT, włókien węglowych, węgli aktywnych) jest w tym przypadku idealnym rozwiązaniem otrzymywania elektrod dla superkondensatorów lub powłok w kondensatorach, ze względu na ich dużą powierzchnię dostępną dla elektrolitu i wysoką przewodność [18].

Stosowanie materiału węglowego, tj. nanorurek węglowych w superkondensatorach, wydaje się być dobrym rozwiązaniem, gdyż ze względu na swoje unikatowe właściwości, wysoką porowatość i balistyczne przewodzenie stają się materiałem przyszłości. W superkondensatorach są najczęściej stosowane jako rusztowania dla podstawowych kompozytów lub dodatki do warstwy rozdzielającej elektrody i usprawniające przepływ elektrolitu. Dodanie CNT do otrzymywania elektroforetycznego tlenku manganu powoduje lepsze jego rozproszenie i brak aglomeracji, co wcześniej utrudniało jego użycie w kondensatorze. Badania Y. Su i wsp. wykazały, że osadzony w powyższy sposób tlenek manganu powoduje zwiększenie pojemności kompozytów przez obniżenie impedancji, a specyfikacja pojemności wynosi 290 Fg^{-1} [19]. Podobne wnioski wyciągnięto podczas badań nad fluorkiem żelaza (III). Po wprowadzeniu włókien CNT zauważono wzrost przewodności podczas procesów ładowania/rozładowania oraz buforowe zachowanie się CNT przy zmianach objętości elektrolitu zewnątrz lub wewnątrz CNT. Poza tym otwarte CNT sprawdziły się lepiej, gdyż podczas procesów litowania/delitowania nastąpiła lepsza dostępność elektrolitu do atomów litu podczas dyfuzji jonów w kompozycie [20].

Tymczasem integracje liniowych superkondensatorów wykonanych z włókien węglowych mogą być traktowane jako przędze, dzięki czemu można je wykorzystać jako materiał do tworzenia inteligentnej odzieży. Przez zmieszanie włókiem superkondensatorów z włóknami metalowymi i włóknami tkanin tworzy się nowoczesny materiał stanowiący podstawę nowoczesnej diagnostyki i pomoc w monitorowaniu aktywności fizycznej, opiece zdrowotnej czy w środowiskach wysokiego ryzyka, sprawdzając czynności życiowe [19]. Obecność włókien węglowych wraz z włóknami miedzianymi czy platynowo-miedzianymi powoduje zwiększenie wydajności elektrochemicznej przez wytworzenie na ich powierzchni dodatkowego materiału przewodzącego (CuO), który zabezpiecza ogniwa przed korozją [21]. Również badania Denga i wsp. dowodzą, że domieszkowanie włókien węgli aktywnych MWCNT poprawia właściwości elektrochemiczne przez zwiększenie mezoporowatości, a także poprawia stabilność pracy i zmniejsza degradację ogniwa z 10% do 6%. Powierzchnia i przewodność elektryczna również uległa polepszeniu (o 25%), co w konsekwencji przekłada się na wzrost pojemności kompozytu aktywowanych włókien MWCNT [19].

Z kolei zespołowi Lu i wsp. [19] udało się wytworzyć prototypowy superkondensator składający się z węgla aktywnego i nanorurek węglowych, a elektrolit stanowiła ciecz jonowa. Taki superkondensator posiada wysokie napięcie (do 4V) oraz wyższą energię i moc prądu (gęstość prądu wynosi max 50Whkg). Zastosowana mieszanina materiałów węglowych generuje zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, a duża ilość znajdujących się porów powoduje wzrost dostępu elektrolitu do ładunków przenoszonych w przestrzeniach CNT. Taka mieszanina materiałów węglowych poprawiła balans pomiędzy powierzchnią aktywną i dostępnością elektrolitu, przez co pojemność ogniwa wzrosła do 188 F/g [18].

Nanorurki węglowe, dzięki swoim unikatowym właściwościom, dodawane do superkondensatorów ładowanych elektrostatycznie, mogą stać się niezbędne dla przyszłego zastosowania takich ogniw w pojazdach hybrydowych czy przemyśle. Dzięki specyficznej budowie możliwa jest szybsza odwracalna adsorpcja jonów i szybsze procesy reakcji redoks. Kondensatory wykorzystujące CNT wykazują się lepszymi osiągami, a według Kim i wsp. utworzenie ogniwa CNT z polianiliną dodaje do tego zwiększoną odporność i dłuższy czas życia po wielu cyklach ładowania/rozładowania [23]. Badania pokazują, że ogniwo ulega degradacji tylko w 8%, co przekłada się na szersze zastosowanie takiego połączenia w elektronice [20].

Baterie

Baterie litowo-tlenowe wprowadzone w 1996 r. posiadają dużą energię teoretyczną, ale mają niską wydajność pracy, krótki czas życia i małą stabilność

elektrolitu. W przypadku układów tlenowych, trójwymiarowa sieć nanorurek węglowych wykazuje się sprzyjającym składowaniem produktów reakcji redoks i aktywnej dyfuzji, zwłaszcza w głębszych warstwach MWCNT, dlatego najczęściej są stosowane jako katalizatory [24, 25]. Badania potwierdzają także, że domieszkowanie MWCNT rutenem lub jego tlenkiem powoduje wzmocnienie właściwości przewodzących oraz stabilność pracy elektrody [24–26]. Dodatkowo atomy tego metalu powodują wyższą odwracalność procesów cyklicznych i, działając jako izolator pomiędzy MWCNT a litem, zwiększają żywotność takiej elektrody [25]. Badania wykazały także, że możliwa jest stabilizacja połączeń katoda/elektrolit, zawierających jako elektrodę MWCNT modyfikowaną rutenem, dzięki czemu jest możliwa długotrwała praca baterii litowo-tlenowych opartych na DMSO [28].

W ostatnim czasie również i baterie litowo-jonowe znajdują szerokie zastosowanie w przenośnych urządzeniach elektrycznych, z racji pożądanych cech, tj. wysokiej wartości energetycznej czy długoterminowej przydatności do użycia [26]. Biorąc pod uwagę popularyzację ogniw litowo-jonowych, wydawać by się mogło, że stopy na bazie litu są odpowiednim materiałem dla baterii używanych do magazynowania energii. Jednak nie jest to do końca prawdą, gdyż użycie stopów litowych może powodować zbyt duże ruchy atomów w obrębie elektrody, co skutkuje dużymi naprężeniami mechanicznymi podczas procesów ładowania i rozładowania ogniwa, z powodu których zmniejsza się jego żywotność. Powstające naprężenia, wynikają z faktu, że podczas procesów cyklicznych ma miejsce częściowy rozkład elektrody i migracja atomów [25]. Domieszkowanie takich baterii materiałem węglowym może poprawić stabilność elektrod, dzięki dużej powierzchni porowatej, stabilności chemicznej i niskiej gęstości rzeczywistej defektów, a także zmniejsza się ilość metali ciężkich używanych obecnie w bateriach [23]. Elektrody oparte o metaliczne kompozyty węglowe zapewniają dużą objętość dla akomodacji skupisk atomów metalu i stanowią ochronę dla elektrody [25]. Jednak wytworzenie włókien z CNT zapewnia nie tylko wysoką przewodność elektryczną, ale również dobrą adhezję spoiwa i elektrod baterii litowo-jonowej przy jednoczesnym zachowaniu integralności mechanicznej spoiwa. Nanowłókna CNT zapewniają nie tylko doskonałą przewodność elektryczną, ale również dobrze sprawdzają się w roli rusztowań i połączeń nanostrukturalnych substancji czynnych. Włókna poprawiają przenoszenie atomów litu, a także wydajność baterii, spełniając przy tym wymogi zielonej chemii [26]. Wu i wsp. przeprowadzając badania nad modyfikacją katody, dowiedli że umieszczenie nanocząstek SnO_2 w strukturze MWCNT poprawia właściwości elektrody, przewodnictwo zmienne zwiększa się (ok. 420 mAh/g w 100 cyklach) w porównaniu do elektrod wykonanych z inny materiałów węglowych [27].

Wielościenne nanorurki węglowe stosowane są także coraz częściej w bateriach litowo-siarkowych. Użycie takiego materiału nie tylko powoduje lepszy

przepływ elektronów, ale również ogranicza migrację polisiarczków wytwarzających się podczas pracy elektrody. Badacze Kim i wsp. wykazali, że taka bateria dostarcza pojemność rozładowania ok. 400 mAh/g przy gęstości prądu 3 A/g, co jest ok. 2,5-krotnie lepszym wynikiem niż dla natywnych MWCNT. Badacze Wu i wsp. wykazali, że MWCNT nadają się do wykorzystania jako rusztowania dla cząsteczek siarczku litu. Takie elektrody wykazują mały nadpotencjał, dobrą stabilność katodową i małą impedancję przy wysokiej wydajności. Badania elektrochemiczne udowadniają, że elektroda zachowuje zdolności odwracalne przy pojemności ok. 700mAh/g [27].

Podsumowanie

Nanorurki węglowe mają duży potencjał elektrochemiczny i z powodzeniem mogą stanowić podstawę dla odnawialnych źródeł energii np. ogniw słonecznych, akumulatorach czy bateriach. Wprowadzając CNT jako materiał elektrodowy czy rozgraniczający, poprawie ulegają nie tylko właściwości mechaniczne, ale również polepszeniu ulega przepływ elektronów i dostęp elektrolitu do materiału katodowego. Lepszy przepływ elektronów opiera się głównie o bezoporowe przewodzenie, jakie obserwuje się w nanorurkach węglowych, a ponad to zmniejsza się ilość produktów ubocznych procesów redoks, które znajdują swoje miejsce w strukturze CNT, nie powodując degradacji elektrod. Modyfikowanie CNT na zewnętrznych warstwach eliminuje możliwe wakancje, wzmacniając tym samym ich właściwości elektronowe i mechaniczne, dzięki czemu mogą stanowić samodzielne elektrody. Przytoczone przykłady pokazują, że zmiana dotychczasowego materiału porowatego przyczynia się do zwiększenia pojemności i szybkości działania ogniw, co sprawia, że odnawialne źródła energii mogą być szerzej stosowane w życiu codziennym.

Literatura

[1] S. Evers, L.F. Nazar, New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes Acc. of Chem. Research, 2013, 5, 1135–1143;
[2] H.M. Kim, J.Y. Hwang, A. Manthiram, Y.K. Sun, High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with a Self-Assembled Multiwall Carbon Nanotube Interlayer and a Robust Electrode-Electrolyte Interface, ACS AMI, 2015, 983-987
[3] P. Pietrowski, Możliwości zastosowania nanorurek węglowych w technikach sensorowych, Przem. Chem., 2014, 9, 1612–1615;
[4] A. Huczko, M. Kurcz, M. Popławska, Nanorurki węglowe: otrzymywanie, charakterystyka, zastosowania, Warszawa, WUW, 2014;

[5] H. Wang, J. Luo, A. Robertson, Y. Ito, W. Yan, V. Lang, M. Zaka, F. Schaffel, M.H. Rummeli, G.A.D. Briggs, J.H. Warner, High performance field effect transistors from solution processed carbon nanotubes, ACS Nano, 2010, 11, 6659–6664, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/nn1020743

[6] Ch. Wang, J. Zhang, K. Ryu, A. Badamaev, L. G. De Arco, Ch. Zhou, Wafer-scale fabrication of separated carbon nanotube thin-film transistors for display applications, Nano Lett, 2009, 9. 4285 – 4291, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/nl902522f

[7] X. Liang, L. M. Peng, S. Wang, X.L. Wei, L. Ding, Y.Z. Zhu, Z.Y. Zhang, Q. Chen, Toward whole CNT circuit: the fabrication and performance of SWCNT field-effect transistors with local MWCNT interconnects, Adv. Mater., 2009, 21, 1339 – 1343, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802758

[8] I. Yoon, K. Hamaguchi, I. V. Borzenets, G. Finkelstein, R. Mooney, B. R. Donald, Intracellular Neural Recording with Pure Carbon Nanotube Probes, J. Plos One, 2013, 6, 1–6

[9] M. Walczyk, S. Biniak, Elektrochemiczne zachowanie wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych amoniakiem, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2016, t. 16, 235–243

[10] K. Rajavel, M. Lalitha, J.K. Radhakrisnan, L. Senthilkumar, R.T.R. Kumar, Multiwalled Carbon Nanotube Oxygen Sensor: Enhanced Oxygen Sensitivity at Room Temperature and Mechanism of Sensing, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 23857–23865, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b04869

[11] P. Gayen, B.P. Chaplin, Selective Electrochemical Detection of Ciprofloxacin with a Porous Nafion/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Film Electrode, ACS Appl. Mater. Interfaces; 2015, DOI: 10.1021/acsami.5b07337;

[12] Y.J. Xu, Y. Zhugang, X. Fu, New Insight for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO_2 by Doping Carbon Nanotubes: A Case Study on Degradation of Benzene and Methyl Orange, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 2669 – 2676;

[13] V. Sgobba, D. M. Guldi, Carbon nanotubes as integrative materials for organic photovoltaic devices, J. Mater. Chem., 2008, 18, 153–157, DOI: http://dx.doi.org/10.1039/B713798M

[14] J. Liu, Ch. Liu, F. Wang, Z. Li, Y. Song, J. Ji, Preparation of Pt Nanocrystals on Ultrasonic Cavitation Functionalized Pristine Carbon Nanotubes as Electrocatalysts for Electrooxidation of Methanol, Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 23, 20099–20106

[15] M.H. Yeh, L. Y. Lin, Ch. L. Sun, Y.A. Leu, J.T. Tsai, Ch.Y. Yeh, R. Vittal, K. Ch. Ho, Multiwalled carbon nanotube and reduced graphene

oxide nanoribbon as the counter electrode for dye-sensitized solar cells, J. Phys.Chem. C, 2014, 118, 16626–16634

[16] S. Sadhu, P. Poddar, Template-Free Fabrication of Highly-Oriented Single-Crystalline 1D-Rutile TiO_2-MWCNT Composite for Enhanced Photoelectrochemical Activity, J. Phys.Chem, 2014, 118, 19363–19373

[17] S.H. Seo, S.Y. Kim, B.K. Koo, S.I. Cha, D.Y. Lee, Influence of electrolyte composition on the photovoltaic performance and stability of dye-sensitized solar cells with multiwalled carbon nanotube catalysts, Langumir, 2010, 26, 10341–10346, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/la100406p

[18] L. Zhu, W. Wu, Y. Zhu, W. Tang, Y. Wu, Composite of CoOOH Nanoplates with Multiwalled Carbon Nanotubes as Superior Cathode Material for Supercapacitors, J. Phys.Chem, 2015, 119, 7069–7075

[19] Y. Su, I. Zhitomirsky, Electrophoretic Nanotechnology of Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors, J. Phys.Chem., 2013, 117, 1563–1570;

[20] J. Zhou, D. Zhang, X. Zhang, H. Song, X. Chen, Carbon-Nanotube-Encapsulated FeF_2 Nanorods for High-Performance Lithium-Ion Cathode Materials, ACS AMI, 2014, 6, 21223–21229;

[21] J.W. Kim, E.J. Siochi, J. Carpena-Nunez, K.E. Wise, J.W. Connell, Y. Lin, R.A. Wincheski, Polyaniline/Carbon Nanotube Sheet Nanocomposites: Fabrication and Characterization, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 8597 – 8606, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/am402077d

[22] E. Yilmaz, Ch. Yogi, K. Yumanaka, T. Ohata, H. R. Byon, Promoting Formation of Noncrystalline Li_2O_2 in the Li–O_2 Battery with RuO_2 Nanoparticles, Nano Lett. 2013, 13, 4679 – 4684, DOI: http://dx.doi.org/10.1021/nl4020952

[23] M. Sathiva, A. S. Prakash, K. Ramesha, J. M. Tarascon, A. K. Shukala, V_2O_5-anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 16291 – 16299;

[24] Y. H. Jin, K. M. Min, S. D. Seo, H. W. Shim, D. W. Kim, Enhanced Li storage capacity in 3nm diameter SnO2 nanocrystals firmly anchored on multiwalled carbon nanotubes, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 22062 – 22067;

[25] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, J. Power Sources, 2010, 195, 2419 – 2430;

[26] Z. Cao, B. Wei, Fragmented Carbon Nanotube Macrofilms as Adhesive Conductors for Lithium-Ion Batteries, ACS Nano, 2014, 3, 3049 – 3059;

[27] M. Wu, Y. Cui, Y. Fu, Li2S Nanocrystals Confined in Free-Standing Carbon Paper for High Performance Lithium–Sulfur Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015, 7, 21479 – 21486.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 377–388

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.31

Henryk Radomiak[1], Korneliusz Łukasiak[2], Hubert Matysiak[2], Dorota Musiał[1], Agnieszka Bala-Litwiniak[1]
[1] Katedra Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: henrad@wip.pcz.pl
[2] Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

WYGASZANIE PŁOMIENIA FALĄ AKUSTYCZNĄ

Streszczenie. Płomień w pewnych przypadkach może być śmiertelnym zagrożeniem dla życia, zdrowia lub mienia ludzi. Dlatego też w czasie pożaru potrzebna jest szybka reakcja, mająca na celu ugaszenie lub przynajmniej zapobiegnięcie rozprzestrzenianiu się ognia. Oprócz znanych, konwencjonalnych metod gaszenia pożaru (woda, piana, dwutlenek węgla) można też zastosować falę dźwiękową. Fala akustyczna właściwie ukierunkowana, o określonej częstotliwości i mocy niesie ze sobą odpowiednią ilość energii, która powoduje sinusoidalne zmiany ciśnienia akustycznego i, natrafiając na płomień, przyczynia się do zerwania jego strugi i rozdzielenia na wiele części. W niniejszej pracy przedstawiono wpływ drgań akustycznych na stabilność płomienia wybranych paliw ciekłych oraz określono go dla jakich wartości częstotliwości oraz mocy fali akustycznej nastąpi wygaszenie tego płomienia. Odpowiednie badania przeprowadzono dla oleju napędowego, benzyny, parafiny oraz mieszanki gliceryny i oleju napędowego.
Słowa kluczowe: gaszenie płomienia, fala akustyczna, spalanie, pożar.

FLAME EXTINGUISHING BY THE ACOUSTIC WAVE

Abstract. In some cases, the flame may be a deadly threat for life, health or property of people. Therefore, in case of fire the fast response aiming to extinguish or at least prevent the spread of fire are very important. Besides the known conventional methods of fire extinguishing such as: water, foam, carbon dioxide, the sound wave can also be employed. Properly oriented acoustic wave of specific frequency and power, generates the appropriate amount of energy, that causes a sinusoidal changes of acoustic pressure, therefore encountering on the flame it contributes to the flame breaking and separation into a number of parts. In this study, the influence of acoustic vibrations on the stability of the flame of chosen liquid

fuels were investigated. The effects of frequency and power of the acoustic wave on the flame extinguishing were also determined. Corresponding investigations were carried for diesel, gasoline, paraffin, and mixtures of pharmaceutical glycerin and diesel oil.
Keywords: flame extinguishing, acoustic wave, combustion, fire.

Podstawy i wielkości charakteryzujące spalanie

Spalaniem nazywa się gwałtownie przebiegającą reakcję łączenia się części palnych paliwa z utleniaczem. Reakcja ta jest reakcją egzotermiczną, jednak w odróżnieniu od innych reakcji tego typu, przy spalaniu widoczny jest płomień. Proces spalania można opisać za pomocą równań stechiometrycznych. Równania te przedstawiają substraty składające się na reakcję oraz jej produkty i ilość ciepła, która wydzieliła się podczas przebiegu reakcji. Dla przykładu rozpatrzono stechiometryczne reakcje spalania wodoru i metanu [8].

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 483{,}2\ \text{kJ} \quad \text{(R1)}$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 802{,}2\ \text{kJ} \quad \text{(R2)}$$

Oraz reakcję spalania dla dowolnego węglowodoru.

$$C_mH_n + (m + \frac{n}{4})\ O_2 \rightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}\ H_2O + Q \quad \text{(R3)}$$

gdzie:
m – ilość atomów węgla w molekule węglowodoru,
n – ilość atomów wodoru w molekule węglowodoru,
Q – ciepło wydzielone w reakcji.

Istotną wartością charakteryzującą proces spalania jest prędkość, z jaką to spalanie przebiega. W tym miejscu należy wyróżnić dwa rodzaje prędkości – *równomierną prędkość spalania,* którą można zdefiniować jako prędkość liniową, z jaką front płomienia przemieszcza się wzdłuż palnej mieszanki oraz *normalną prędkość spalania*. Wartość prędkości normalnej paliwa można określić liczbowo, za pomocą wzoru:

$$u_n = u_r \frac{\pi r^2}{S}, \quad (1)$$

gdzie:
u_n – wartość normalnej prędkości spalania,
u_r – wartość równomiernej prędkości spalania,
S – rzeczywista powierzchnia frontu płomienia,
r – promień naczynia.

Prędkość normalna paliwa jest wielkością stałą, charakteryzującą dany gaz palny. Dla mieszanin gazowych prędkość tą można obliczyć:

$$u_{\mathrm{n}}^{\max} = \frac{C^{\max}\left(\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \frac{r_{\mathrm{i}}}{c_{\mathrm{i}}^{\max}} u_{\mathrm{n_i}}\right)}{\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} r_{\mathrm{i}}}, \tag{2}$$

gdzie:
$u_{\mathrm{n}}^{\max}$ – maksymalna normalna prędkość mieszanki paliwowej,
r_{i} – procentowa zawartość składników mieszanki,
$C_{\mathrm{i}}^{\max}$ – stężenie poszczególnych składników mieszanki, odpowiadające maksymalnej normalnej prędkości,
u_{ni} – maksymalna prędkość rozprzestrzeniania się płomienia dla kolejnych składników mieszanki,
$C^{\max}$ – stężenie gazu w mieszaninie z powietrzem, obliczane ze wzoru:

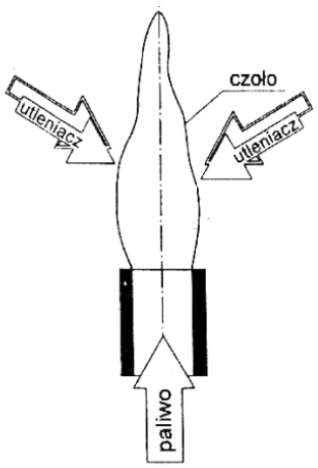
$$C^{\max} = \frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} r_{\mathrm{i}}}{\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{n}} \frac{r_{\mathrm{i}}}{C_{\mathrm{i}}^{\max}}}, \tag{3}$$

Spalanie dyfuzyjne

Dyfuzyjne spalanie paliwa, w przeciwieństwie do spalania kinetycznego, występuje, gdy substancja palna nie została wstępnie wymieszana z utleniaczem. Tlen, który w przypadku spalania dyfuzyjnego jest najczęściej spotykanym utleniaczem – zostaje pobrany z otaczającej atmosfery, co powoduje umiejscowienie strefy mieszania za strefą podgrzania paliwa. W tym przypadku powierzchnia frontu płomienia znajduje się w przestrzeni, w której stosunek nadmiaru powietrza $\lambda \geq 1$ (paliwo oraz utleniacz są zmieszane w sposób stechiometryczny). Przykład spalania (płomienia) dyfuzyjnego pokazano na rys. 1.

Rozróżnia się:

- spalanie dyfuzyjne laminarne (dyfuzja o charakterze molekularnym, transport ciepła wytworzonego podczas reakcji spalania – za pomocą przewodnictwa),
- spalanie dyfuzyjne turbulentne (wymiana masy, transport ciepła – wymiana masy, ciepła i energii) [3, 4, 8, 9]. Pożar i występujący w nim płomień praktycznie zawsze ma charakter dyfuzyjny.



Rys.1. Schemat płomienia dyfuzyjnego [9]

Sposoby wygaszania płomienia

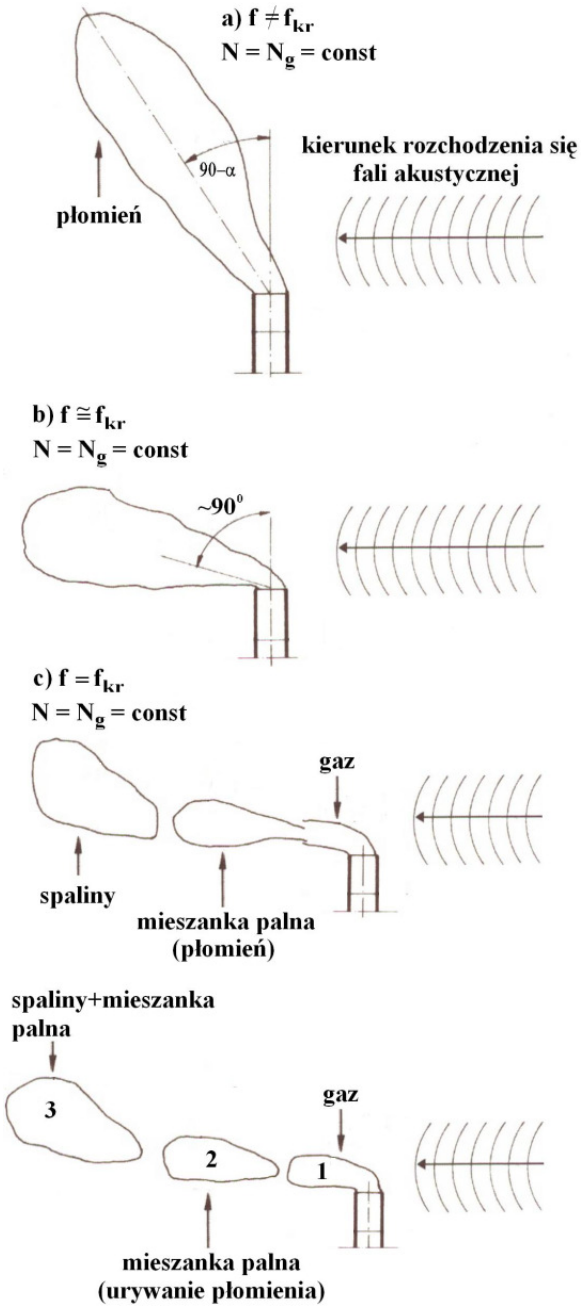
Wygaszenie płomienia może być rezultatem wielu procesów dotyczących samej substancji palnej, jak i oddziaływania otoczenia na proces spalania. Główny mechanizm wygaszania płomienia polega na spadku temperatury oraz prędkości rozprzestrzeniania się frontu płomienia poniżej granic palności. Drugim, co do ważności, jest proces wygaszania poprzez rozciąganie frontu płomienia. Miarą rozciągania płomienia jest liczba *K*, która wyraża elementarną zmianę (przyrost) powierzchni frontu płomienia [9]:

$$K = \frac{1}{\delta A}\frac{d(\delta A)}{d}, \tag{4}$$

gdzie: δA to elementarna powierzchnia płomienia.

Współczesne metody mają na celu zwiększanie efektywności konwencjonalnych środków gaśniczych np. roztworów wodnych poprzez wprowadzanie nowych, wieloskładnikowych i powierzchniowo czynnych związków [12], stosowanie tzw. mgły wodnej [2, 5, 7, 15] czy też stosowanie tzw. czystych środków gaśniczych tj. gazów gaśniczych, które stanowią alternatywę dla wycofanych halonów [6, 14].

Oprócz klasycznych metod wygaszania płomienia można zastosować niekonwencjonalne. Jedną z nich jest wygaszanie płomienia za pomocą fali akustycznej [1, 10, 13, 16,]. Mechanizm gaszenia płomienia taką metodą przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Mechanizm zerwania ciągłości strugi płomienia na skutek działania fali akustycznej: f - częstotliwość fali, f_{kr} - częstotliwość krytyczna, N - moc akustyczna, N_g - graniczna moc akustyczna [11]

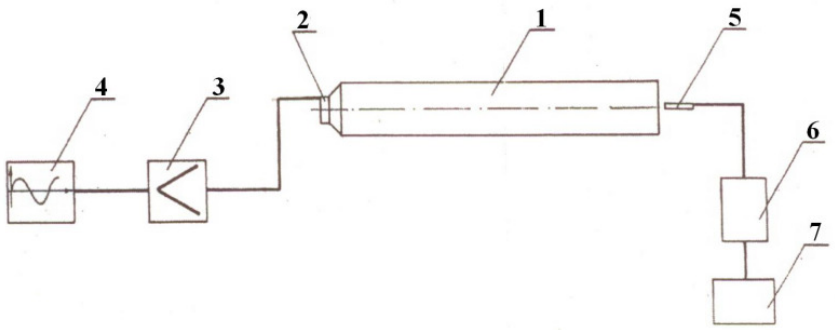
Metodyka badań

Wygaszanie płomienia falą akustyczną

Wygaszanie płomienia przeprowadzono za pomocą układu, na który składało się kilka urządzeń. Dla każdego pomiaru ustawiano odpowiednio parametry wzmacniacza, który regulował moc, z jaką pracował głośnik oraz parametry generatora częstotliwości, za pomocą którego ustalano częstotliwość dźwięku głośnika. Wyjście głośnika było bezpośrednio połączone z falowodem, który generował falę akustyczną o określonej mocy, zaś na drugim końcu falowodu, zawsze w odległości 3 cm od jego wylotu, znajdował się tygiel z paliwem lub świeczka. Wartości napięcia i natężenia prądu płynącego do głośnika odczytywano za pomocą amperomierza i woltomierza. Spalanymi substancjami palnymi były kolejno: parafina (świeca), benzyna, olej napędowy, oraz olej napędowy wymieszany z gliceryną farmaceutyczną w stosunku 1:1. Odmierzona masa paliwa (nie więcej niż 5 g) była podgrzewana w tyglu za pomocą palnika gazowego, aż do momentu zapłonu. Wygaszanie płomienia miało następować dla częstotliwości z zakresu 30–150 Hz, choć trzeba zaznaczyć, że wygaszenie całej rozpiętości tego zakresu sprawdzało się jedynie dla płomienia świecy, który miał najmniejszą moc. W przypadku benzyny, oleju napędowego jak i mieszaniny oleju napędowego i gliceryny skutecznymi wartościami były jedynie te z zakresu 30–50 Hz i to już przy osiągnięciu maksymalnych wartości mocy generowanej przez wzmacniacz.

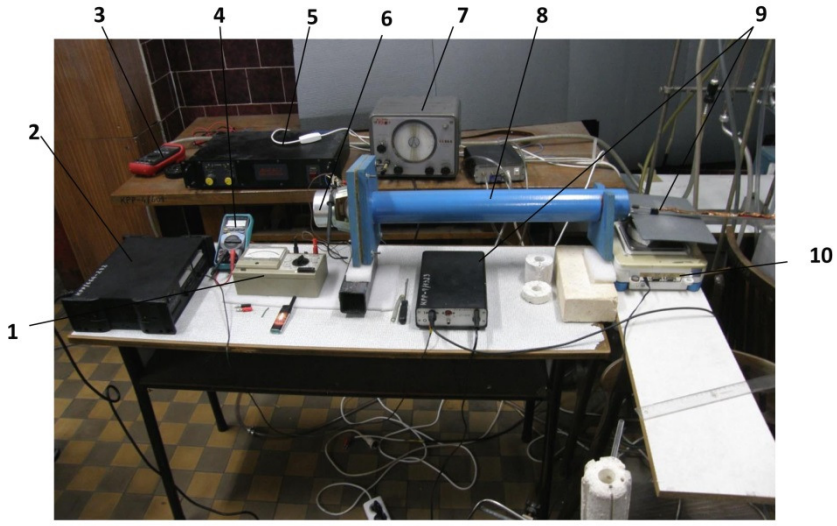
Opis stanowiska badawczego

Ideę stanowiska do gaszenia płomienia falami akustycznymi przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Schemat stanowiska do badania parametrów generowanej fali akustycznej: 1 - tunel aerodynamiczny, 2 - głośnik, 3 - wzmacniacz, 4 - generator częstotliwości, 5 - mikrosonda pomiarowa, 6 - wzmacniacz sygnału sondy, 7 - komputerowy system pomiarowy Dysy Lab

Widok ogólny stanowiska pomiarowego pokazano na rys. 4.

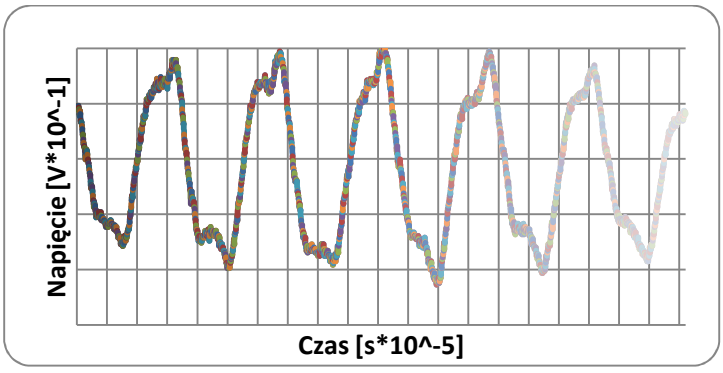


Rys. 4. Stanowisko pomiarowe: 1 - amperomierz, 2 - karta pomiarowa, 3 - woltomierz, wraz z amperomierzem służący do ustalenia mocy generowanej przez wzmacniacz, 4 - woltomierz połączony z sondą akustyczną, pozwalający odczytać ciśnienie akustyczne w falowodzie, 5 - wzmacniacz, 6 - głośnik niskotonowy, 7 - lampowy generator częstotliwości, 8 - falowód, 9 - sonda akustyczna, 10 - waga cyfrowa służąca do pomiaru ubytku masy

Wyniki pomiarów

W tabeli 1 podano przykładowe wartości ciśnienia akustycznego dla początkowej mocy głośnika 5W.

Podstawowe parametry dla jednej z wybranych fali akustycznej przedstawia rys. 5.

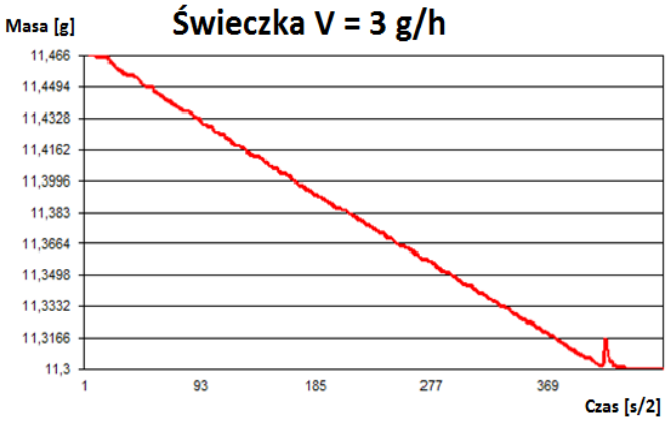


Rys. 5. Oscylacja fali akustycznej o częstotliwości 60 Hz. T = 0,1s

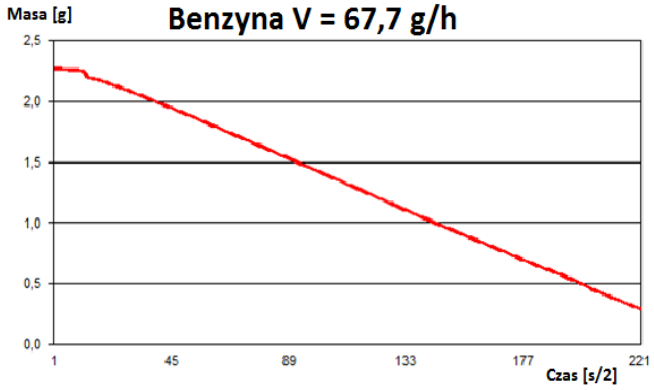
Tab. 1. Pomiar ciśnienia akustycznego dla mocy początkowej 5 W

Hz	U_s , mV	U, V	I, A	P, W	P_{ak} ,Pa
30,00	1,00	11,40	0,45	5,13	3,50
35,00	2,20	12,97	0,43	5,58	7,70
40,00	3,10	13,90	0,46	6,39	10,85
45,00	3,00	14,00	0,60	8,40	10,50
50,00	3,20	13,90	0,70	9,73	11,20
55,00	3,40	13,90	0,75	10,43	11,90
60,00	3,30	13,80	0,75	10,35	11,55
65,00	3,50	13,67	0,75	10,25	12,25
70,00	3,70	13,58	0,75	10,19	12,95
75,00	3,70	13,50	0,75	10,13	12,95
80,00	3,90	13,47	0,75	10,10	13,65
85,00	4,00	13,45	0,75	10,09	14,00
90,00	4,30	13,40	0,75	10,05	15,05
95,00	4,30	13,36	0,70	9,35	15,05
100,00	4,30	13,36	0,70	9,35	15,05
105,00	4,90	13,28	0,70	9,30	17,15
110,00	5,20	13,29	0,70	9,30	18,20
115,00	5,50	13,31	0,70	9,32	19,25
120,00	6,00	13,34	0,70	9,34	21,00
125,00	6,50	13,32	0,65	8,66	22,75
130,00	6,90	13,34	0,65	8,67	24,15
135,00	7,10	13,33	0,65	8,66	24,85
140,00	7,50	13,31	0,64	8,52	26,25
145,00	7,80	13,45	0,64	8,61	27,30
150,00	8,30	13,36	0,62	8,28	29,05

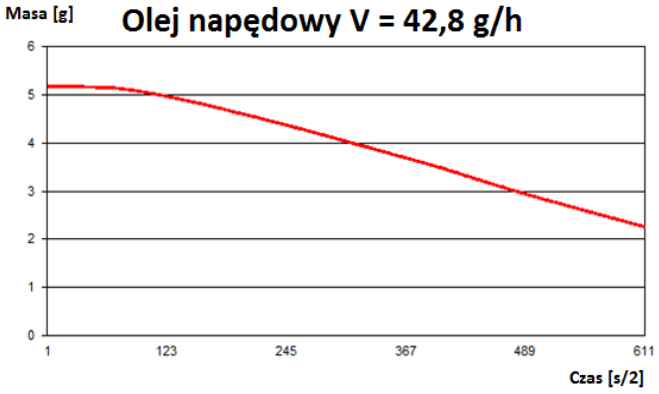
Wartości szybkości spalania wybranych, wygaszanych paliw podano na rys. 6–9.



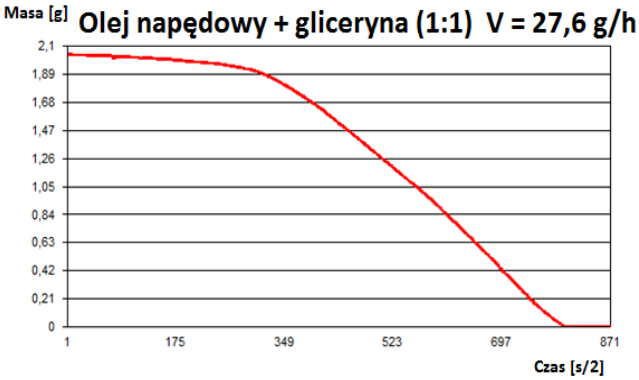
Rys. 6. Zależność ubytku masy w czasie podczas spalania parafiny



Rys. 7. Zależność ubytku masy w czasie podczas spalania benzyny



Rys. 8. Zależność ubytku masy w czasie podczas spalania oleju napędowego



Rys. 9. Zależność ubytku masy w czasie podczas spalania mieszaki oleju napędowego i gliceryny

Parametry fali wygaszającej płomień wybranych paliw podano w tabelach 2–5.

Tab. 2. Wartości krytyczne dla wygaszenia płomienia świecy parafinowej

Hz	U, V	I, A	U_s ,mV	P, W	Pa, Pa	V_{pal} , g/h
30,00	10,50	0,36	0,30	3,78	1,05	3,00
40,00	12,28	0,40	0,90	4,91	3,15	
50,00	14,30	0,75	1,20	10,73	4,20	
60,00	17,80	1,05	1,60	18,69	5,60	
70,00	19,50	1,20	1,80	23,40	6,30	
80,00	25,90	1,60	2,60	41,44	9,10	
90,00	28,70	1,65	4,00	47,36	14,00	
100,00	30,00	1,65	4,30	49,50	15,05	

Tab. 3. Wartości krytyczne dla wygaszenia płomienia benzyny

Hz	U, V	I, A	U_s ,mV	P, W	Pa, Pa	V_{pal} ,g/h
40,00	33,50	1,90	4,50	63,65	15,75	67,70
40,00	31,00	1,70	4,00	52,70	14,00	
40,00	25,75	1,50	2,10	38,63	7,35	

Tab. 4. Wartości krytyczne dla wygaszenia płomienia oleju napędowego

Hz	U, V	I, A	U_s ,mV	P, W	Pa, Pa	V_{pal} ,g/h
40,00	14,30	0,60	1,90	8,58	6,65	42,80
40,00	15,90	0,65	2,20	10,34	7,70	
40,00	18,40	0,80	2,70	14,72	9,45	
50,00	25,50	1,50	2,10	38,25	7,35	
50,00	17,30	1,60	2,40	27,68	8,40	
50,00	17,00	1,60	2,40	27,20	8,40	

Tab. 5. Wartości krytyczne dla wygaszenia płomienia mieszanki oleju napędowego i gliceryny w stosunku 1:1

Hz	U, V	I, A	U_s ,mV	P,W	Pa, Pa	V_{pal} ,g/h
30,00	25,10	1,50	1,30	37,65	4,55	27,60
30,00	21,80	1,30	1,20	28,34	4,20	
40,00	13,67	0,55	1,40	7,52	4,90	
40,00	19,30	0,90	2,30	17,37	8,05	
50,00	27,60	1,60	2,70	44,16	9,45	
50,00	26,60	1,52	2,50	40,43	8,75	

Podsumowanie

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że jednym z kluczowych elementów charakteryzujących falę akustyczną, potrzebnych do wygaszenia płomienia jest nie tyle wielkość ciśnienia akustycznego zaburzającego ośrodek, co częstotliwość, z jaką ten ośrodek jest zaburzany. Częstotliwości niższe wygaszały płomień przy kilkunastokrotnie niżej mocy pracy głośnika, niż miało to miejsce w przypadku wysokich częstotliwości, dla których niejednokrotnie wygaszanie nie nastąpiło w ogóle. Metoda wygaszania płomienia za pomocą fal akustycznych nie może jak na razie być wykorzystywana do gaszenia pożaru na dużą skalę, jednak mogłaby ona znaleźć zastosowanie przy gaszeniu ognia w miejscach trudno dostępnych, tam gdzie płomienie nie zdążyły się jeszcze rozprzestrzenić. Zautomatyzowany system antypożarowy bazujący na generowaniu fal akustycznych, składający się z czujników dymu i ciepła oraz odpowiednio skierowanych głośników niskotonowych, mógłby bez żadnych skutków ubocznych (takich jakie pozostawia po sobie woda lub piana), skutecznie i przede wszystkim szybko zapobiegać pożarom w punktach, gdzie ogień jest najmniej pożądany.

Literatura

[1] Beisner E., Wiggins N.D., Yue K.-B., Rosales M., Penny J., Lockridge J., Page R., Smith A., Guerrero L., *Acoustic flame suppression mechanics in a microgravity environment*, [in:] Microgravity Sci. Technol., Vol 27, 2015, p. 141–144, DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s12217-015-9422-4.

[2] Binbin W., Guangxuan L., *Experimental study on fire extinguishing of water mist with a newly prepared multi-component additive*, [in:] Procedia Engineering, Vol 62, 2013, p. 317–323.

[3] Kordylewski W., *Spalanie i paliwa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
[4] Kowalewicz A., *Podstawy procesów spalania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
[5] Li Z., Wang Q., *Experimental study of explosive water mist extinguishing fire*, [in:] Procedia Engineering, Vol 11, 2011, p. 258–267.
[6] Nam K.K., Dong H.R., *A study on the fire extinguishing characteristics of deep-seated fires using the scale model experiment*, [in:] Fire Safety Journal, Vol 80, 2016, p. 38–45.
[7] Sygut T., *Mgłą w ogień*, [w:] Tygodnik Przegląd, Nr. 39, 2004.
[8] Szargut J., *Termodynamika*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.
[9] Szkarowski A., *Spalanie gazów*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2009.
[10] Tanabe M., Yano T., Kuwahara T., *Numerical simulation on the flame propagation in acoustic fields*, [in:] Int. J. Microgravity Sci. Appl., Vol 25, 2008, p. 371–374.
[11] Węsierski T., Wilczkowski S., Radomiak H., *Wygaszanie procesu spalania przy pomocy fal akustycznych*, [w:] Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, Nr. 2, 2013, s. 59–64.
[12] Yusuke K., Keita I., Hideo O., *Fire extinguishing properties of novel ferrocene/surfynol 465 dispersions*, [in:] Fire Safety Journal, Vol 72, 2015, p. 1–6.
[13] Zambon A.C., Chelliah H.K., *Acoustic-wave interactions with counter-flow single- and twin-premixed flames: finite-rate kinetics, heat release and phase effects*, [in:] Proc. Combust. Institute, Vol 31, 2007, p. 1247–1255.
[14] NFPA 2001 Standard for Clean Agent Fire Extinguising Systems. 2015 Edition.
[15] http://scienceinpoland.pap.pl/en/news/news,16706,a-fog-system-device-factory-has-been-opened-in-suchedniow.html, (data dostępu: 20.05.2016).
[16] http://www.digitaltrends.com/cool-tech/darpas-fire-suppression-system-extinguishes-flames-with-sound/, (data dostępu: 20.05.2016).

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 389–395

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.32

Andrzej Roman
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: romanandrzej@poczta.fm

WPŁYW ZJAWISKA WYPIERANIA PRĄDU NA STRATY MOCY W ANIZOTROPOWYCH MATERIAŁACH MAGNETYCZNYCH

Streszczenie. W pracy określono zależność strat mocy od częstotliwości w anizotropowych blachach magnetycznych, przez które płynie zmienny prąd elektryczny. Do obliczeń przyjęto model Poliwanowa, Pry'a, Beana i Bishopa. W pracy Bishopa określono rezystancję i indukcyjność, rozwiązując równanie Laplace'a. W pracy, wykorzystując model Bishopa, stosując metodę kolejnych reakcji prądów wirowych, określono straty mocy, uwzględniając efekt wypierania prądu.
Słowa kluczowe: anizotropowe blachy magnetyczne, straty mocy.

THE INFLUENCE OF THE SKIN EFFECT ON POWER LOSSES IN ANISOTROPIC MAGNETIC MATERIALS

Abstract. In this work is determined the dependence of the power losses from the frequency anisotropic electrical sheet through which flows an alternating current. For calculation was taken the multidomain wall model of anisotropic sheet. Bishop and Lee examined similar model and defined the influence phenomenon of the current on resistance and inductance solving Laplace's equation. In this paper is defined the influence phenomenon of the current on the power losses using the method of successive reactions of eddy currents.
Keywords: anisotropic electrical sheet, power losses.

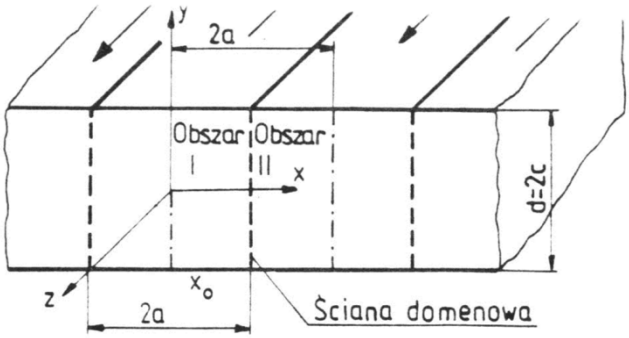
Wstęp

Problem fizycznej natury stra, jak i próby określenia strat za pomocą konwencjonalnych modeli w danych warunkach eksperymentalnych, stanowi zagadnienie, które w praktyce jest niezmiernie trudne do rozwiązania. Wynika to z tego, że dla określenia zależności czasowo-przestrzennych gęstości prądów wirowych, którą możnaby wyznaczyć, posługując się równaniami Maxwella, niezbędna jest dokładna znajomość zmian namagnesowania zachodzących w całej objętości próbki badanego materiału w czasie jej przemagnesowania. Sformułowanie takiej zależności, oddającej rzeczywiste zachowanie się materiału, jest praktycznie niemożliwe. Przyjęcie do analizy konwencjonalnych modeli z tego względu jest analizą ilościową. Problem określenia strat mocy w anizotropowych materiałach magnetycznych był rozważany przez wielu autorów [1–5].

W pracy określono, wykorzystując model Bishopa i Lee [1] elektrotechnicznej blachy anizotropowej, straty mocy. Wykorzystując model i obliczone zależności przez Bishopa i Lee [1], obliczono straty mocy w rozpatrywanym modelu. Rozwiązanie podane przez nich umożliwiło obliczenie indukcyjności i rezystancji blachy. Straty mocy nie były przez nich liczone. Wykorzystując podane zależności oraz metodę kolejnych reakcji prądów wirowych, określono straty mocy. Otrzymana zależność uwzględnia zjawisko wypierania prądu, które w pracy Bishopa i Lee [1] nie było uwzględnione. Umożliwia ona także policzenie strat bez uwzględnienia zjawiska wypierania prądu.

Założenia

W pracy założono, że anizotropowa blacha elektrotechniczna ma strukturę pokazaną na rys.1, z tym, że namagnesowanie w domenach wynosi $\pm M_s$.



Rys.1. Przekrój modelu domenowego anizotropowej blachy elektrotechnicznej [2]

Prąd przepływa prostopadle do płaszczyzny ścian (wzdłuż osi x). Zakłada się, że przez rozważaną blachę płynie prąd o wartości $Ie^{j\omega t}$ na centymetr długości blachy, powodując powstanie pola magnetycznego $H = H(x,y)e^{j\omega t}$ w kierunku osi z. Pole to wymusza przesunięcie ścian Blocha w kierunku osi x od położenia spoczynkowego x=a o wartość $S = s(y)e^{j\omega t}$. Zakładając, że prąd nie jest duży, przesunięcie to jest małe, i odwracalne i można je opisać za pomocą równania [3]:

$$\gamma_E \frac{d^2S}{dy^2} - \beta\frac{dS}{dy} - \alpha S = -2M_s H(a,y)e^{j\omega t} \tag{1}$$

gdzie:

γ_E - energia na jednostkę powierzchni ściany Blocha,

β - współczynnik tłumienia,

α - lokalna uogólniona siła, stała dla małych odwracalnych ruchów ścian.

Eliminując czas z równania (1), otrzymuje się zależność:

$$\gamma_E \frac{d^2s}{dy^2} - (\alpha + j\omega\beta)s = -2M_s H(a,y) \tag{2}$$

Natężenie pola lub, ściślej, jego składowa wzdłuż osi z jest niesymetryczna względem osi x=0 i symetryczna względem osi y=0. Powinny być spełnione także warunki:

$$\frac{\partial\phi}{\partial y} = 0 \quad \text{dla} \quad y = \pm\frac{d}{2} \tag{3}$$

$$E_y(a,y) = 2j\omega M_s s \tag{4}$$

$$H(a,d/2)=I/2 \tag{5}$$

gdzie:

E_y - składowa y pola elektrycznego,

ϕ - potencjał elektryczny.

Natężenie pola magnetycznego lub, ściślej, jego składowa wzdłuż osi z określona przez Bishopa i Lee ma postać:

$$H_0 = \frac{I}{d}y - \sigma\sum_{n=1,3..}^{\infty} A_n \cosh\lambda_n x \sin\lambda_n y \tag{6}$$

gdzie:

$$A_n = \frac{(-1)^{0,5n+1} 4I\omega\left[\omega(N_n+1)+j\omega N_n\alpha_n\right]}{n\pi\gamma\cosh\alpha_n a\left[\omega^2(N_n\beta+1)^2+(N_n\alpha_n)^2\right]}\cdot, \tag{7}$$

$$N_n = \frac{n\pi\tan gh\lambda_n a}{4M_s d\gamma}\cdot, \tag{8}$$

$$\alpha_n = \alpha + \lambda_n^2\gamma_E\ , \tag{9}$$

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{2c}. \tag{10}$$

Określenie strat mocy przy uwzględnieniu zjawiska wypierania prądu

Ze względu na znaczny wpływ zjawiska wypierania prądu na straty zwłaszcza przy wyższych częstotliwościach, zastosowano metodę kolejnych reakcji, do otrzymania zależności, które opisuje to zjawisko. Składowa H obliczona przez Bishopa i Lee [1] spełnia równanie Laplace'a, podczas gdy kolejne składowe spełniają równanie Poissona.

Stosując znaną metodę kolejnych reakcji prądów wirowych [4], obliczono natężenie pola magnetycznego H pierwszej składowej reakcji prądów wirowych:

$$H_1 = j\frac{1}{6}\theta^2\frac{I}{d}\left(\frac{y^2}{d^2}-\frac{1}{4}\right)+\sum_{n=1,3..}^{\infty}\left[\begin{array}{l}K_n\cosh\lambda_n x+\\ +0{,}5\theta^2\sigma\dfrac{A_n}{n\pi}\left(\dfrac{1}{n\pi}\cosh\lambda_n x-\dfrac{2x}{d}\sinh\lambda_n x\right)\end{array}\right]\sin\lambda_n y \tag{11}$$

gdzie:

$$K_n = j\theta^2\sigma\frac{A_n}{2n^2\pi^2}\left[1+2\lambda_n actgh\lambda_n a\right], \tag{12}$$

Do obliczenia start mocy P zastosowano wzór Poyntinga:

$$P = \int_V \mathbf{E}x\mathbf{H}^* dV \tag{13}$$

gdzie: **E** – wektor natężenia pola elektrycznego, **H** – wektor natężenia pola magnetycznego.

Natężenie pola elektrycznego określone jest zależnością:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma} rotH_m \mathbf{1}_\mathbf{z} = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial H}{\partial y}\mathbf{1}_\mathbf{x} - \frac{\partial H}{\partial x}\mathbf{1}_\mathbf{y}\right) \tag{14}$$

Składowe natężenia pola elektrycznego i magnetycznego określone są wzorami:

$$E_x = E_{x0} + E_{x1} \qquad H_x = H_{x0} + H_{x1}$$

$$E_y = E_{y0} + E_{y1} \qquad H_y = H_{y0} + H_{y1} \tag{15}$$

gdzie: indeksami „0" oznaczono składową zerową reakcji prądów wirowych a „1" pierwszą, x, y oznacza składową x lub y natężenia pola elektrycznego i magnetycznego. Wykorzystując otrzymane zależności, określono:

$$E_0 = \frac{1}{\sigma}\left[\frac{I}{d} - \sigma\sum_{n=1,3..}^{\infty} A_n S_n \lambda_n \cos\lambda_n y\right] 1_x + \sigma\sum_{n=1,3..}^{\infty} A_n \lambda_n \sinh\lambda_n x \sin\lambda_n y 1_y \tag{16}$$

$$H_1 = j\frac{1}{6}\theta^2\frac{I}{d}\left(\frac{y^2}{d^2} - \frac{1}{4}\right) + \sum_{n=1,3..}^{\infty}\left[\begin{array}{l} K_n \cosh\lambda_n x + \\ +0{,}5\theta^2\sigma\dfrac{A_n}{n\pi}\left(\dfrac{1}{n\pi}\cosh\lambda_n x - \dfrac{2x}{d}\sinh\lambda_n x\right)\end{array}\right]\sin\lambda_n y \tag{17}$$

$$E_1 = \left\{\frac{j}{6}\theta^2\frac{I}{\sigma d}\left(\frac{3y^2}{d^2} - 0{,}25\right) + \frac{1}{\sigma}\sum_{n=1,3,..}^{\infty}\left[\begin{array}{l} K_n \cosh\lambda_n x + \\ +\dfrac{j}{2}\theta^2\sigma\dfrac{A_n}{n\pi}\left(\begin{array}{l}\dfrac{1}{n\pi}\cosh\lambda_n x - \\ \dfrac{2x}{d}\sinh\lambda_n x\end{array}\right)\end{array}\right]\lambda_n\cos\lambda_n y\right\}\mathbf{1}_\mathbf{x} -$$

$$+\frac{1}{\sigma}\sum_{n=1,3..}^{\infty}\left[\begin{array}{l} K_n\lambda_n \sinh\lambda_n x + j0{,}5\theta^2\sigma\dfrac{A_n}{n\pi}\left(\dfrac{\lambda_n}{n\pi}\sinh\lambda_n x - \dfrac{2}{d}\sinh\lambda_n x\right) - \\ +\dfrac{2x}{d}\lambda_n\cosh\lambda_n x\end{array}\right]\sin\lambda_n y\mathbf{1}_\mathbf{y} \tag{18}$$

Stosując wzór na moc Poyntinga (13), oraz uwzględniając wzór na iloczyn wektorowy, oraz że natężenie pola magnetycznego ma jedną składową wzdłuż osi

z (pozostałe składowe są zerowe), oraz wykonując całkowanie po obszarze V otrzymano:

$$P = \int_{-c}^{c} E_{y1}(a,y)H_0^*(a,y)dy + \int_{-c}^{c} E_{y1}(a,y)H_1^*(a,y)dy + \int_{-c}^{c} E_{y0}(a,y)H_0^*(a,y)dy +$$
$$+ \int_{-c}^{c} E_{y0}(a,y)H_1^*(a,y)dy - \int_{-a}^{a} E_{x0}(x,c)H_0^*(x,c)dx - \int_{-a}^{a} E_{x0}(x,c)H_1^*(x,c)dx -$$
$$+ \int_{-a}^{a} E_{x1}(x,c)H_0^*(x,c)dx - \int_{-a}^{a} E_{x1}(x,c)H_1^*(x,c)dx \tag{19}$$

Uwzględniając warunki brzegowe, otrzymano, że:

$$\int_{-c}^{c} E_{y1}(a,y)H_0^*(a,y)dy = \int_{-c}^{c} E_{y1}(a,y)H_1^*(a,y)dy = \int_{-a}^{a} E_{x0}(x,c)H_1^*(x,c)dx =$$
$$= \int_{-a}^{a} E_{x1}(x,c)H_1^*(x,c)dx = 0 \tag{20}$$

Wykorzystując zależności (6), (15), (16), (17), (18), (19) i (20), obliczono straty mocy w rozpatrywanym modelu:

$$P = \frac{I^2 2a}{\sigma d} \sum_{n=1,3,..}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} \left(-\frac{1}{2} - j\frac{\theta^2}{6} \right) + A_{nI}\omega\frac{d}{a}\left[-j\theta^2 \frac{T_n}{n^2\pi^2} - j\frac{\theta^2 a}{n\pi d} + \frac{1}{2}T_n \right] + \\ + A_{nI}A_{nI}^*\omega^2 \frac{d}{a}\left[-\frac{n\pi}{4}T_n + j\frac{\theta^2}{8n\pi} + \frac{\theta^2}{2}\frac{a}{d} + j\frac{\theta^2}{4}T_n^2\frac{a}{d} \right] \end{array} \right\}$$

, (21)

gdzie:

$$A_n = \frac{(-1)^{0,5n+1} I\omega}{\sigma C_n} A_{nI}, T_n = \tanh\lambda_n a \ , \ S_n = \sinh\lambda_n a \ , \tag{22}$$

Otrzymane wzory pozwalają określić zależność strat od częstotliwości. Uwzględniają one wpływ zjawiska wypierania prądu na straty wywołane przez prądy wirowe.

Wnioski

Stosowanie układów energoelektronicznych powoduje, że obwody magnetyczne pracują w zakresie dużych zmian częstotliwości. Z tego powodu zależności strat od częstotliwości są bardzo istotne. W pracy określono wpływ zjawiska wypierania prądu (częstotliwości) na straty mocy, stosując metodę kolejnych reakcji prądów wirowych. Otrzymane zależności pozwalają określić wpływ zjawiska wypierania prądu oraz struktury domenowej anizotropowego materiału magnetycznego na straty wywołane przez prądy wirowe. Możliwe jest także obliczenie strat bez uwzględnienia zjawiska wypierania prądu.

Literatura

[1] Alberts L., Bishop J. E. L., Lee E. W.: *The behavior of ferromagnetic sheets in alternating electric and magnetic sheet*. Proc. Roy. Soc. A 1963, 276 , s. 112–124.

[2] Jankowski B., Kapelski D., Ślusarek B., Szczygłowski J.: *Determination power loss in Fe-based soft magnetic composites*, Archives of Metallurgy and Materials, t. 60, z. 2, 2015.

[3] Poliwanow K. M.: *Dinamiczeskie charakteristiki fierromagnetikow*. Izwiestia Akademii Nauk 1952, Fizika XVI, nr 4, s. 449 – 464.

[4] Pry R. H., Bean C. P.: *Calculation of the energy loss in magnetic sheet materials using a domain model*. Journal of Applied Physics 1958, vol. 29, s. 532–533.

[5] Roman A.: *Pole elektromagnetyczne w materiałach magnetycznie miękkich o uporządkowanej strukturze domenowej*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, seria Monografie 36, 1996.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 397–413

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.33

Joanna Rut, Tomasz Wołczański
Department of Logistics, Faculty of Production Engineering and Logistics
Opole University of Technology, 75 Ozimska Street, 45-370 Opole
e-mail: j.rut@po.opole.pl

EVALUATION OF TECHNICAL CONDITION AND ORGANIZATIONAL ACTIVITIES IN THE PRODUCTION DEPARTMENT OF THE COMPANY

Abstract. Technical equipment and machinery used in the production halls of companies largely determine work safety. Ensuring efficient production can be achieved by exercising control over the technical condition of machines and industrial equipment or the gradual modernization of the machinery in the continuous improvement process. A very important factor, due to which it is possible to improve actions of the effective production continuity maintenance, is the involvement of employees, both maintenance staff and production operators. The article presents the evaluation of the technical and organizational activities in the production department of the company. It also introduces results obtained from the quantitative survey among employees of the selected production line.
Keywords: company, production department, manufacturing process, maintenance of machines and devices, safety.

OCENA STANU TECHNICZNEGO I DZIAŁAŃ ORGANIZACYJNYCH W DZIALE PRODUKCYJNYM WYBRANEGO PRZEDSIĘBIORSTWA

Streszczenie. Urządzenia techniczne oraz maszyny wykorzystywane w halach produkcyjnych przedsiębiorstw w dużym stopniu decydują o bezpieczeństwie pracy. Zapewnienie sprawnej produkcji uzyskać można poprzez sprawowanie kontroli nad stanem technicznym maszyn i urządzeń przemysłowych czy też sukcesywną modernizację parku maszynowego w ramach procesu ciągłego doskonalenia. Bardzo ważnym czynnikiem dla usprawnienia działań efektywnego utrzymania ciągłości produkcyjnej jest zaangażowanie pracowników, zarówno służb utrzymania ruchu, jak i samych operato-

rów produkcji. Artykuł przedstawia ocenę stanu technicznego i działań organizacyjnych w dziale produkcyjnym badanego przedsiębiorstwa oraz prezentację uzyskanych wyników badań ilościowych z przeprowadzonej ankiety wśród pracowników wybranej linii produkcyjnej.
Słowa kluczowe: przedsiębiorstwo, dział produkcyjny, proces produkcyjny, eksploatacja maszyn i urzadzeń, bezpieczeństwo.

Introduction

Efficient operation of enterprises is mainly based on the technical and organizational structure of production department. The production department in all enterprises is one of the most important. Its proper operation ensures production of finished products on time, in the required quantity and quality at the lowest possible cost. Smooth production process is a joint venture of operation and maintenance, and efficient and effective maintenance of the production department is crucial for manufacturing companies.

Main condition for success of any business enterprise is honouring commitments. In order to achieve this goal it is necessary to ensure reliability of the production department, which means having full control over the technical condition of machinery, equipment and facilities. This in turn requires the ability to predict the damage and possibilities of its corrective maintenance to normal operable state [1].

Machinery, equipment and other fixed assets are one of the most important factors in the production process. The quantity, quality and modernity of machines and devices affect the production capacity of the company, production volume, structure and quality of production [2]. Failures and downtime of machines, equipment and installations generate additional costs for production undertaking. Their reliability directly affects company's productivity and efficient production department. The more often failures and downtime occur, the lower number of finished products, and at the same time, the lower earnings of the organization. Therefore, a priority action of the organization should be machinery maintenance, because only reliable infrastructure and professional services responsible for the removal of possible failures allow avoiding additional financial burdens. Order realization cycles depend on the indicators of productivity, efficiency and so-called ‘bottlenecks’. Technical infrastructure state of production department determines the degree of compliance with the product quality requirements. For this reason, each production unit should know the actual status of its machinery. This is important in a highly competitive environment, where even a minimal advantage over other market players can influence the fate of an undertaking [3].

The aim of this paper is to present the evaluation of the technical and organizational activities in the production department of the company and to present the results obtained from the survey among employees of the selected production line. In order to evaluate the technical condition of the production department, theoretical research tools, i.e. the analysis, synthesis, generalization, comparison and practical research tools in the form of survey are used.

Technical condition and operational safety of machinery and equipment

In many companies, technical condition of the production department determines efficiency of the production process. Production quality and reliability of production systems depend on many factors, mainly the condition of the machinery park [4]. Maintaining technical condition of machines and equipment in operation means to perform ongoing operations aiming at correct operation of machinery and equipment as well as taking preventive measures that reduce the risk of damage to the machinery. These activities are implemented through periodic and scheduled servicing, maintenance of machines as well as measures aimed at failure-free operation of the company. Efficient machinery maintenance helps to increase company effectiveness [5].

Technical system of any enterprise is an important part of the manufacturing process. Its task is to maintain the production capacity on the highest possible level [6]. Technical condition of machinery and equipment is usually described with values of measured symptoms. Therefore, not only effective methods and means of technical diagnostics are taken into account, but also appropriately trained technical personnel [7]. Methods and means of modern technical diagnostics are a tool for diagnosing technical condition of machinery and equipment, which enables rational and safe exploitation [8]. While taking into consideration quality of the system and/or the technical condition of machinery and equipment, their durability should also be regarded. The service life of machinery and equipment can be defined as the ability to maintain the required (normative) operation values in standard operation time. It is the time period, in which the operated machines and equipment maintain their ability to work (also after repair) efficiently in order to fulfil their objective functions that were specified in the design and construction process [9]. Management of machinery and equipment is a set of activities covering planning, organization, management, control and decision-making focused on system resources (human, financial, material and information) in order to achieve efficient use and maintenance of machinery/production department. In this context, the machinery and equipment technical operation effectiveness is evaluated by the usage of

two indicators, which are efficiency (describing the degree of objective achievement) and cost effectiveness (defining the relationship between benefits and expenditures) [10]. The main aspiration criterion in machinery and equipment exploitation is ensuring the longest proper and safe operation. Long term use of machinery and equipment leads to their deterioration. Therefore, there is a need to restore them periodically during the renewal process [11].

In production processes in order to facilitate, accelerate and improve working conditions, properly working machinery and equipment are indispensable. Reliability of these machines is very important in the production process, but its achievement is extremely difficult. Machine failure can be caused by many factors such as inaccurate repairs or improper use. As a rule, in relation to the machinery operation, their load and information on technical failure are usually stored. It is also possible to find information about downtime related to the occurrence of the failure. All the collected information is usually used on regular basis. Information about the failure results in a decision on the actions in respect of repairs to the machine, and sometimes additional control of products manufactured on it, as well as the purchase of spare parts. Rarely, the information is analysed in a broader time period to determine, for example, the cost of downtime associated with failures or for supervision planning [12].

Inspection of technical condition of machines and equipment in production lines is an important element related to enhancing their performance and reliability. For this purpose, among others, are used integrated systems designed for monitoring and machine diagnostics cooperating with software supporting prediction of their technical condition. The use of these system improves safety, increases operational reliability and decreases maintenance costs [13]. In addition, in accordance with Polish regulations, all currently used machinery and equipment at the enterprises must meet minimum requirements related to safety and occupational health in the field of their use. Every employer is obliged to comply with the rules related to operation of machinery, technical equipment and working tools used in his company [14]. It is also worth remembering that safety in the operation of machinery and equipment is strongly influenced by employees. People employed at different positions are responsible for their work and are exposed to certain risks associated with the performance of this work. In this regard, the security also depends on each individual employee the quality of his work. Together with the development of technology it is important to provide adequate security. Therefore, an important element of a good and safe operation of machinery and equipment is the acquisition of new knowledge by their machine operator [15].

Production department characteristics of the enterprise

The analysed manufacturing company was founded 1993. It employs over 250 people. The company specializes in the production of food additives, flavourings, essential oils and food colouring. Work in the manufacturing department is carried out in several shifts. The production process in the is conducted in accordance with the requirements of GMP - Good Manufacturing Practice, which introduces a set of actions defined in order to ensure the proper production process. The company, in which the research was conducted, works in accordance with the principles of Quality Management System ISO 9001, Food Safety Management System (compliance of the implemented system with the ISO 22000: 2005), Environmental Management System ISO 14001 and the Health Safety Assurance System HACCP. The company meets all the requirements of the EU standards in terms of production safety, environmental protection and fire safety.

The company with such a wide range of products must have a well-developed production department. Technical equipment of the production department in the company includes a wide range of machinery equipped with, among others, the station for obtaining flavour (group of devices for restoring fruit flavours), flavour micro dispensers, ploughshare mixers or machinery and equipment for packaging. The production process in the company is the manufacturing process, so it represents a material, energy and information system. It consists of main, auxiliary and adjacent processes. In main production process (connected with the manufacture of the product) machinery, equipment and production workers, who operate them, play an important role, because it is a machine – manual process. Auxiliary processes involve the movement of finished goods to the warehouse. Adjacent processes relate primarily to the health and safety requirements and administrative management. The production process is cyclical, which means that the production of goods takes place in a certain order, maintaining a constant interval between the production start-up and completion of a particular product series.

Technical condition of the production department analysis

Technical condition of the production department examination was carried out visually. During the analysis, special attention was paid to the operation of the production department, technical equipment and all aspects of safety.

Analysing the technical condition of the production department, it was noted that the company has modern automated machinery that meets the strictest technical and organizational requirements. The company over the past five years, thanks to a grant from the European Union, purchased new machinery

and equipment. All newly purchased machinery and equipment are ISO 9001:2000 certified. Therefore, the technical condition of the machinery is at a high level. In the production department there are 7 machines and 5 devices of the so-called old type that, in accordance with the Machinery Directive 2006/42 / EC, have been adapted to the minimum requirements of occupational health and safety with respect to their use. Customized machines and devices have so-called declaration of conformity. All machines and devices are equipped with manuals in Polish. They are the most important source of information about the correct use of a machine or device. Proper functioning of the production department, and in particular its machinery and equipment, ensures the maintenance department. Its main task is to maintain machinery and equipment in good technical condition, ensure the production continuity, make repairs in the event of a machine breakdown as well as execute current repairs and planned maintenance.

While analysing technical state of the production department, it was noted that the positions connected with team operation of machinery and equipment are equipped with warning lights (easily perceptible and understandable for employees). Multi-station machines are equipped with audible and/or light warnings, which automatically emit signals when the machine is about to start working. Moving parts and other machine parts (which in the case of contact with them pose a threat) are covered (with accordance with the law regulations) to a height of at least 2.5 m from the floor level of a workstation. In specific workstations Active Opto-Electronic Protective Devices (AOPD) is installed – it is a system for safe stopping of machinery and/or equipment. It was also noted that the machines and tools as well as their protective equipment are maintained in a state of top technical performance and cleanliness ensuring their use without impairment to workers' safety and health.

During the analysis of the technical production department it was noted that the production hall has the required lighting (also in all workstations) and it is equipped with industrial ventilation ensuring the exchange of air. Moreover, workstations, where there are groups of devices for production of different aromas and flavouring substances (in liquid and solid state), are also equipped with fans and filters to protect workers against the effects of inhaling harmful substances. Furthermore, the personnel operating machines for acquisition of flavours is equipped with personal protective equipment.

Analysing the traffic organization in the production department, it was noted that all possible technical security systems were applied. Traffic and evacuation routes in the production department have been marked in accordance with the required regulations. Rules for the movement of vehicles in the production hall were established. The movement speed of the vehicles was restricted and appropriate signs in the passageways were installed. In places, which are poorly or completely invisible to the operator of the machine (e.g. forklift)

safety mirrors, improving visibility of both machine operators and other workers in the communication routes, were used. In addition, it was observed that in the production department there are so-called contactless security systems like RFID (Radio Frequency Identification) that use radio frequency radiation to detect the presence of people in the working area of a particular vehicle, e.g. forklift.

The analysis of technical condition of the production department in the company clearly showed a very high functional level. The production department is equipped with modern machinery, equipment and collective protective equipment. The personnel are equipped with personal protective equipment. The analysis indicated that the production department has a technical security system. All the traffic routes are appropriately marked and contactless security system is used. In addition, appropriate condition of the machinery is secured by the maintenance department, whose employees constantly monitor the technical condition of machinery and equipment, eliminating failures and downtimes. To summarize, we can conclude that the entire production process in the production department is realized in safe conditions for people, as well as raw materials and finished products.

Research methodology

Analysis of the technical condition of the production department was followed by a survey conducted among employees of a selected production line. The chosen production line manufactures finished products weighing 500 g. The quantitative research methods were implemented by the usage of a standardized paper questionnaire. The survey was completely anonymous and it was carried out in order to obtain the employees' opinion regarding the general technical state of the production department, hazards occurring in the workplace as well as compliance with safety regulations. The respondents are women and men of different ages. All those who took part in the study were over 18 years of age.

Results of the survey

The study involved 32 employees. However, the analysis includes 29 correctly filled questionnaires. 3 of the questionnaires were rejected and not taken into consideration, because they were not properly filled. Age range of the respondents includes people from 18 to over 50 years old, fig. 1. The questionnaire, apart from respondent's particulars, contained 7 multiple choice questions. The questions in the questionnaire concerned the following areas:

- technical state of the production department,
- frequency of breakdowns and stoppages,
- knowledge concerning the hazards existing at particular workstations,
- maintaining order and cleanliness at the workplace,
- use of personal protective equipment,
- equipment of machinery and technical devices with emergency shutdown systems,
- equipment of machinery and technical devices with audible warning systems.

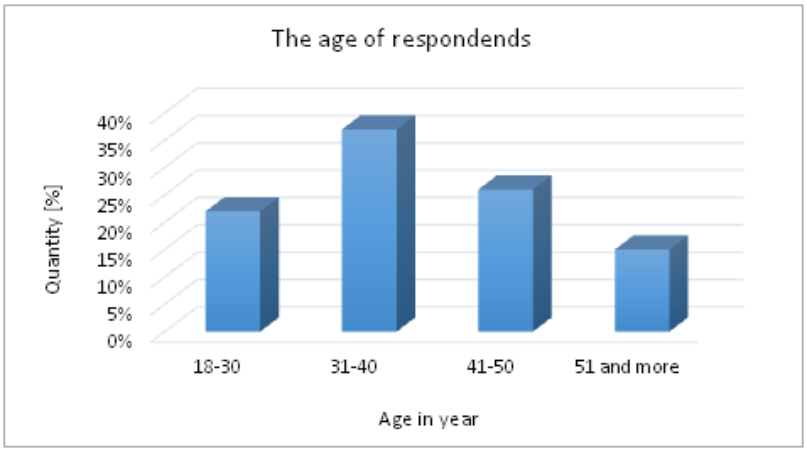


Fig. 1. Age of responders taking part in the survey
Source: Own elaboration.

Analysing the age of the respondents participating in the survey, most people working in the selected production line are between the ages of 31 and 40 years old, another age group is represented by respondents in the group of 41-50 year-olds. Large group is also represented by respondents in the aged 18-30. The rest of the surveyed people, aged 51 and older, create a group of not more than 20 % of respondents.

The surveyed group is dominated by persons with secondary education 43%. In second place there are people with vocational education 34%. Respondents with higher education represent the group of 23%. Considering the professional experience of the employees, the largest percentage of respondents has worked from 10 to 20 years (42%). With experience ranging from 5 to 10 years there are 27% of the respondents, 19% of respondents are employees with experience of more than 20 years, and 12% of the respondents are employees with professional experience up to 5 years.

The first question in the survey is related to the overall assessment of the technical production department, fig. 2.

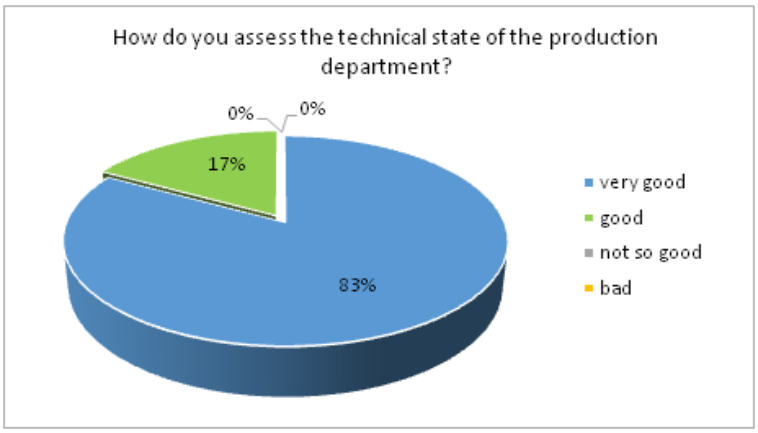


Fig. 2. Technical state of the company's production department
Source: Own elaboration.

Analysing the results concerning technical state of the production department, it can be seen that all respondents (100 % of them) indicated a positive response. None of the respondents chose a negative response, which means that the respondents evaluate the technical condition of the production department at a very high level. The reason for this may be new automated machinery, safe performance of work at the workplace or general feeling of security among the workers. In summary, it can be stated that the technical condition of the production department not only fulfils high organizational and technical requirements, but also meets expectations of employees in terms of security.

The second question in the survey is connected with the frequency of breakdowns and stoppages, fig. 3.

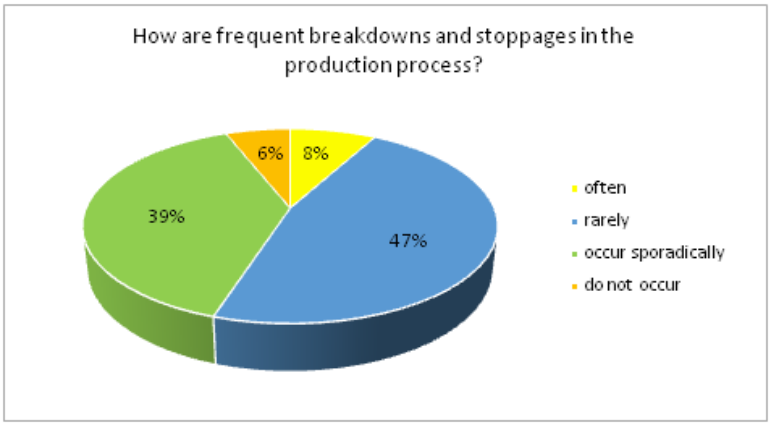


Fig. 3. Frequency of breakdowns and stoppages
Source: Own elaboration.

Analysing the results obtained for the frequency of failure or downtime, it can be seen that in total 86 % of respondents marked the answers: 'seldom' – 47 % or 'occasionally' – 39 %. Only a small number of respondents indicated answers: 'often' – 8 % or 'do not occur' – 6 %. In summary, it can be stated that failures and downtime occur sporadically or once in a while. Their occurrence on production lines is normal in the operation process of machines and equipment. From the results it is clear that machine breakdowns and stoppages happen rarely.

The third question in the survey is related to the knowledge of hazards that may occur at particular workstations, fig. 4.

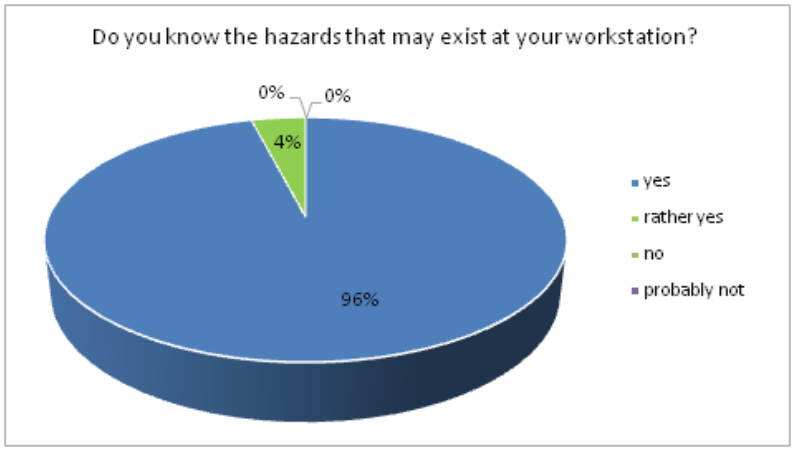


Fig. 4. Personnel knowledge on the hazards occurring at particular workstations
Source: Own elaboration.

While analysing results concerning the knowledge of the hazards at particular workstations, it can be noted that all the respondents (100 %) marked positive answers. None of them chose a negative response. Therefore, it can be concluded that employees are aware of the hazards occurring at particular workstations. None of the respondents selected answer 'no' or 'probably not'. To sum up, it can be stated that the personnel operating the machinery and equipment is very well informed of the dangers that may occur during the use of machinery and equipment. It has to be also underlined that specialized training is of great importance in this matter, because without it the employees would not be able to perform their duties at the workstation.

The fourth question in the survey refers to the maintenance of order in the workstation, fig. 5.

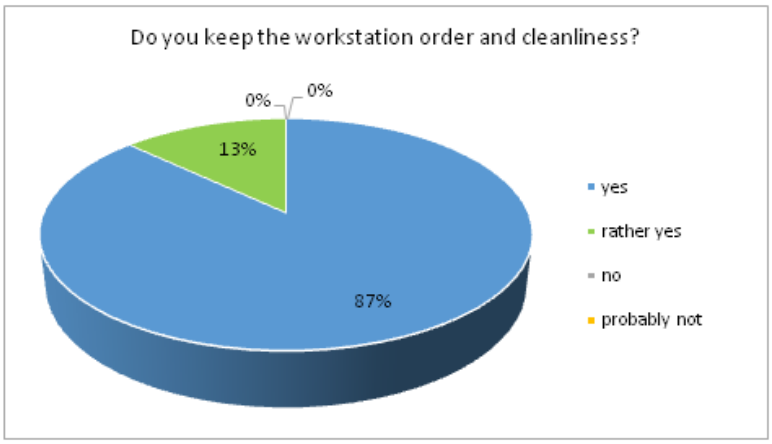


Fig. 5. Maintaining order and cleanliness at the workstation
Source: Own elaboration.

The results concerning the maintenance of order and cleanliness at the workplace show that virtually 100 % of the respondents chose the answer 'yes' – 87 % or 'rather yes' – 13 % . None of the respondents indicated a negative response, which means that the respondents are aware of the huge benefits that can be gained by keeping their workstations in order. In summary, it can be said that employees are aware of the hazards that may be caused by disorder at the workplace. Workstations, which are kept clean, contribute to increased safety and better quality of work.

The fifth question in the questionnaire applies to the use of personal protective equipment, fig. 6.

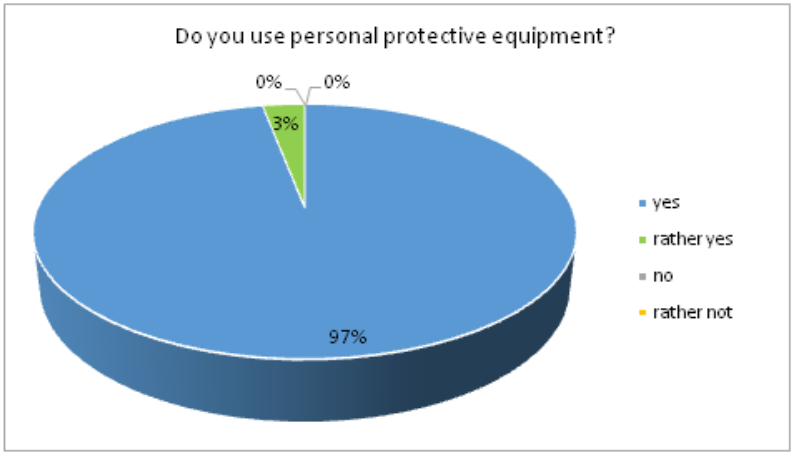


Fig. 6. The use of personal protective equipment
Source: Own elaboration.

Analysing the results concerning the use of personal protective equipment, it can be noticed that 97% of respondents use personal protective equipment. Only 3% of respondents chose the answer 'rather yes'. None of the respondents noted a negative response. In general, we can conclude that the whole personnel (100% of respondents) in the workplace use personal protective equipment, which protects their life and health. In addition, it can be concluded that respondents are aware of the risks arising in the workplace, as well as consequences of not using personal protective equipment and non-compliance with the safety regulations.

The sixth question in the questionnaire is related to equipping machines and technical devices with emergency stop systems, fig. 7.

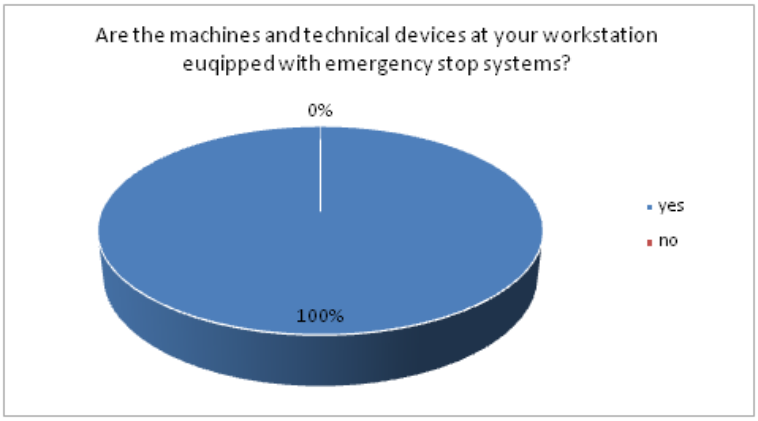


Fig. 7. Machinery and technical devices with emergency stop systems
Source: Own elaboration.

Results of the research prove that machinery and technical devices used in the enterprise are equipped with emergency stop – 100% of the responders answered 'yes' to this question. This means that each workstation using machines and devices has emergency shutdown system. None of the respondents chose a negative response, which means that in the company there are no workstations without emergency stop system. All in all, it should be concluded that employees' security is very important for the company. The use of technical systems of emergency stop certainly helps to minimize the number of adverse events.

The seventh question in the questionnaire gives the answer if the machines and technical devices in the company are equipped with audible warning systems, fig. 8.

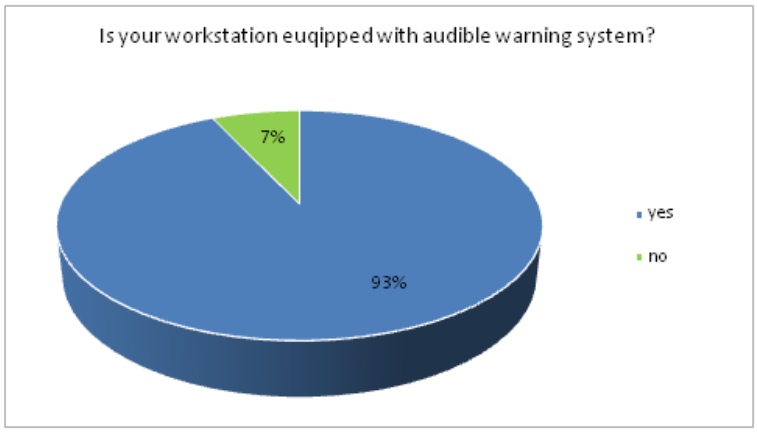


Fig. 8. Equipment of machines and technical devices with audible warning systems
Source: Own elaboration.

Obtained results show that 97% of respondents confirm that machinery and technical devices used in the company are equipped with audible warning systems. Only a small group of respondents (7%) answered 'no'. Thus, we can conclude that the audible warning systems are present in the most of the workstations. It is not clear why 7% of respondents chose a negative answer. It can be only assumed that workstations of these respondents do not have audible warning systems, because there are no risks requiring the sound signal. To summarize, we can conclude that audible warning systems are one of the main elements ensuring safety in the workplace. Thanks to the audible warning system, it is possible to provide quick transmission of information about the threat and effectively manage evacuation of people from dangerous areas.

Analysis of accident rate – results of the research

The analysis covers accidents, which happened in the production department over the period 2005–2015. Accidents taken into account were directly associated with the operation of machinery and equipment in the workplace. Moreover, they caused injuries to workers, fig. 9.

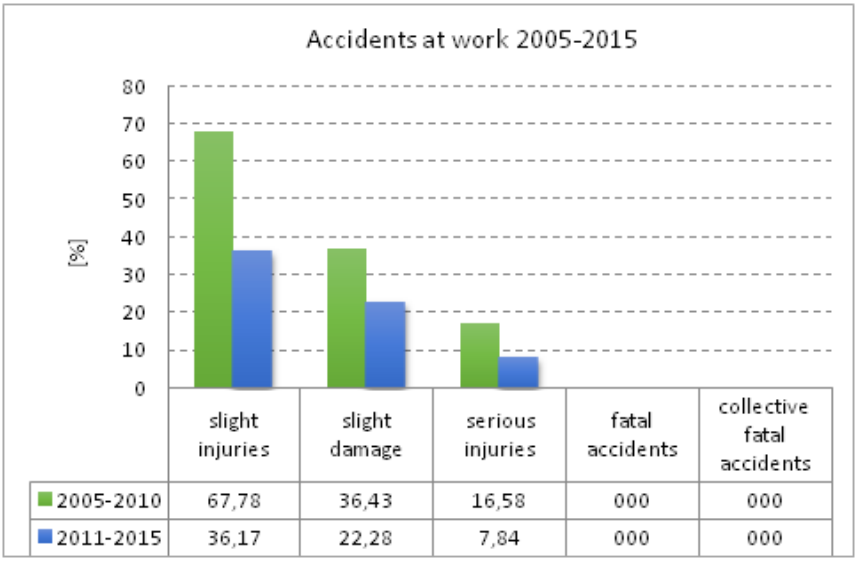


Fig. 9. Comparison of the total number of accidents occurring in 2005–2010 and 2011–2015
Source: Own elaboration.

Analysing the list (in %) of accidents at work illustrated in fig . 9, it is easy to notice that there is a large decrease of accidents in the studied years. Comparison of the period 2005–2010 with the period 2011–2015 clearly shows the difference in the amount of accidents. Some accidents still occur in the workplace causing slight injuries, slight damage or serious injuries to employees. However, when we compare years 2011–2015 with the period 2005–2010, it becomes obvious that the number of accidents at work dropped significantly. Such a visible reduction in the number of accidents at work is mainly due to modern automated machinery that meets the most stringent technical and organizational requirements. High safety standards are also very important. Final key factor is awareness, knowledge and experience of the employees. In the analysed period in the workplace, there were no fatal accidents or collective fatal accidents.

In summary, it should be noted that an important element in the safe operation of machinery and equipment is complying with safety regulations. Being aware that a hazardous event may happen is an important part of the continuous improvement process. Security at every workstation should be a priority for every enterprise.

Conclusions

The aim of the research was to assess the technical condition of the production department in the chosen company and to present the results obtained from the survey among personnel of the selected production line.

Visual analysis of the technical condition of the production department clearly showed that the department has modern automated production machinery that meets the strictest technical and organizational requirements. Security in the researched department is at a very high level. All the machines and equipment are certified according to ISO 9001:2000 or comply with the minimum requirements for the use of work equipment in accordance with the Machinery Directive 2006/42 / EC. Technical condition analysis of the production department also proved that it possesses technical security system and required lighting. Furthermore, it is equipped with industrial ventilation system ensuring air exchange.

Quantitative research was conducted in the form of a survey among employees of the selected production line. Its aim was to obtain their opinion on the general technical condition of the production department, hazards that may occur in the workplace and compliance with safety rules. Analysing the obtained results, it can be concluded that all respondents (a total of 100 % of respondents) were satisfied with the quality of the technical condition of production department, its equipment and the overall safety level at work. Results of the survey among employees clearly showed that incidents of failure or downtime on production lines are sporadic. It also demonstrates that maintenance department effectively supervises technical condition of machinery and equipment, which ensures smooth and trouble-free operation of the production department. Employees are well aware of the risks that may occur at the workplace. Employees also know what substantial benefits derive from the use of personal protective equipment. Moreover, they are well informed why it is crucial to maintain their workstations in order. Research results also inform us that emergency stop and audible warning systems are widely used in the workplace. While analysing the results concerning the frequency of accidents at work over the period 2005–2015 it was noticed that since 2011 there was a large decrease in the number of accidents at work. It can be concluded that key factors, having crucial impact on the current condition of the enterprise, are modern machinery, technical security systems of machines and equipment as well as the experience and knowledge of the employees.

Literatura

[1] http://www.broneks.net/wp-content/uploads/2007/11/22_Utrzymanie_ruchu_maszyn.pdf (dostęp: 29.04.2016).
[2] Kwiatkowska A., *Zagadnienia działalności remontowej w przedsiębiorstwie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2006.
[3] Woźnicka K., Sikora K., *Model utrzymania sprawności produkcyjnej maszyn, jako kluczowy czynnik rozwoju przedsiębiorstwa produkcyjnego*, http://www.ptzp.org.pl/files/konferencje/kzz/ artyk_pdf_2014 /T2/t2_725.pdf (dostęp: 25.04.2016).
[4] Duplaga M., Stadnicka D., *Wdrażanie TPM w praktyce dużego przedsiębiorstwa*, Technologia i Automatyzacja Montażu nr 3, Wydawnictwo SIGMA-NOT, Warszawa 2009, s. 25–32.
[5] http://psams.pl/dzial-utrzymania-ruchu/ (dostęp na dzień 10.05.2016).
[6] Kłos S., Patalas-Maliszewska J., *Badania kluczowych problemów w zarządzaniu utrzymaniem ruchu*, [w:] Knosala R. (red.): Innowacje w Zarządzaniu i Inżynierii Produkcji, Tom II, Oficyna Wydawnictwo PTZP, Opole 2014, s. 678.
[7] Żółtowski B., Tylicki H., *Wybrane problemy eksploatacji maszyn*, Wydawnictwo Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. St. Staszica w Pile, Piła 2004, s.7–8.
[8] Żółtowski B., *Doskonalenie systemów eksploatacji maszyn*. Problemy eksploatacji nr 2, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2012, s. 7–20.
[9] Niziński S., *Eksploatacja obiektów technicznych*, Wydawnictwo i Zakład Poligrafii Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2002.
[10] Niziński S., Żółtowski B., *Zarządzanie eksploatacją obiektów technicznych za pomocą rachunku kosztów*, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Wydawnictwo MARKAR – B.Ż., Olsztyn-Bydgoszcz 2002.
[11] Legutko S., *Podstawy eksploatacji maszyn i urządzeń*. Wydawnictwo WSiP, Warszawa 2004.
[12] Duplaga M., Stadnicka D., *Wdrażanie TPM w praktyce dużego przedsiębiorstwa*, Technologia i Automatyzacja Montażu nr 3, Wydawnictwo SIGMA-NOT, Warszawa 2009, s. 25–32.
[13] http://www.utrzymanieruchu.pl/menu-gorne/artykul/article/monitorowanie-diagnostyka-prognozowanie-systemy-nadzoru-maszyn-czi/ (dostęp: 08.05.2016).

[14] Królczyk G., Rut J., *Assessment of conformity of machines – universal lathe as an example*, (red.) M. Gajek, O. Hachkevych, A. Stanik – Besler, [w:] Manufacturing processes. Some problems, Volume III Safety engineering in manufacturing processes, Studia i Monografie z.332, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 2012, s. 9–19.
[15] Łabanowski W., *Bezpieczeństwo użytkowania maszyn*, Poradnik dla pracowników, Warszawa 2014, http://www.pip.gov.pl/pl/f/v/97507/maszyny.pdf (dostęp: 10.05.2016).

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 415–426

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.34

Mikhail Selianinau
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: m.selianinov@ajd.czest.pl

APPLICATION OF MODULAR COMPUTING TECHNOLOGY FOR CREATING A CRYPTOGRAPHIC INFORMATION SECURITY SYSTEM

Abstract. In the present paper, we deal with the application of the parallel modular computing structures for creating a cryptographic information security system. The proposed computer-arithmetical base of the modular computing technology within the minimal redundant modular coding allows us to attain an essential increase of performance, degree of internal parallelism and data encryption rate of cryptographic algorithms. The designed parallel encrypting algorithm is characterized by a maximum level of unloading of the real time computing process from the labor-consuming calculations, which can be realized by means of the look-up tables formed at a stage of preliminary calculations.
Keywords: information security, cryptosystem, cryptogram, encryption, modular arithmetic, modular number system.

ZASTOSOWANIE MODULARNEJ TECHNOLOGII OBLICZENIOWEJ DO TWORZENIA KRYPTOGRAFICZNYCH SYSTEMÓW OCHRONY INFORMACJI

Streszczenie. W niniejszej pracy mamy do czynienia z zastosowaniem równoległych modularnych struktur obliczeniowych przy tworzeniu kryptograficznych systemów ochrony informacji. Zaproponowano komputerowo-arytmetyczną bazę modularnej technologii obliczeniowej, która, w ramach minimalnie nadmiernego kodowania modularnego, pozwala znacznie poprawić skuteczność oraz zwiększyć stopień równoległości i szybkość realizacji przekształceń kryptograficznych. Opracowany algorytm szyfrowania charakteryzuje się maksymalnym zmniejszeniem rzędu złożoności obliczeniowej

przez zrealizowanie w czasie rzeczywistym skomplikowanych i żmudnych obliczeń za pomocą wstępnie wygenerowanych tabel.
Słowa kluczowe: bezpieczeństwo informacji, kryptosystem, kryptogram, szyfrowanie, modularna arytmetyka, modularne systemy liczbowe.

Introduction

The development of computer technology, emergence of new multimedia means and high-bandwidth networks has led to the need to apply the new technologies providing the real time processing and transmission of large volumes of data in the modern information systems. Therefore, the problem of ensuring confidentiality and integrity of information requires the high performance of used data security systems.

When the cryptographic information security systems (CISS) is created it is necessary increasingly more often to solve the problems requiring fast carrying out of large volumes of high-precision calculations. The conventional methods for implementation of such tasks based on positional arithmetic are not adequately efficient and in many cases are simply unacceptable owing to internal structure of sequential computer algorithms. The actuality of creation and implementation in practice of essentially new computing technologies of fast parallel high-precision calculations in CISS, first of all, a modular technology of information processing, is also defined by this circumstance [2, 5, 7, 9, 10].

In this paper, we consider the possibility of using modular computing structures (MCS), in possession of the maximal level of internal parallelism, in constructing of CSII. The computer-arithmetical base of modular computing technology (MCT) which within the minimum excess modular coding allows us significantly to increase performance, degree of parallelism and execution speed of cryptographic algorithms is offered.

Principles of block chipper in CISS

The mathematical data encryption algorithms that prevent confidential information leakage are the basis behind the methods used in CISS. The plaintext message is a linear sequence of symbols from some alphabet. As examples of the alphabets used in modern information systems we can cite the following alphabets such as the common alphabet of Latin letters, the Cyrillic alphabet, the ASCII alphabet, etc. [1, 3, 4, 8, 17].

Let us denote the plaintext message by T, and corresponding to it ciphertext (cryptogram) by C. Then, the encryption can be represented as a function E which converts a plaintext T into a ciphertext C:

$$C = E(T, K_E) \tag{1}$$

Similarly, the decryption can be represented as a function D which converts a ciphertext C into a plaintext T:

$$T = D(C, K_D). \tag{2}$$

In formulas (1) and (2) K_E and K_D designate an encryption and decryption keys respectively. In the case when $K_E = K_D$ we have a symmetric cryptographic system, otherwise when $K_E \neq K_D$ a cryptographic system is asymmetric [1, 3, 17].
The development of data encryption algorithms based on the rational choice of functions which transform the plaintext message to the cryptogram. The idea of direct application of such a function to the whole message is implemented very rarely. In practice, all applicable cryptographic transformations are associated with the partition of a message into a lot of fixed-length blocks, each one of them is encrypted separately. This approach simplifies essentially the encryption problem and allows an unlimited length data burst enciphering.

Let us consider a method of block encryption of a data stream. The plaintext T is partitioned into blocks $T_1, T_2, \dots, T_s$, where T_j $(j = 1, 2, \dots, s)$ represents a finite sequence of characters of some alphabet having a specified length. At the same time the formation of the corresponding sequence of cryptograms $C_1, C_2, \dots, C_s$ requires s encryption operations. Therefore, the transformation (1) can be rewritten in the following form:

$$\begin{cases} C_1 = E(T_1, K_{E,1}), \\ C_2 = E(T_2, K_{E,2}), \\ \quad \dots \ \dots \ \dots \\ C_s = E(T_s, K_{E,s}). \end{cases} \tag{3}$$

It should be noted that the plaintext blocks $T_1, T_2, \dots, T_s$ can be formed out of messages belonging to the same user or out of independent messages belonging to s different users. Both a one key $K_E = K_{E,1} = K_{E,2} = \dots = K_{E,s}$ and a set $\{K_{E,1}, K_{E,2}, \dots, K_{E,s}\}$ of s keys corresponding to the number of plaintext blocks can be used for encryption. At the same time, it does not matter whether in series or in parallel each of enciphering processes is occurred.

The process of block decryption of a data stream may be also described similarly. The transformation (2) can be represented as follows

$$\begin{cases} T_1 = D(C_1, K_{D,1}), \\ T_2 = D(C_2, K_{D,2}), \\ \quad \dots \ \dots \ \dots \\ T_s = D(C_s, K_{D,s}). \end{cases} \tag{4}$$

At the same time, the sequential or parallel implementation of (4) is possible too.

Block ciphers are the basis on which realized almost all modern cryptosystems and their characteristic feature consists in the fast processing speed. In the block cryptographic algorithms all operations performed on data are based on the fact that the transformable block can be represented as a non-negative integer number which belongs to the range corresponding to its digit capacity.

The plaintext block coding

Let us an alphabet $A = \{a_1, a_2, \dots, a_k\}$ containing k unique characters be generally set. Let us consider the plaintext block T_j $(j = 1, 2, \dots, s)$ representing a character string of length l over the alphabet A. It is possible to use the following method of encoding of a given string. For this purpose, we will set a numbering on the alphabet, i.e. we will assign a number from 0 to $k - 1$ to each character of the alphabet A: $a_1 \to 0, a_2 \to 1, \dots, a_k \to k - 1$. Now the string represents a sequence of numbers of the $\lceil \log_2 k \rceil$-bit length from the set $\{0, 1, \dots, k - 1\}$ ($\lceil x \rceil$ designates the nearest to x integer at the right). In this case, the number of bits for representation of the same plaintext block is equal to $l \cdot \lceil \log_2 k \rceil$.

Another method of encoding consists in representation of the considered string T_j as some natural number X_j in the number system with a base p $(j = 1, 2, \dots, s)$. At the same time, we have:

$$X_j = \sum_{i=0}^{l-1} T_j[i] \cdot p^i, \qquad (5)$$

where $0 \le X < p^l, T_j[i]$ is a number corresponding to the ith character of string T_j, $T_j[i] \in \boldsymbol{Z}_p = \{0, 1, \dots, p - 1\}$. Thus, some integer X_j from the range $[0, p^l)$ corresponds to the specified string T_j of length l over the alphabet A. It is clear, that to the different blocks there will correspond the different integer numbers and vice versa. Therefore, now it is possible to operate with these numbers instead of character strings. For example, in order to transfer a block T_j over a communication channel it is enough to transmit the corresponding number X_j which requires $L = \lceil \log_2 p^l \rceil = \lceil l \cdot \log_2 p \rceil$ bits for binary representation. The defined encoding version is called a polynomial encoding because it is necessary to calculate a polynomial for receiving the values of X_j (see. (5)).

Thus, in conventional CISS operating at positional number system the plaintext T is interpreted as a set of blocks T_j $(j = 1, 2, \dots, s)$ representing a binary code of corresponding numbers X_j:

$$\begin{cases} X_1 = \left(x_{L-1}^{(1)},\ x_{L-2}^{(1)}, \dots, x_0^{(1)}\right)_2, \\ X_2 = \left(x_{L-1}^{(2)},\ x_{L-2}^{(2)}, \dots, x_0^{(2)}\right)_2, \\ \dots\ \dots\ \dots \\ X_s = \left(x_{L-1}^{(s)},\ x_{L-2}^{(s)}, \dots, x_0^{(s)}\right)_2. \end{cases} \quad (6)$$

The binary number $Y_j = \left(y_{L-1}^{(j)},\ y_{L-2}^{(j)}, \dots, y_0^{(j)}\right)_2$ belonging to the range $[0, 2^L)$ similarly corresponds to the cryptogram C_j $(j = 1, 2, \dots, s)$.

The level of computational complexity of the used encryption algorithms (3) and (4) is a main factor that does exert a significant influence on qualitative characteristics of CISS. At the present time there exists a situation when the use of conventional representation of information and positional arithmetic in many cases cease to meet the increased requirements for the CISS performance. One of the ways to improve a CISS is the transition to the unconventional computing arithmetic, i.e. by performing all the computations using a modular number system (MNS), that allows us to parallelize the encrypting and decrypting processes and to attain the essential increase in data processing rate [2, 5, 7, 9, 10].

The computer-arithmetical basis of modular computing technology for creating a CISS

At the present time a MCT is widely used in parallel processing systems to solve problems demanding fast and exact calculations. The spectrum of such tasks covers, in particular, procedures of digital signal processing, carrying out calculations in the ranges of large numbers, creation of high-speed computer aids for performing of multiplication and exponentiation operations over big modules, mainly multiplicative procedures on the basis of Barret's and Montgomery's reduction schemes and so on [2, 5, 7, 9, 10-12, 15, 16].

A classic MNS on the set of integers $\boldsymbol{Z}$ is determined by means of pairwise relatively prime modules $m_1, m_2, \dots, m_k$ $(k \geq 2)$. In the given MNS the number $X \in \boldsymbol{Z}$ is represented as $X = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k)$, where $\chi_i = |X|_{m_i}$; we shall designate through $|x|_m$ the element of the set $\boldsymbol{Z}_m = \{0, 1, \dots, m-1\}$ that is congruent to x modulo m. In the nonredundant MNS with the bases $m_1, m_2, \dots, m_k$ it is possible to code at most $M_k = \prod_{i=1}^{k} m_i$ integers. At the same time the sets $\boldsymbol{Z}_{M_k} = \{0, 1, \dots, M_k - 1\}$ and $\boldsymbol{Z}_{\boldsymbol{M_k}}^{-} = \{-\lfloor M_k/2 \rfloor, -\lfloor M_k/2 \rfloor + 1, \dots, \lceil M_k/2 - 1 \rceil\}$

are usually used as a range of MNS (the designation $\lfloor x \rfloor$ is used for the nearest to x integer at the left) [2, 5, 13, 14].

In the MNS with the bases $m_1, m_2, \ldots, m_k$ the modular operations (addition, subtraction and multiplication without overflow check) on any two integers A and B, represented by means of modular codes (MC): $A = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k)$, $B = (\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_k)$ ($\alpha_i = |A|_{m_i}$, $\beta_i = |B|_{m_i}, i = 1, 2, \ldots, k$), are carried out independently for each base, i.e. by the rule

$$A \circ B = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_k) \circ (\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_k) =$$
$$= \left(|\alpha_1 \circ \beta_1|_{m_1}, |\alpha_2 \circ \beta_2|_{m_2}, \ldots, |\alpha_k \circ \beta_k|_{m_k}\right) (\circ \in \{+, -, \times\}). \quad (7)$$

The natural internal parallelism of MNS caused by the lack of interdigit carry propagation during performance of modular operations (7) holds a central position in all the advantages of modular arithmetic (MA). Since the components of the MC have a small code length and the ring operations are performed in the MNS independently for each module then the MA gives in essence new possibilities to increase the computation speed. The mentioned property is of particular importance especially for applications of MCT in cryptography.

The positional value of the number X can be obtained by its MC. The decoding mapping $\boldsymbol{\Phi}_{MNS}: \boldsymbol{Z}_{m_1} \times \boldsymbol{Z}_{m_2} \times \ldots \times \boldsymbol{Z}_{m_k} \to \boldsymbol{D}$ for the MNS with a range $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{Z}_{M_k}$ which associates the MC $(\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_k)$ with an element $X \in \boldsymbol{D}$ can be realized according to the Chinese Remainder Theorem by means of the relations

$$X = \sum_{i=1}^{k} M_{i,k} \left| M_{i,k}^{-1} \chi_i \right|_{m_i} + \rho_k(X) M_k, \quad (8)$$

$$X = \sum_{i=1}^{k-1} M_{i,k-1} \left| M_{i,k-1}^{-1} \chi_i \right|_{m_i} + I(X) M_{k-1}, \quad (9)$$

where $M_{i,l} = M_l / m_i$, $M_l = \prod_{i=1}^{l} m_i$ $(l = k-1, k)$; $\rho_k(X)$ and $I(X)$ are an integral characteristics of MC called a rank and an interval index (II) of a number X with respect to the modules $m_1, m_2, \ldots, m_k$, respectively; $|c^{-1}|_m$ designates the multiplicative inversion of an integer c modulo m which is defined as an element d of a ring $\boldsymbol{Z}_m$ such that $|cd|_m = 1$. For any c relatively prime to m the value $d = |c^{-1}|_m$ always exists and is unique. The expressions (8) and (9) are called a rank form and an interval-modular form (IMF) of an integer X, respectively [2, 5].

The main component of optimization process of the MCS applied to creation a CISS consists in simplification of the basic non-modular procedures, first of all, the operations of transformation and expansion of MC realized on the basis of

relations (8) and (9). In the classical MNS the calculation of a rank characteristic $\rho_k(X)$ and an interval index $I(X)$ needs an application of the general algorithm for generating the integral characteristics of MC which is quite difficult and labor-consuming [2, 6].

As is generally known, it is possible to improve significantly the arithmetic properties of MNS and to optimize the algorithms of MA by introducing the so-called minimal additional redundancy which is carried out by some reduction of the effective range of MNS. The minimal redundant modular coding $\boldsymbol{\Phi}_{MRMNS}: \boldsymbol{Z_{m_1}} \times \boldsymbol{Z_{m_2}} \times ... \times \boldsymbol{Z_{m_k}} \to \boldsymbol{D}$ provides the use of the range $\boldsymbol{D}$ with a cardinal number $|\boldsymbol{D}| < M_k$. The resulting redundant MNS is naturally a restriction of the original non-redundant MNS and possesses all its advantages. In the case of redundant MNS a set $\boldsymbol{Z_{2M}^{-}} = \{-M, -M+1, ..., M-1\}$ is usually applied as a range $\boldsymbol{D}$, where $M = m_0 M_{k-1}, m_0$ is a fixed natural number.

The essence of the principle of minimal redundant modular coding is disclosed in [2, 5, 13, 14]. In this case, the calculation of the II $I(X)$ of a number $X \in \boldsymbol{D}$ becomes extremely simple since its value is completely defined by the so-called computer II $\hat{I}_k(X) = |I(X)|_{m_k}$ and is reduced to summation of a set of k residues modulo m_k. The required configuration of minimum redundant MNS (MRMNS) is achieved by the choice of the kth module m_k satisfying a condition $m_k \geq 2m_0 + \rho$, where

$$\rho = \left\lfloor \sum_{i=1}^{k-1} \frac{m_i - 1}{m_i} \right\rfloor = k - 1 - \left\lceil \sum_{i=1}^{k-1} \frac{1}{m_i} \right\rceil \leq k - 2 \qquad (10)$$

represents the maximum value of the rank characteristic $\rho_{k-1}(X)$ determined by the equality

$$|X|_{M_{k-1}} = \sum_{i=1}^{k-1} M_{i,k-1} \left| M_{i,k-1}^{-1} \chi_i \right|_{m_i} + \rho_{k-1}(X) M_{k-1}$$

(the designation $\lceil x \rceil$ is used for the nearest to x integers at the right). The minimal redundancy is attained in the case when the equality $m_k - 2m_0 - \rho = |m_k - \rho|_2$ holds.

At the same time, the following relation is true:

$$I(X) = \begin{cases} \hat{I}_k(X), & \text{if } \hat{I}_k(X) < m_0, \\ \hat{I}_k(X) - m_k, & \text{if } \hat{I}_k(X) \geq m_k - m_0 - \rho, \end{cases} \qquad (11)$$

where the residue $\hat{I}_k(X)$ is determined according to the calculation relations

$$\hat{I}_k(X) = \left| \sum_{i=1}^{k} R_{i,k}(\chi_i) \right|_{m_k}; \qquad (12)$$

$$R_{i,k}(\chi_i) = \left| - \frac{\left| M_{i,k-1}^{-1} \chi_i \right|_{m_i}}{m_i} \right|_{m_k} \quad (i \neq k), \;\; R_{k,k}(\chi_k) = \left| \frac{\chi_k}{M_{k-1}} \right|_{m_k}. \quad (13)$$

For many computer applications including also most of modern CISS it is enough to use as basic the version of minimal redundant MA (MRMA) oriented on operating only with non-negative integers. In this case, a set $\boldsymbol{Z}_M = \{0, 1, \dots, M-1\}$ is usually applied as a range $\boldsymbol{D}$. Then the configuration of used MRMNS is achieved by the choice of the kth module m_k satisfying a condition $m_k \geq m_0 + \rho$. The relation for $I(X)$ looks like

$$I(X) = \begin{cases} \hat{I}_k(X), & \text{if } \hat{I}_k(X) < m_0, \\ \hat{I}_k(X) - m_k, & \text{if } \hat{I}_k(X) \geq m_k - \rho. \end{cases} \quad (14)$$

In spite of the fact that the input additional redundancy is very small, just it allows us to simplify significantly the algorithms of performance of non-modular operations. It is seen from the relations (11) – (14) that in comparison with conventional (non-redundant) configurations of the MA a minimal redundant modular coding allows us to attain an essentially new level of optimization of nonmodular procedures on such qualitative characteristics as performance and computational burden. This is caused by the fact that the nonmodular procedures synthesized on the basis of IMF (9) use an interval index which is calculated by means of the simple relations and is formed precisely, without an error inherent in the calculation of the rank characteristic [2, 5]. The main advantages of applied modular computing technology for the construction of CISS are determined by the reason mentioned above, and a MRMA represents an effective computer-arithmetical basis for the realization of various cryptographic tasks.

As regards the commonly used and promising methods of cryptographic information protection, for most of them the modular multiplication and exponentiation consist a most time-consuming part of the basic encryption equations. In other words, these equations to a great extent possess a modular computer structure. This reason naturally led to the idea of application of the adequate methodological, algorithmic and hardware aids generated by modular coding in the CISS.

The parallel encryption system in the MNS

Let us consider the realization of parallel encryption of the plaintext block T_j $(j = 1, 2, \dots, s)$ using the minimal redundant modular coding. This

block of length L bits represents some non-negative integer number $X_j = \left(x_{L-1}^{(j)}, x_{L-2}^{(j)}, \dots, x_0^{(j)}\right)_2$ from the range $[0, 2^L)$.

Let us set the basic MRMNS with the bases $m_1, m_2, \dots, m_k$ and the range $\boldsymbol{Z}_M$. At the same time the modules m_i $(i = 1, 2, \dots, k)$ are chosen so as to satisfy the relation $M > 2^L$. The combination of the chosen modules of MRMNS represents the confidential information in the CISS.

The number $X_j \in \boldsymbol{Z}_{2^L}$ corresponding to the information block is uniquely coded in the MRMNS by the set of residues $\chi_i^{(j)} = \left|X_j\right|_{m_i}$ modulo m_i $(i = 1, 2, \dots, k)$, i.e. $X_j = (\chi_1^{(j)}, \chi_2^{(j)}, \dots, \chi_k^{(j)})$. The transformation of the positional binary code $\left(x_{L-1}^{(j)}, x_{L-2}^{(j)}, \dots, x_0^{(j)}\right)_2$ of an integer X_j to the minimal redundant MC (MRMC) is carried out within the parallel and pipelined MCS of look-up table type [2, 5].

Further a procedure for the encryption is applied to the block represented in MRMC. For this purpose at first the key sequence $K_{E,j}$ of length L bits (see (3)) has to be generated by means of pseudorandom sequence generator. This key sequence in the MRMNS is represented by means of the set of residues $(\kappa_1^{(E,j)}, \kappa_2^{(E,j)}, \dots, \kappa_k^{(E,j)})$, $\kappa_i^{(E,j)} = \left|K_{E,j}\right|_{m_i}$, $K_{E,j} \in \boldsymbol{Z}_M; j = 1, 2, \dots, s;\ i = 1, 2, \dots, k$.

The process of encrypting represents the imposition of key sequence over the information block in an MRMNS. This procedure can be considered as realization of some transformation $Y_j = \left|F\left(X_j, K_{E,j}\right)\right|_{M_k}$ which is carried out in parallel over the modules $m_1, m_2, \dots, m_k$. An encryption procedure adapted to MRMC has the form

$$\begin{cases} \gamma_1^{(j)} = \left|E\left(\chi_1^{(j)}, \kappa_1^{(E,j)}\right)\right|_{m_1}, \\ \gamma_2^{(j)} = \left|E\left(\chi_2^{(j)}, \kappa_2^{(E,j)}\right)\right|_{m_2}, \\ \dots \quad \dots \quad \dots \\ \gamma_k^{(j)} = \left|E\left(\chi_k^{(j)}, \kappa_k^{(E,j)}\right)\right|_{m_k}, \end{cases}$$

where $\gamma_i^{(j)} = \left|Y_j\right|_{m_i}$, $Y_j \in \boldsymbol{Z}_M; j = 1, 2, \dots, s;\ i = 1, 2, \dots, k$.

In the MRMNS the various types of linear and nonlinear cryptographic functions and their combinations can be realized, for example

$$\gamma_i^{(j)} = \left|\chi_i^{(j)} + \kappa_i^{(E,j)}\right|_{m_i}, \gamma_i^{(j)} = \left|\chi_i^{(j)} \cdot \kappa_i^{(E,j)}\right|_{m_i}, \gamma_i^{(j)} = \left|\chi_i^{(j)\,\kappa_i^{(E,j)}}\right|_{m_i}$$

$(i = 1, 2, \dots, k)$ and their combinations. The considered operations are performed in parallel over all modules of the MRMNS. The resulting MRMC of the number $Y_j = (\gamma_1^{(j)}, \gamma_2^{(j)}, \dots, \gamma_k^{(j)})$ corresponding to the cryptogram C_j enters to a communication channel.

Similar to parallel encrypting operation the decrypting operation is reduced to calculation of an MC of the number X_j corresponding to information block T_j $(j = 1, 2, \dots, s)$. This process can be represented as follows

$$\begin{cases} \chi_1^{(j)} = \left| D\left(\gamma_1^{(j)}, \kappa_1^{(D,j)}\right)\right|_{m_1}, \\ \chi_2^{(j)} = \left| D\left(\gamma_2^{(j)}, \kappa_2^{(D,j)}\right)\right|_{m_2}, \\ \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ \chi_k^{(j)} = \left| D\left(\gamma_k^{(j)}, \kappa_k^{(D,j)}\right)\right|_{m_k}, \end{cases}$$

where $\kappa_i^{(D,j)}$ represents the *i*th residue of the MRMC $(\kappa_1^{(D,j)}, \kappa_2^{(D,j)}, \dots, \kappa_k^{(D,j)})$ of key sequence $K_{D,j} \in \boldsymbol{Z}_M$; $j = 1, 2, \dots, s$; $i = 1, 2, \dots, k$. Further the generated MRMC $\left(\chi_1^{(j)}, \chi_2^{(j)}, \dots, \chi_k^{(j)}\right)$ of the number X_j in accordance with an IMF (9) converts to the positional code within the framework of the parallel and pipelined MCS of table type [2, 5]. As a result, we receive the plaintext block T_j.

Final remarks

The usefulness of application of the MA in CISS is imposed first of all by internal parallelism of MCS that provides them a number of significant advantages over position structures at an implementation of cryptographic algorithms. These advantages include:

- any operation in MNS is always reduced to sequence of single-cycle operations over the low-bit residues;
- the independence of the execution times of modular operations (addition, subtraction and multiplication without overflow check) of the number of modules, and thus of the length of MNS code;
- the perfect suitability to application of a tabular method of information processing at boss the hardware and software levels;
- the extreme simplicity of the pipelining the calculation at the level of low-bit tabular operations;
- the high regularity, uniformity and technological effectiveness of basic modular architecture.

Thus, the use of the MCS for the CISS design allows us to attain essential increase of performance due to the data representation in the MRMC and, accordingly, the parallel implementation of cryptographic transformations. It should be noted that the designed parallel encrypting algorithm is characterized by a maximum level of unloading of the real time computing process from the labor-consuming calculations, which can be realized by means of the look-up tables formed at a stage of preliminary calculations. It gives the capability to use an extremely simple table-summation configuration of the CISS, which is only implementing extraction of residues from tabular memory and their summation over the bases of the MRMNS.

References

[1] Buchmann J., *Introduction to Cryptography,* Springer, New York, 2004, DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-9003-7.

[2] Chernyavsky A.F. (red.), *High-speed Methods and Systems of Digital Information Processing*, Belarusian State University Press, Minsk, 1996 (in Russian).

[3] Katz J., Lindell Y., *Introduction to Modern Cryptography*, Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, 2008.

[4] Koblitz N., *Algebraic Aspects of Cryptography*, Springer, New York, 2004.

[5] Kolyada A.A., Pak I.T., *Modular Structures of Pipeline Digital Information Processing*, University Press, Minsk, 1992 (in Russian).

[6] Kolyada A.A., Selyaninov M.Y., *On the formation of the integral characteristics of the codes of residue number systems with the symmetrical range,* Cybernetics, 4, (1986), 20–24 (in Russian).

[7] Kornerup P., Matula D.W., *Finite Precision Number Systems and Arithmetic*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.

[8] Mao W., *Modern Cryptography*. Theory and Practice, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ, 2003.

[9] Mohan P.V. Ananda, *Residue Number Systems: Algorithms and Architectures*, Kluwer Academic Publishers, 2002.

[10] Omondi A., Premkumar B., Residue Number Systems. *Theory and Implementation*, Imperial College Press, London, 2007.

[11] Selianinau M., *High– speed modular structures for parallel computing in the space of orthogonal projections*, Scientific Issues, Jan Długosz University of Częstochowa, Ser. Technical and IT Education, V, (2010), 87–96.

[12] Selianinau M., *Modular principles of high-speed adaptive filtration of discrete signals*, Scientific Issues, Jan Długosz University of Częstochowa, Ser. Technical and IT Education, VI, (2011), 75–84.
[13] Selyaninov M., *Modular technique of parallel information processing*, Scientific Issues of Jan Długosz University of Czestochowa, Mathematics XIII, (2008), 43–52.
[14] Selyaninov M., *Construction of modular number system with arbitrary finite ranges,* Scientific Issues of Jan Długosz University of Czestochowa, Mathematics XIV (2009), 105–115.
[15] Selyaninov M., *Modular technique of high-speed parallel computing on the sets of polynomials*, Scientific Issues of Jan Długosz University of Czestochowa, Mathematics XVII (2012), 69–76.
[16] Selyaninov M., *Application of modular computing technique for high-speed implementation of cyclic convolution*, Scientific Issues of Jan Długosz University of Czestochowa, Mathematics XIX (2014), 213–222.
[17] Stinson D.R., Cryptography. Theory and Practice, Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, 2006.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 427–439

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.35

Joanna Świątek-Prokop, Ewelina Nowak, Ryszard Prokop
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: j.swiatek.prokop@interia.pl

ANALIZA STANU WIEDZY MIESZKAŃCÓW ŚRODOWISKA WIEJSKIEGO W ZAKRESIE MOŻLIWYCH ZAGROŻEŃ EKOLOGICZNYCH

Streszczenie. Poziom kultury ekologicznej społeczeństwa jest niezwykle ważnym czynnikiem wpływającym na jakość środowiska naturalnego. Świadomość zagrożeń ekologicznych, jakie mogą pojawić się na danym terenie oraz stosunek do nich mieszkańców, mają znaczenie w kształtowaniu postaw proekologicznych. W pracy zbadano świadomość dotyczącą zagrożeń ekologicznych mieszkańców gminy Olsztyn w woj. śląskim. Przeprowadzono badania ankietowe, z których wynika, że znajomość wpływu działań na czystość środowiska naturalnego jest znana, jednakże w niewielkim stopniu skutkuje to realnymi działaniami.
Słowa kluczowe: świadomość ekologiczna, obszary wiejskie, zagrożenia ekologiczne

STATE OF THE ART AMONG RURAL COMMUNITY RESIDENTS IN POSSIBLE ENVIRONMENTAL HAZARDS

Abstract. State of ecological culture of society is crucial factor influencing the quality of environment. Awareness of ecological threats that may appear on that area and attitude to inhabitants, have importance in creating fovouring ecological attitude. In this research awareness of inhabitants of community of Olsztyn in Silesia of ecological threats has been examined. From the researches w can see that people know about how they influence the environment in bad way, but it is not followed by any action to prevent destroying it.
Keywords: environmental awareness, rural area, ecological threats

Wstęp

Działalność człowieka może prowadzić do zaburzenia równowagi ekologicznej środowiska naturalnego, co odbija się niekorzystnie na zdrowiu ludzi i zwierząt. Polska jest jednym z krajów o najwyższym poziomie zanieczyszczeniu powietrza w Unii Europejskiej. O zanieczyszczeniu powietrza mówi się wtedy, gdy zostaną przekroczone dopuszczalne normy substancji szkodliwych w nim zawartych. Sytuacja taka występuje, gdy do powietrza atmosferycznego przedostaną się substancje gazowe, ciekłe lub stałe, w takich ilościach, które stanowić będą zagrożenie dla życia ludzi i zwierząt oraz szkodliwie wpływać na glebę, klimat, wodę i przyrodę ożywioną. Poprzez nieustanne ruchy mas powietrza, zanieczyszczenia znajdujące się w nim są przenoszone na duże odległości, co może prowadzić do skażenia terenów znacznie oddalonych od źródła emisji danego zanieczyszczenia. Głównymi źródłami zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest ogrzewanie budynków mieszkalnych i komunalnych za pomocą węgla kamiennego, stosowanie nawozów sztucznych podczas uprawy roślin, rosnące natężenie ruchu pojazdów mechanicznych na drogach, zanieczyszczenia pochodzące z różnych sektorów gospodarki oraz loty samolotów. Oprócz wyżej wymienionych źródeł, w których człowiek odgrywa główną rolę, można wymienić także zanieczyszczenia emitowane ze źródeł naturalnych, jak np. wybuchy wulkanów, trąby powietrzne czy pożary.

Z zagrożeniami ekologicznymi częściej spotykają się mieszkańcy obszarów miejskich, ale również ich świadomość jest większa niż mieszkańców wsi. Wg GUS w 2009 obszary wiejskie zajmowały 93,2% powierzchni Polski, zamieszkiwało je 39% ludności naszego kraju, w związku z tym, świadomość mieszkańców obszarów wiejskich w zakresie zagrożeń ekologicznych jest bardzo istotna. W pracy zbadano świadomość zagrożeń ekologicznych, z jakimi mogą zetknąć się mieszkańcy gminy Olsztyn w woj. śląskim.

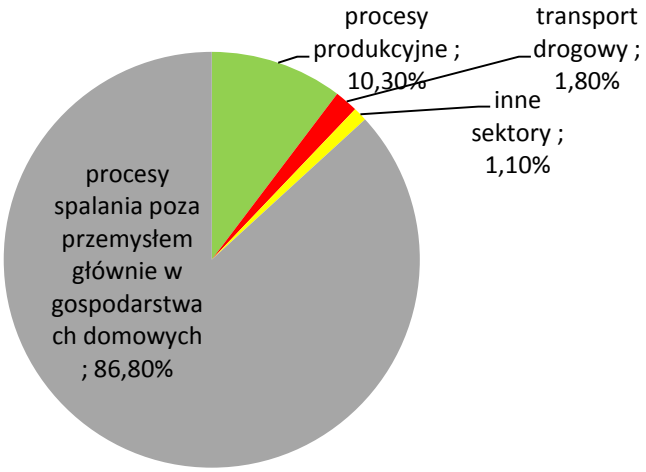
Zagrożenia ekologiczne na terenach wiejskich

Zagrożenia, z jakimi mogą spotkać się mieszkańcy obszarów wiejskich można podzielić, ze względu na ich pochodzenie, na: naturalne, techniczne, społeczne i militarne [1]. Do naturalnych zalicza się pożary, zalania, erupcje wulkanów, osuwiska błotne, huragany itp., do społecznych – różnego rodzaje patologie. Zagrożeniami technicznymi są katastrofy ekologiczne, komunikacyjne, budowlane itp. Mieszkańcy wsi, ze względu na specyfikę swojej pracy w znaczący sposób wpływają na otaczające ich środowisko naturalne. Rodzaje upraw, brak różnorodności nasadzeń (uprawy wielkopowierzchniowe jednego gatunku), nadmierny rozrost powierzchni uprawnych, ale również nie wykorzystywanie gruntów ornych, to wszystko wpływa bezpośrednio na jakość środo-

wiska [2]. Nadmierne stosowanie środków ochrony roślin powoduje, że zmieniają się warunki siedliskowe, następuje eutrofizacja i zanieczyszczanie zbiorników wodnych, również tych podziemnych. Zgodnie z Rejestrem Środków Ochrony Roślin zawartym w Biuletynie Informacji Publicznej Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi, w 1991 r. zarejestrowanych było 441 pestycydów, a w czerwcu 2016 r. – 1676. Wzrost ten znajduje odzwierciedlenie w stanie zdrowia zarówno ludzi, jak, i zwierząt gospodarskich oraz dziko żyjących [3]. Brak ostrożności i nieprzestrzeganie zaleceń producenta może spowodować pełnoobjawowe zatrucie. Pozostałości stosowanych pestycydów wykrywa się najczęściej w porzeczce, malinach, truskawkach i jabłkach, a w przypadku warzyw w pomidorach spod osłon, brokułach, kapuście pekińskiej [4].

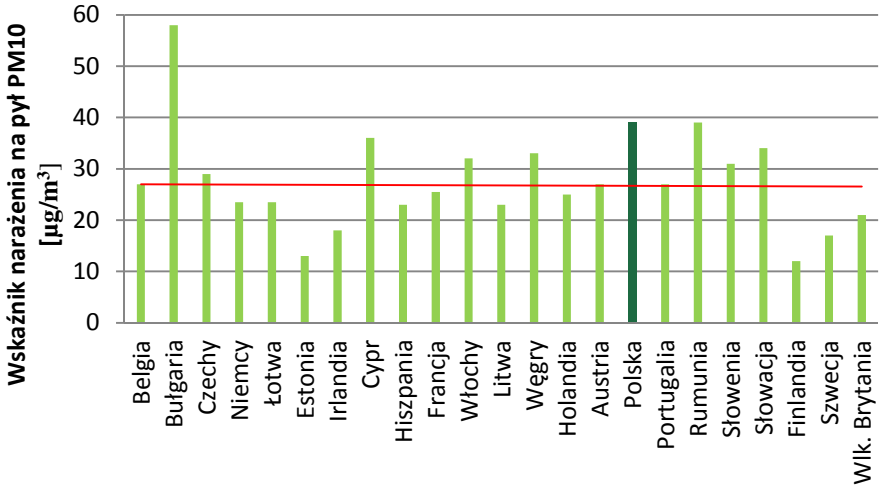
Kolejnym z zagrożeń, z którym mogą spotkać się mieszkańcy wsi, i na które również mają wpływ, jest zanieczyszczenie powietrza. Zanieczyszczenie atmosfery rozpatrywane jest nie tylko na poziomie lokalnym, ale również krajowym i kontynentalnym. Poprzez nieustanne ruchy mas powietrza, zanieczyszczenia znajdujące się w nim są przenoszone na duże odległości, co może prowadzić do skażenia terenów znacznie oddalonych od źródła emisji danego zanieczyszczenia. Głównymi źródłami zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest ogrzewanie budynków mieszkalnych i komunalnych, stosowanie nawozów sztucznych podczas uprawy roślin, rosnące natężenie ruchu pojazdów mechanicznych na drogach, zanieczyszczenia pochodzące z różnych sektorów gospodarki oraz loty samolotów. Do zanieczyszczeń powietrza zaliczamy m.in. takie pierwiastki i związki chemiczne jak: tlenki siarki, węgla i azotu, ozon troposferyczny, pyły zawieszone PM2,5 oraz PM10, benzo(a)piren i WWA, metan, amoniak, ołów. Związki te mają nie tylko negatywny wpływ na zdrowie człowieka, ale również na środowisko naturalne: zaburzają proces fotosyntezy, hamują wzrost drzew, powodują wymieranie bardziej wrażliwych gatunków roślin, prowadzą do zmiany klimatu i krajobrazu, degradacji gleby i skażenia wód [5–6].

Z badań przeprowadzonych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska wynika, że głównym sektorem emitującym WWA w Polsce jest sektor komunalno-bytowy. Problem ten dotyczy nie tylko Polski, ale również innych krajów europejskich. Oprócz związków zaliczanych do grupy WWA będących produktem spalania lub niepełnego spalania paliw, człowiek styka się z nimi w codziennym życiu. Związki te są bowiem składnikami szamponów i odżywek do włosów, farb, kosmetyków kolorowych chociaż ich zawartość mieszcząca się w granicach 0.5–5% uznawana jest za nieszkodliwą.



Rys. 1. Struktura emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w Polsce w roku 2012 w podziale na sektory gospodarki [7]

Jednym z bardziej szkodliwych czynników znajdujących się w atmosferze są pyły respirabilne- PM10, PM2.5. We wszystkich województwach przekroczenia te mają związek z ogrzewaniem budynków i transportem, a także emisją z zakładów przemysłowych, elektrowni czy ciepłowni.



Rys. 2. Wskaźnik narażenia ludności obliczony jako średnioroczne ważone stężenie pyłu PM10 mierzonego na stacjach tła miejskiego w aglomeracjach w UE w 2011 roku [7]

Polska lokuje się wśród krajów UE w pierwszej trójce pod względem zanieczyszczenia powietrza PM10. Również stężenie PM2.5 jest nagminnie przekraczane (także Częstochowa znajduje się w grupie miast wysokiego ryzyka) średnie stężenie PM2,5 w roku 2014 wynosiło 30 [µg/m^3] [8]. Pyły te, ze względu na swoje wymiary, są łatwo przenoszone na znaczne odległości wraz z ruchami mas powietrza i oddziałują na mieszkańców przyległych obszarów wiejskich.

Duży wpływ na jakość gleby i stan wód ma sposób unieszkodliwiania ścieków bytowo-gospodarczych. Pomimo znaczącego rozwoju w zakresie budowy kanalizacji na obszarach wiejskich, nadal istnieje znacząca przewaga w długości sieci wodociągowej nad długością sieci kanalizacyjnej [9].

Wyniki badań i ich dyskusja

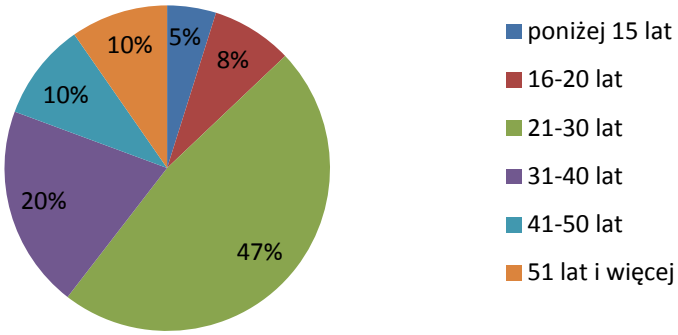
Badaniom ankietowym poddani zostali mieszkańcy gminy Olsztyn w woj. śląskim. Gmina Olsztyn położona jest na Jurze Krakowsko-Częstochowskiej, 12 km na południowy wschód od granic Częstochowy, w pobliżu trasy DK-1. Bezpośrednio przez jej teren przebiega droga krajowa nr 46 oraz szlak kolejowy Kielce-Częstochowa. Gmina graniczy z: gminą Mstów, gminą Janów, gminą Żarki, gminą Poraj, gminą Kamienica Polska, gminą Poczesna oraz, od zachodu, z miastem Częstochowa. Powierzchnia gminy Olsztyn wynosi 10 913 ha co stanowi 7,18% powiatu (powiat częstochowski). Gmina ma charakter wiejski, jednak rolnictwo i hodowla nie są znacznym sektorem gospodarki gminy, ponieważ gleby znajdujące się na jej terenie są słabe. W związku z tym, na terenie gminy rozwinęła się różnorodna działalność pozarolnicza oraz ze względu na walory krajobrazowe – turystyka i rekreacja.

Gmina leży w granicach Parku Krajobrazowego i jego otuliny. Na jej terenie znajdują się rezerwaty „Zielona Góra" i „Sokole Góry". Obszar gminy Olsztyn, a w szczególności Sokolich Gór, należy do regionów o bardzo dużym nagromadzeniu jaskiń. Istniejące wartości środowiska przyrodniczego, na które składają się elementy przyrody nieożywionej oraz różnorodność życia biologicznego i rzadkich gatunków roślin, objęte są ochroną w ramach Parku Krajobrazowego Orlich Gniazd.

Tereny gminy zachęcają do uprawiania różnorodnych sportów m.in. wspinaczki skałkowej, paralotniarstwa, turystyki pieszej i rowerowej oraz konnej.

Z danych zawartych w rocznym sprawozdaniu Wójta Gminy Olsztyn dotyczącego realizacji zadań z zakresu gospodarowania odpadami komunalnymi za rok 2015 wynika, że w gminie zameldowanych jest 7981 osób (w tym osoby niezamieszkałe, stan na 31.12.2015). Osoby te tworzą łącznie 2334 gospodarstwa domowe, z których odbierane są odpady komunalne. Przebadano 500

osób, z których większość 67% stanowiły kobiety. Część pytań była pytaniami wielokrotnego wyboru, w związku z tym odpowiedzi nie sumują się do 100%



Rys. 3. Podział osób biorących udział w badaniu ze względu na wiek

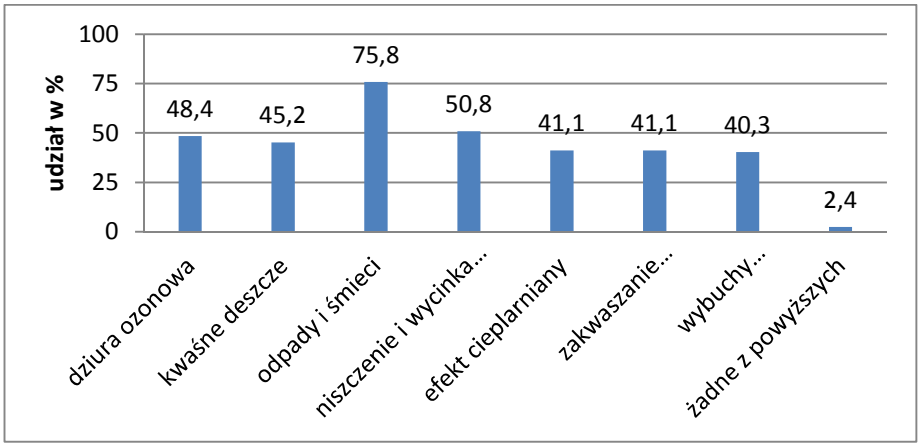
Najliczniejsza grupę spośród ankietowanych stanowią osoby w wieku 21–30 lat, a najmniej liczną dzieci i młodzież w wieku do 15 lat.

Wykształcenie osób, które wzięły udział w badaniu jest stosunkowo zróżnicowane. Największą grupę osób stanowią mieszkańcy ze średnim wykształceniem (33%), następnie osoby posiadające wykształcenie zawodowe (22%), kolejno osoby z tytułem inżyniera lub niepełnym wykształceniem wyższym (21%), wyższym (17%), podstawowym (6%) oraz 1 osoba, która w ankiecie zaznaczyła odpowiedź wykształcenie inne. Największą liczbę badanych stanowią mieszkańcy Olsztyna (21% całej grupy), następnie mieszkańcy Biskupic i Biskupic Nowych (19%), kolejno Kusiąt i Krasawy (po 11%), następnie Tuowa, Bukowna i Zrębic (po 8%) oraz Skrajnicy i Przymiłowic (po 7%).

W badaniu wzięły udział osoby w różnym wieku, z różnym wykształceniem oraz zamieszkałe we wszystkich miejscowościach należących do gminy Olsztyn.

Odpowiedzi na pytanie, jakie zjawiska mieszkańcy gminy uważają za zagrożenie ekologiczne przedstawia rys. 4.

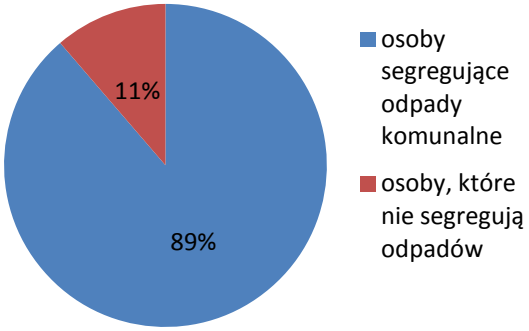
75,8% badanej grupy osób za realne zagrożenie ekologiczne uważa odpady i śmieci. Problem nielegalnego wywozu odpadów jest szczególnie istotny na terenach wiejskich i nie dotyczy tylko tej gminy, ale również całego terenu kraju. Prowadzi to do degradacji środowiska, wymierania zwierząt leśnych, oraz psuje estetykę krajobrazu. Następnie (45-51% osób) wymieniono zagrożenia, takie jak: dziura ozonowa, kwaśne deszcze oraz niszczenie i wycinka lasów. 41% badanych za zagrożenie ekologiczne uważa efekt cieplarniany, o którym słyszy się najczęściej.



Rys. 4. Zjawiska uważane przez mieszkańców gminy Olsztyn za zagrożenia ekologiczne

Wzrost temperatury ziemi o kilka stopni może doprowadzić do wzrostu poziomu mórz i oceanów, zatopienia wysp i depresji oraz wyginięcia różnego rodzaju roślinności i zwierząt. Tyle samo osób, które opowiedziały się za efektem cieplarnianym, za zagrożenie ekologiczne uważa również zakwaszanie akwenów wodnych przez trucizny przemysłowe. Generalnie, najłatwiej identyfikowalnym zagrożeniem było zjawisko, z którym respondenci spotykają się osobiście, a które ze względu na charakter turystyczny gminy jest zjawiskiem uciążliwym.

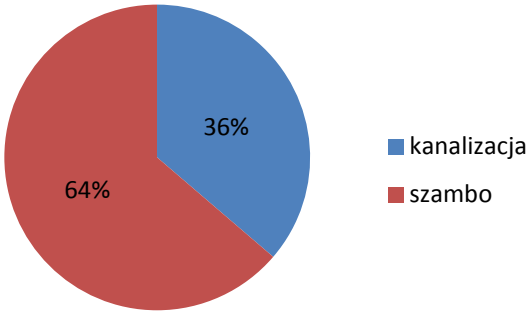
Z danych na dzień 25.05.2016 r. gmina odbiera odpady komunalne z 2334 gospodarstw domowych. Z danych uzyskanych z Referatu Ochrony Środowiska Gminy Olsztyn wynika, że 87 gospodarstw domowych zadeklarowało brak segregacji odpadów. Wartość ta stanowi zaledwie 3,7% całości gospodarstw domowych gminy Olsztyn. W grupie osób, które wzięły udział w badaniu (sytuacja przedstawiona na wykresie poniżej) wynika, że znaczącą większość stanowią osoby, w domach których segreguje się odpady komunalne.



Rys. 5. Procentowa liczba osób segregujących i niesegregujących odpady komunalne

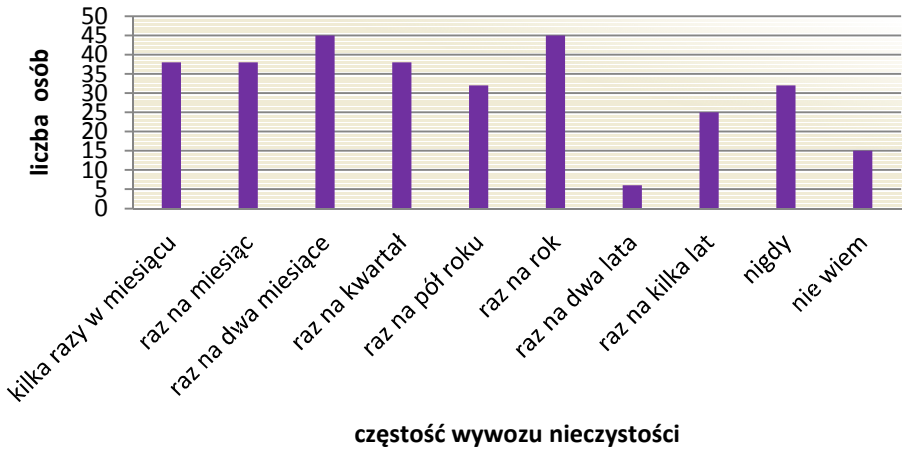
Prawie 90% z osób biorących udział w badaniu segreguje odpady w domu. Sytuacja ta może wynikać z faktu, iż segregacja odpadów jest tańsza, ponieważ miesięczna opłata od 1 mieszkańca gminy Olsztyn za wywóz odpadów segregowanych wynosi 7 złotych, natomiast od odpadów niesegregowanych dwa razy więcej. Jeśli gospodarstwo domowe liczy kilka osób, miesięcznie kwota wywozu nieczystości staje się znacząca dla rodzinnego budżetu. Zmusza to mieszkańców do segregacji odpadów, co ma korzystny wpływ na środowisko.

Inaczej niż w przypadku wywozu odpadów komunalnych w gminie wygląda sytuacja wywozu/odprowadzania ścieków. Gmina posiada własną oczyszczalnię ścieków o przepustowości 900 m^3/d zlokalizowaną w miejscowości Olsztyn-Odrzykoń. Kanalizacja sanitarna wybudowana jest w miejscowościach: Olsztyn, Odrzykoń, Kusięta oraz obecnie budowana jest w Przymiłowicach. Przyłącza do sieci kanalizacyjnej posiadają 1220 gospodarstwa domowe, jednak faktycznie podłączonych jest 1071 budynków, co stanowi ok. 46% wszystkich gospodarstw domowych gminy. Pozostałe gospodarstwa domowe (ok. 54%) posiadają szambo lub przydomową oczyszczalnię ścieków. Spośród ankietowanych, 64% posiada szambo lub przydomową oczyszczalnię ścieków w swoim gospodarstwie, a 36% posiada przyłącza do kanalizacji.



Rys. 6. Procentowa liczba badanych osób posiadających przydomowe szambo lub przyłącze do gminnej kanalizacji

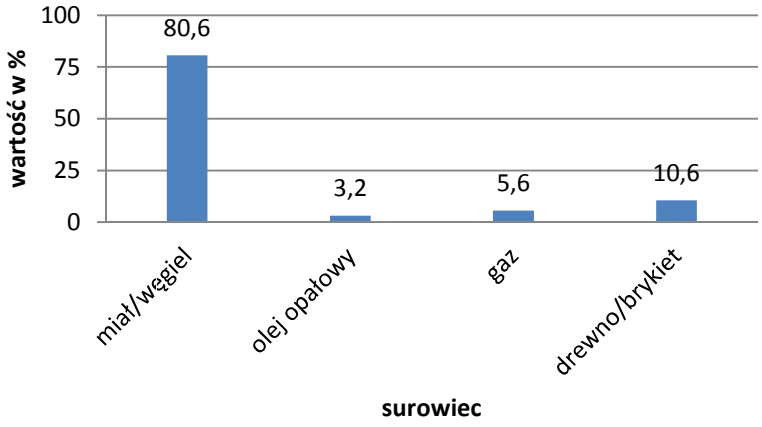
Wójt gminy Olsztyn, w związku z posiadanym uprawnieniem do nadzorowania obowiązku wynikającego z art. 5 ust. 6 ustawy z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (tj. Dz. U. z 2016 r., poz. 250), wzywa mieszkańców gminy Olsztyn do przedkładania umowy lub dowodu wpłaty dot. wykonania usługi opróżnienia zbiornika bezodpływowego na nieczystości ciekłe przez uprawnionego przedsiębiorcę za okres ostatnich 6 miesięcy, jednakże w większości przypadków przepis ten nie jest egzekwowany. Interesujący jest fakt, jaką częstotliwość opróżniania szamb deklarują respondenci.



Rys. 7. Częstość opróżniania szamb deklarowana przez respondentów

Częstość opróżniania zbiornika jest niewątpliwie związana z jego pojemnością oraz liczbą osób w gospodarstwie domowym jednakże deklarowane częstości wywozu ścieków budzą duże wątpliwości. Można się spodziewać, że znaczna część opróżnia szambo na własną rękę lub wynajmuje amatorów, którzy wywożą ścieki na pobliskie łąki i pola, przyczyniając się tym samym do degradacji środowiska. Można przypuszczać, że znaczącą rolę odrywa tutaj czynnik finansowy.

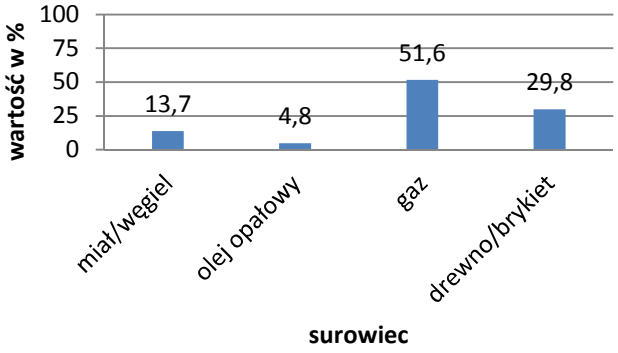
Z analizy odpowiedzi uzyskanych na temat formy ogrzewania domu/mieszkania wynika, że znacząca większość osób biorących udział w badaniu, korzysta z węgla i innych jego form (miał, groszek itp.).



Rys. 8. Rodzaj surowca opałowego stosowanego do ogrzewania domu przez osoby biorące udział w badaniu

Ok. 80% osób poddanych badaniu ogrzewa swój dom/mieszkanie przy użyciu węgla, 10,6% wykorzystuje do tego celu drewno/brykiet, pozostała część używa gazu (5,6%) oraz oleju opałowego (3,2%). Drewno/brykiet jako forma ogrzewania występuje najczęściej w nowych budynkach, gdzie montowane są tzw. kozy (kominki z płaszczem wodnym) z funkcją ogrzewania całego domu. Popularną formą staje się również użycie gazu ziemnego w tym celu. Jest to jednak możliwe tylko w budynkach nowej generacji, ponieważ w starych budynkach, pomimo docieplenia, występują znaczne straty ciepła, co przekłada się na wzrost wysokości rachunków za gaz ziemny.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, mieszkańcy zdają sobie sprawę, że stosowany przez nich opał nie jest ekologiczny (rys. 9).



Rys. 9. Najmniej szkodliwa metoda ogrzewania domu/mieszkania wg osób biorących udział w badaniu

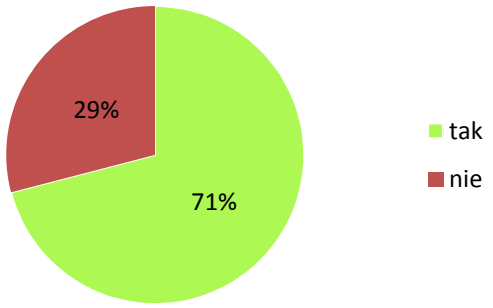
Aspekt ekonomiczny i tradycja na rynku polskim powodują, że węgiel jest najczęściej wykorzystywanym medium. Zmiana rodzaju metody ogrzewania wiązałaby się za zmianą instalacji grzewczej w domu, co powodowałby powstanie wysokich kosztów. Jednocześnie 48% badanych potwierdza, iż zdarza im się spalać w piecu inne materiały niż te, do tego przeznaczone. Ponad połowa (52%) z osób, które przyznało się do spalania śmieci w piecu, uwzględniła odpady papierowe, które stanowią gazety, reklamy z supermarketów oraz opakowania kartonowe. Do spalania opakowań po produktach spożywczych przyznało się 34% osób. Do najczęstszych odpowiedzi należały tutaj: butelki plastikowe, kubki jednorazowe, woreczki foliowe, opakowania po mięsie, zepsute zabawki, czyli odpady, które powinny trafić do żółtego pojemnika na śmieci. Jest to grupa odpadów, z której podczas procesu spalania generowanych jest najwięcej toksycznych związków chemicznych mających negatywny wpływ na stan środowiska, a tym samym na zdrowie człowieka. Kolejną grupę stanowią śmieci w postaci starych, nieużywanych ubrań (5%). Do pieca trafiają również odpady organiczne, takie jak: obierki po owocach i warzywach (naj-

częstsza odpowiedź) oraz gałęzie z obcinanych drzew i krzewów z przydomowych ogrodów. Podsumowując, pomimo zadeklarowanej segregacji odpadów przez mieszkańców, prawie połowa nie stosuje się do tego wymogu.

Zbadano również stosunek mieszkańców do stosowania pestycydów. Pomimo dość dużej świadomości tego, jak szkodliwe są środki ochrony roślin (rys.10) oraz tego, że wpływają na wartości odżywcze warzyw i owoców (taką pewność deklaruje 88% ankietowanych) 43% potwierdza, iż stosuje takie środki w swoich przydomowych ogródkach.

Rys. 10. Odpowiedź na pytanie: Jaką rolę pełnią pestycydy?

Wynika to głównie z niskiej klasy gleb występujących na terenie gminy. Sytuacja wymusza stosowanie tego rodzaju substancji, a środki naturalne nie dają takich efektów. Ostatnie pytanie w ankiecie, to pytanie podsumowujące: czy działania ludzi na innych kontynentach mają realny wpływ na człowieka i naturę w gminie Olsztyn.



Rys. 11. Graficzna prezentacja odpowiedzi na pytanie: czy działania ludzi na innych kontynentach mają realny wpływ na człowieka i naturę w gminie Olsztyn

71% respondentów, potwierdziło, iż mają świadomość, że działalność człowieka wpływa nie tylko na najbliższe otoczenie i jego mieszkańców, ale również na ekosystemy dość znacznie oddalone. Nasuwa się wniosek, że mieszkańcy gminy Olsztyn zdają sobie sprawę, iż również oni mają realny wpływ na stan środowiska naturalnego nie tylko w swoim najbliższym otoczeniu.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania miały na celu zbadanie świadomości zagrożeń ekologicznych mieszkańców obszaru wiejskiego. Wykazały one, że zamieszkujący tu ludzie zdają sobie sprawę z tego, że również ich najbliższe środowisko przyrodnicze nie jest wolne od tego rodzaju problemów pomimo tego, iż obszarom tym tradycyjnie przypisuje się rolę bufora, upatrując niszczący wpływ w przemyśle, którego na tym terenie nie ma. Mieszkańcy mają bezpośredni wpływ na stan gleby, powietrza czy jakość wody w zbiornikach wodnych, czego mają świadomość. Niestety niedostatki związane z niewystarczającym rozwojem infrastruktury w zakresie odprowadzania i oczyszczania ścieków oraz aspekt ekonomiczny powodują, że wiele z działań podejmowanych przez mieszkańców szkodzi środowisku. Deklarowana częstość opróżniania zbiorników na nieczystości wskazuje, że zbiorniki te bywają nieszczelne, a także, że nieczystości wylewane są bezpośrednio na powierzchnię gleby. Niepokojący jest również fakt przyznawania się do spalania w piecach materiałów do tego nieprzeznaczonych, w szczególności wszelkiego rodzaju plastików, które podczas spalania powodują emisję szkodliwych substancji do atmosfery.

O rozwijającej się świadomości świadczy również fakt, iż ponad połowa badanych deklarowała, pomimo niskiej jakości gleb na badanym terenie, że nie stosuje w swoich przydomowych ogródkach chemicznych środków ochrony roślin.

Podsumowując, mieszkańcy mają świadomość swojego wpływu na stan środowiska naturalnego, jednakże jest to tzw. pozorna świadomość ekologiczna [10], która nie zawsze przekłada się na podejmowane działania. Należałoby zbadać jakie są tego przyczyny, czy tylko ekonomiczne, czy także społeczne i kulturowe, i określić, jakie należy podjąć starania, aby liczba osób troszczących się w sposób realny o stan środowiska był większy.

Literatura

[1] Kocur-Bera K., *Identyfikacja zagrożeń występujących na obszarach wiejskich*, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, Nr 2/III, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, 2012, s. 31–43.
[2] Kokoszka K., *Ochrona środowiska na terenach wiejskich w świetle nowej perspektywy wspólnej polityki rolnej Unii Europejskiej 2014–2020*, Studia Ekonomiczne. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach, nr 166, 2014, s. 139–148.
[3] Walesiuk A., Wojewódzka-Żelezniakowicz M., Nammous H., Łukasik-Głębocka M., Czaban S.L, Myćko G., Pazio L, Ładny J.R, *Zatrucie środkami ochrony roślin*, Postępy Nauk medycznych, nr 9, 2010, s. 729–735.
[4] Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Machowska A.,Słowik, Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J., *Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2008)*, Progress In Plant Protection/ Postępy w Ochronie Roślin, vol. 49(4), 2009, s. 1903–1917.
[5] Siemiński M.: *Środowiskowe zagrożenia zdrowia,* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
[6] Manahan S.M., *Toksykologia środowiska, aspekty chemiczne i biochemiczne*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2006.
[7] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, *Raport o stanie środowiska w Polsce w roku 2014*,str. 86.
[8] http://powietrze.gios.gov.pl/gios/site/content/exposure_dust_pm;jsessionid=ZG73XLtBXhXJGdnyLfvjXBWqdFzbxklnNG6lQ56Ll6wpTYbL0yMx!236845283 [dostęp: 20.05.2016 r.].
[9] Dolata M., *System odprowadzania i oczyszczania ścieków na obszarach wiejskich – postęp i potrzeby*. J. Agribus. Rural Dev. 3(9),2008, s. 53–62.
[10] Dziamski Z., Nowosielski W., *Świadomość bezpieczeństwa ekologicznego społeczeństwa polskiego na przełomie XX i XXI wieku*, Prace Naukowe Akademii im. J. Długosza w Częstochowie, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, t.I, 2013, s. 321–331.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 441–454

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.36

Joanna Świątek-Prokop, Marcin Skirucha
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: j.swiatek.prokop@interia.pl

WYKORZYSTANIE DIAGRAMU ISHIKAWY DO IDENTYFIKACJI ZAGROŻEŃ PIESZYCH W RUCHU MIEJSKIM

Streszczenie. Diagram Ishikawy stosowany jest do ustalania przyczyn problemów jakościowych w organizacji. W pracy wykorzystano go do identyfikacji zagrożeń, z jakimi mogą spotkać się piesi biorący udział w ruchu miejskim. Korzystając z metodyki diagramu Ishikawy, zidentyfikowano i przeanalizowano zagrożenia wynikające ze sposobu wytyczania ciągów dla pieszych, wpływu natężenia ruchu, wyznaczania alternatywnych ciągów, rodzaju i jakości stosowanych materiałów, oświetlenia itp. Użycie diagramu umożliwiło systematyzację oraz utworzenie hierarchii określającej skalę ryzyka, jakie niesie ze sobą dany czynnik.
Słowa kluczowe: diagram Ishikawy, ruch miejski, identyfikacja zagrożeń.

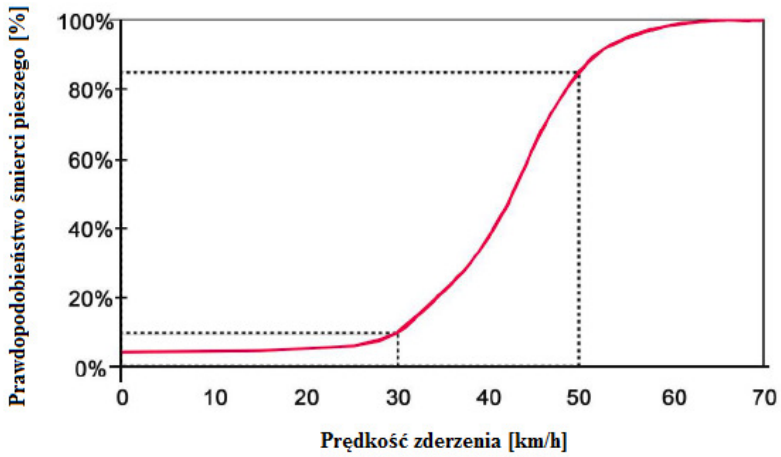
ISHIKAWA DIAGRAM USE TO IDENTIFY HAZARDS OF PEDESTRIANS IN URBAN TRAFFIC

Abstract. Ishikawa's diagram is used to arranging reasons of quality problems in organization. In this paper it has been used to identify dangers which can face people that are involved in pedestrian traffic. Using the methodology of Ishikawa's diagram, we have identified and analysed dangers of appointment of walking routes, influence of traffic's intensivity, appointing alternative walking routes, types and quality of used materials, lighting etc. Diagram enabled as to do systematization and to create hierarchy that determines scale of risk that provides each of this factor.
Keywords: Ishikawa diagram, urban traffic, hazards identification.

Wstęp

Diagram Ishikawy, w swoim podstawowym założeniu, służy do ustalenia przyczyny problemów jakościowych pojawiających się w organizacji. Pozwala na graficzne zobrazowanie wzajemnych powiązań pomiędzy przyczynami wywołującymi dany problem. Zidentyfikowanie tych powiązań pozwala na ich hierarchizację, co sprzyja określeniu rozwiązań analizowanego problemu. W pracy wykorzystano diagram Ishikawy do ukazania nieprawidłowości w zagospodarowaniu przestrzeni miejskiej w wybranych obszarach miejskich na przykładzie Częstochowy.

Grupy ciągów pieszych, rowerowych czy samochodowych, pomimo iż stanowią realizacje oparte na najnowszych technologiach i designie, przyczyniają się, swoim przebiegiem i nierównoważnością dostępu, do degradacji miasta, poprzez preferowanie wykorzystania samochodu osobowego, sprzyjającego marginalizacji podróży ekologicznymi środkami transportu, jakie stanowią komunikacja zbiorowa czy rower. Ponadto, w wyniku przewymiarowania ciągów samochodowych, następuje zrywanie ciągłości obszarów zurbanizowanych oraz zwielokrotnianie konieczności niebezpiecznego krzyżowania dróg o dużej przepustowości, w obrębie których ruch pojazdów silnikowych odbywa się w sposób nieustabilizowany metodami, mającymi za zadanie uspokojenie sposobu przemieszczania się w przestrzeni miejskiej. Z analizy diagramu Ishikawy wynika, że brak wypracowania przywileju pierwszeństwa ruchu niechronionych użytkowników dróg czy ekologicznych pojazdów komunikacji zbiorowej poprzez hierarchizację układu arterii samochodowych, do której przyczynić się mogą: geometria, widoczność lub rodzaj nawierzchni, spowoduje, że podejmowane działania nie wpłyną na zmianę zachowań dotychczasowych użytkowników dróg i poprawę bezpieczeństwa wszystkich uczestników ruchu, a zwłaszcza pieszych. Ruch przechodniów, w aktualnie obowiązujących warunkach infrastrukturalnych, determinowany jest przez zachowania użytkowników pojazdów silnikowych, a dostęp do ciągów pieszych – przez obowiązujące przepisy prawa ruchu drogowego. Zatem zakłada się, iż jest on samosterujący i nie wymaga wdrażania opisujących go parametrów, takich jak: natężenie, prędkość przemieszczania w procesy projektowania ruchu drogowego [7], w ten sposób pieszy, pragnąc poruszać się najkrótszą trasą na wyznaczonych ciągach, napotyka wielorakie bariery, począwszy od zbyt odległej lokalizacji przejścia, a skończywszy na wstrzymywaniu przez sygnalizację świetlną. Ponadto, chęć osiągania płynności ruchu samochodowego przez władze samorządowe przyczynia się do wyznaczania stref nieosiągalnych dla pieszych [12] i prowadzi do konieczności projektowania przejść pionowych, takich jak kładki, tunele podziemne. Najistotniejszym zagrożeniem dla ruchu pieszego pozostaje niewątpliwie prędkość ruchu samochodowego, gdyż wraz z jej wzrostem potęguje się ryzyko odniesienia śmiertelnych obrażeń w wyniku kolizji (rys.1.).



Rys. 1. Zależność prawdopodobieństwa śmierci pieszego od prędkości kolizji [3]

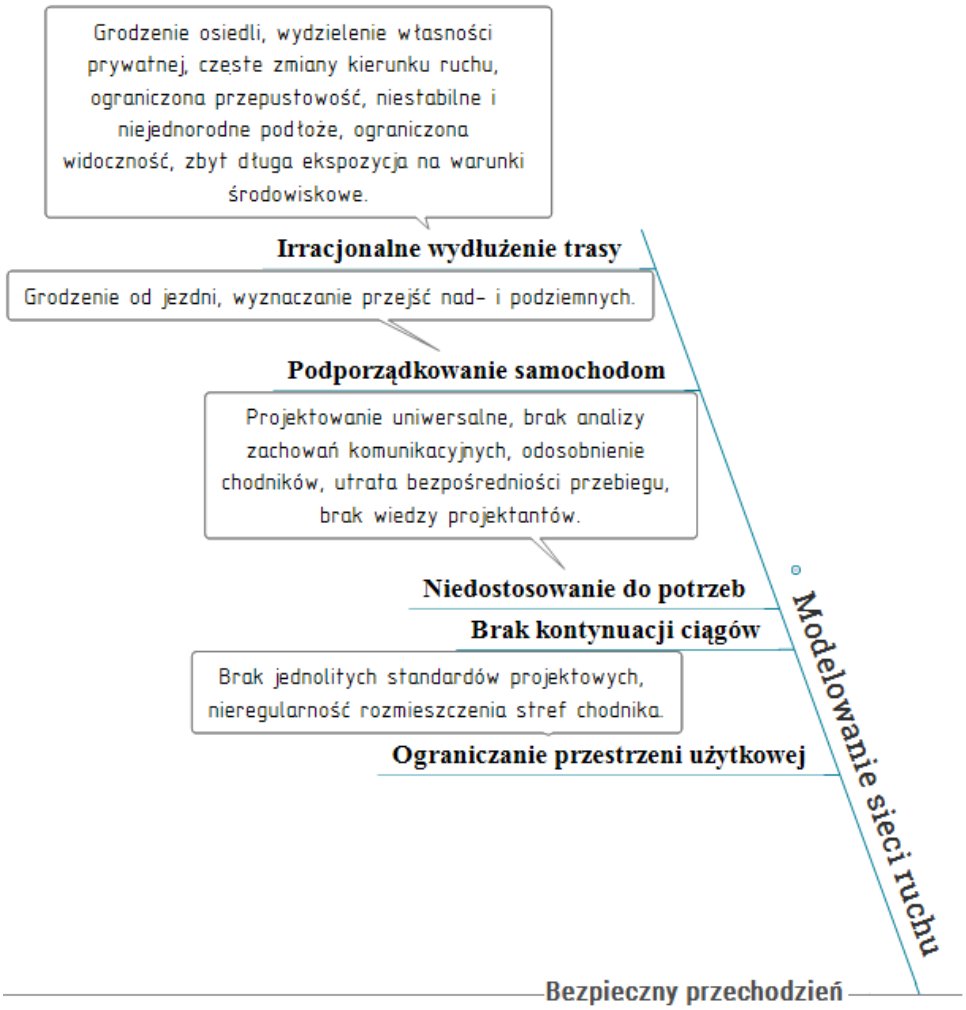
Warto zauważyć, iż przy dopuszczalnej prędkości miejskiej 50 km/h, prawdopodobieństwo śmierci pieszego wynosi prawie 85%, zatem zezwolenie na poruszanie się pojazdów silnikowych ze wspomnianą prędkością w obrębie ciągu współużytkowanego z przechodniami byłoby dramatyczne w skutkach.

Ruch pieszy w Częstochowie, gdzie przeprowadzona była analiza zagrożeń, odbywa się w sposób zdeterminowany przez długość cyklu światła zielonego, charakteru zagospodarowania terenu wzdłuż ciągów i dostępności środków transportu zbiorowego. Główną zasadą wyznawaną przez poruszających się po mieście jest przejście bez zatrzymywania jak najdłuższego dystansu [6]. Dla każdego skrzyżowania ustalana jest hierarchizacja uczestników ruchu, stąd, wraz ze zbliżaniem się do centrum miasta, piesi zajmują coraz wyższą pozycję w hierarchii, uzyskując w efekcie pierwszeństwo przemieszczania się w strefie śródmiejskiej.

Wzmożony ruch pieszy w dzielnicach o dużym zagęszczeniu ludności, mieszczących się z dala od centrum, jest utrudniony ze względu na niski priorytet ruchu pieszego oraz występujące zakłócenia, takie jak: podwyższona kolizyjność ruchu, handel wzdłuż chodników, przecinanie dróg o znaczeniu wojewódzkim i krajowym. Z kolei wymuszanie przemieszczania się drogą okrężną, zbyt długie oczekiwanie na zielone światło oraz chodniki zablokowane samochodami wpływają na podejmowanie przez przechodniów decyzji takich jak: przekroczenie jezdni w miejscu niedozwolonym czy ignorowanie wskazań sygnalizatorów świetlnych [2].

Analiza przyczyn zagrożeń występujących w ruchu pieszym na obszarze miejskim

Prawidłowe wyznaczenie dróg pieszych służy nie tylko przechodniom, lecz również kierowcom, którzy muszą uzyskać dostęp do swojego pojazdu, a także handlarzom pragnącym zachęcić jak największą grupę potencjalnych klientów do zapoznania się z ich ofertą. Wobec tego, dostępność ciągu dedykowanego przechodniom decyduje o mobilności danej przestrzeni, ułatwiając aktywność różnych grup społecznych. Utrudnieniem dla mieszkańca Częstochowy poruszającego się pieszo są bariery bezpieczeństwa ruchu, które wywołują konieczność częstych zmian kierunku ruchu, ograniczenie drożności, niestabilne i niejednorodne podłoże, zbyt długa ekspozycja na niekorzystne warunki środowiskowe oraz bariery informacyjne, do których należy zaliczyć ograniczoną widoczność oraz skomplikowany plan przebiegu podróży. Osoba odpowiedzialna za realizację ciągów pieszych powinna posiadać szczegółową wiedzę z zakresu dostępnych technologii, wytrzymałości i właściwości poszczególnych materiałów, a przede wszystkim wdrażania procedur ułatwiających i poprawiających bezpieczeństwo wszystkich jej użytkowników [10]. Ponadto wielokrotnie pojawiającym się problemem, również wpływającym na optymalizowanie przebiegu chodników, są wygrodzenia osiedli mieszkalnych, parkingów, które determinują projektantów do przerywania ciągłości drogi dedykowanej przechodniom bądź rezygnację z podstawowej funkcji ciągu pieszego, jaką jest możliwość bezpośredniego dojścia do wybranych celów zlokalizowanych w przestrzeni miejskiej [5]. Następstwem dominującej roli samochodów na obszarze zurbanizowanym jest wyznaczanie przejść przechodniów w formie tuneli i kładek, które stanowią barierę dla osób niepełnosprawnych oraz są miejscem o nasilonej przestępczości. Należy również zwrócić uwagę, iż ogrodzenie osiedli postrzegane jest przez przechodniów jako wkraczanie na teren prywatny, co, w przypadku niedostępności drogi alternatywnej w pobliżu miejsca odseparowanego, skłania do wykorzystania bardziej komfortowego środka transportu, jaki stanowi samochód osobowy bądź środek komunikacji zbiorowej [11]. Zestawienie dotychczas zidentyfikowanych zagrożeń bezpieczeństwa, w formie diagramu Ishikawy, ukazuje rysunek 2.



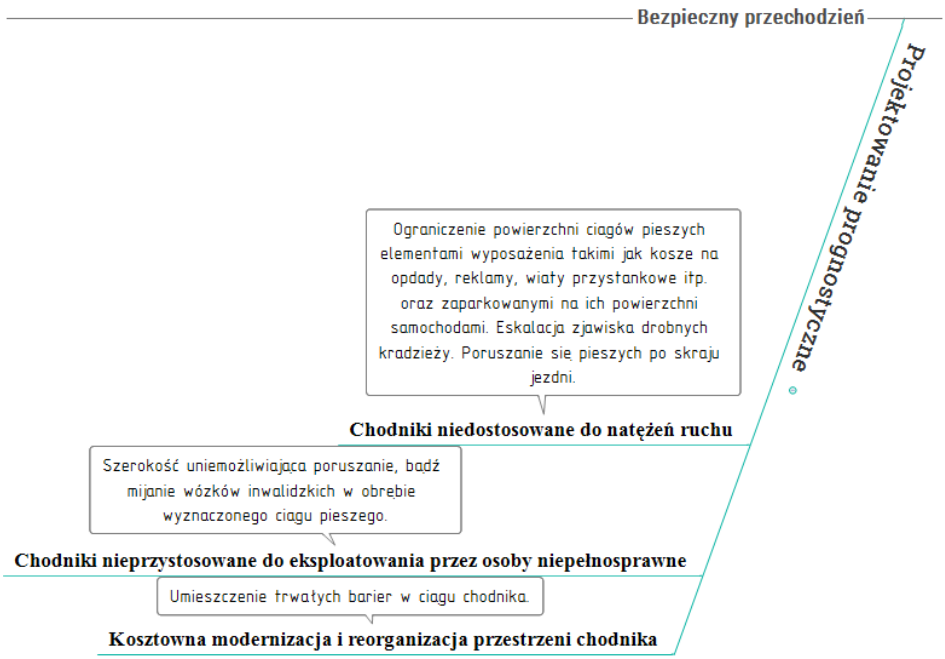
Rys. 2. Fragment diagramu Ishikawy ukazujący zagrożenia bezpieczeństwa związane z wytyczaniem dróg dla pieszych

Aby przeciwdziałać niekorzystnemu wytyczaniu dróg przeznaczonych dla przechodniów, celowym wydaje się wdrożenie podziału chodników na strefy o określonym przeznaczeniu, co ukazuje rys. 3. Umożliwiają one intuicyjne poruszanie się pieszych oraz, stanowiąc wyraźnie wyodrębnioną, poprzez zastosowanie jednolitych nawierzchni, oznaczeń i szerokości powierzchnię, jednocześnie wzbudzają czujność przechodniów w momencie zmiany dotychczasowego rozmieszczenia elementów wyposażenia chodnika [1].

Rys. 3. Podział chodnika ulicy miejskiej na strefy funkcjonalne [4]

Bezpieczne wyznaczenie przestrzeni ciągu pieszego wiąże się również z odseparowaniem pasa ruchu przechodniów od strefy frontu budynków, gdyż takie rozwiązanie chroni potencjalnych użytkowników chodnika przed kolizją z wyjeżdżającymi z bram pojazdami, otwieranymi drzwiami lokalów usługowych i mieszkalnych oraz przyczynia się do zachowania płynności poruszania się przechodniów w głównej części ciągu pieszego, z równoczesnym umożliwieniem bezkolizyjnej rotacji mieszkańców względem zabudowań. Ponadto, w zaprezentowanym na powyższej fotografii standardzie projektowym, kubatura pasu ruchu pieszego stanowi strefę wolną od jakichkolwiek barier, gdyż wszelkie elementy wyposażenia dróg są umieszczone w specjalnie wydzielonym pasie technicznym, na powierzchni którego, celem prowadzenia czynności serwisowych z obszaru jezdni, preferuje się również lokalizowanie włazów studzienek kanalizacyjnych i rewizyjnych [4].

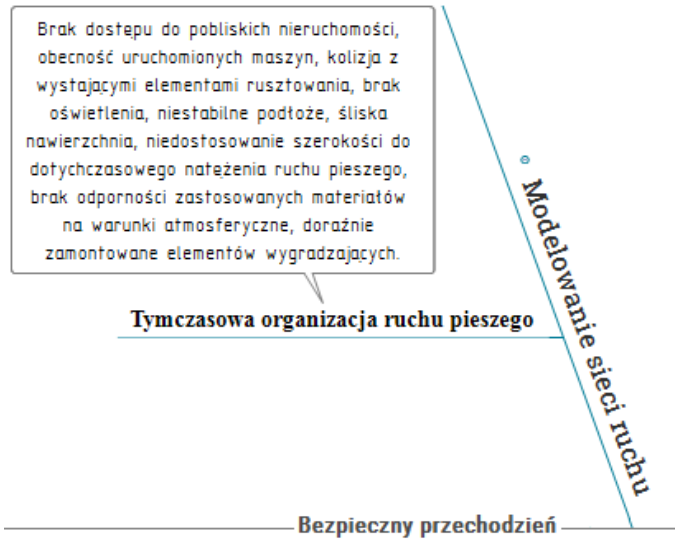
Równie istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa mieszkańców eksploatujących ciągi im dedykowane jest zagwarantowanie przestrzeni, w obrębie chodnika, dającej możliwość przemieszczania się z zachowaniem odpowiedniej strefy osobistej, jednocześnie redukując prawdopodobieństwo potencjalnych drobnych kradzieży. Najmniejsza dopuszczalna szerokość chodnika w przestrzeni miejskiej, biorąc pod uwagę bezkolizyjne przemieszczanie się w różnych kierunkach przechodniów, czy osobę poruszającą się na wózku inwalidzkim, wynosi 1,8 m [14, 9].



Rys. 4. Fragment diagramu Ishikawy ukazujący zagrożenia bezpieczeństwa związane z dostosowaniem ciągów pieszych do występującego natężenia ruchu

Zatem, przy okazji prowadzenia prac modernizacyjnych ciągów pieszych, za priorytet należy uznać dostosowanie ich przepustowości do realnie pojawiających się natężeń ruchu, zweryfikowanych w różnych porach dnia oraz pod względem zapotrzebowań wynikających z funkcji i właściwości danego miejsca.

Podczas prowadzenia prac remontowych uniemożliwiających dotychczasowy dostęp do przestrzeni chodnika, należy wyznaczyć alternatywną trasę przeznaczoną dla przechodniów, która będzie stanowiła dla nich bezpieczny obszar w związku z sąsiadującymi pracami drogowymi, umożliwi to dostęp do nieruchomości, a wyznaczona trasa nie będzie stanowiła, sama w sobie, potencjalnego zagrożenia [13], takiego jak, obecność uruchomionych maszyn, kolizja z wystającymi elementami rusztowania, brak oświetlenia, grząskie, niestabilne podłoże czy śliska nawierzchnia. Nie ulega wątpliwości, że trasa alternatywna powinna być wolna od przeszkód oraz jej nawierzchnia powinna minimalizować ryzyko upadku czy potknięcia o nierówności.

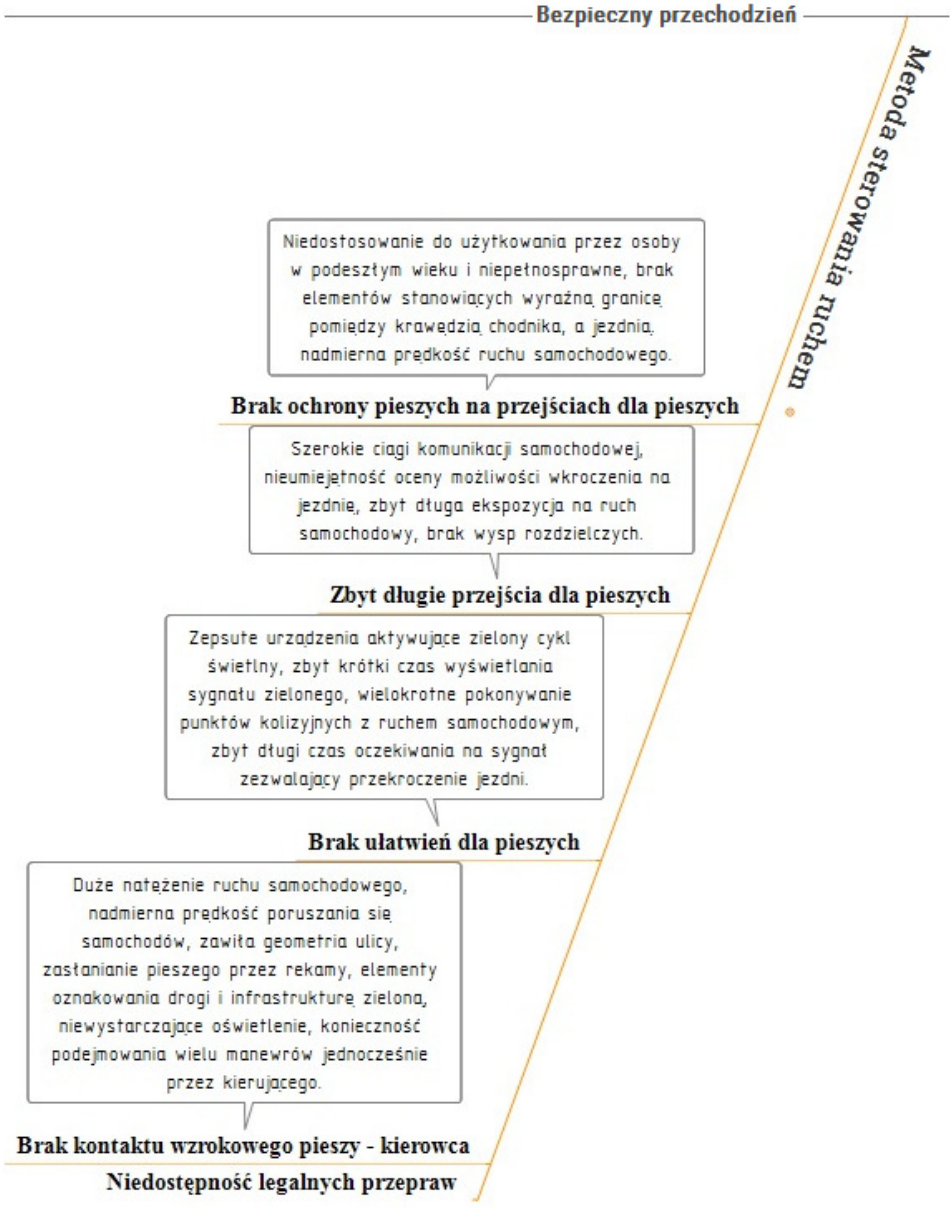


Rys. 5. Fragment diagramu Ishikawy ukazujący zagrożenia bezpieczeństwa wynikające z wyznaczania alternatywnego przebiegu ciągów pieszych

Celowym wydaje się, aby wariant tymczasowej organizacji ruchu przechodniów przebiegał możliwie jak najkrótszym szlakiem, a przede wszystkim umożliwiał jego bezpieczne pokonanie wszystkim grupom społecznym, począwszy od dzieci, a skończywszy na osobach niepełnosprawnych. W związku z tym, należy zwrócić szczególną uwagę na wspomnianą wcześniej szerokość ciągu pieszego oraz solidność podłoża, które musi zagwarantować stabilne i antypoślizgowe oparcie dla stopy, nie posiadać stromych podejść, pęknięć, a ponadto umożliwić bezpieczny przejazd wózka dziecięcego, roweru, czy wózka dla niepełnosprawnych, którego ciężar może wynosić nawet 250 kg [15]. Zatem niezbędny okazuje się taki dobór materiałów i grubości przekrojów konstrukcji tymczasowych ramp i podjazdów, aby pod obciążeniem ciężkich wózków elektrycznych oraz oddziałującej w przypadku drewna wilgoci, nie ulegały takim odkształceniom, które mogłyby spowodować ich zniszczenie.

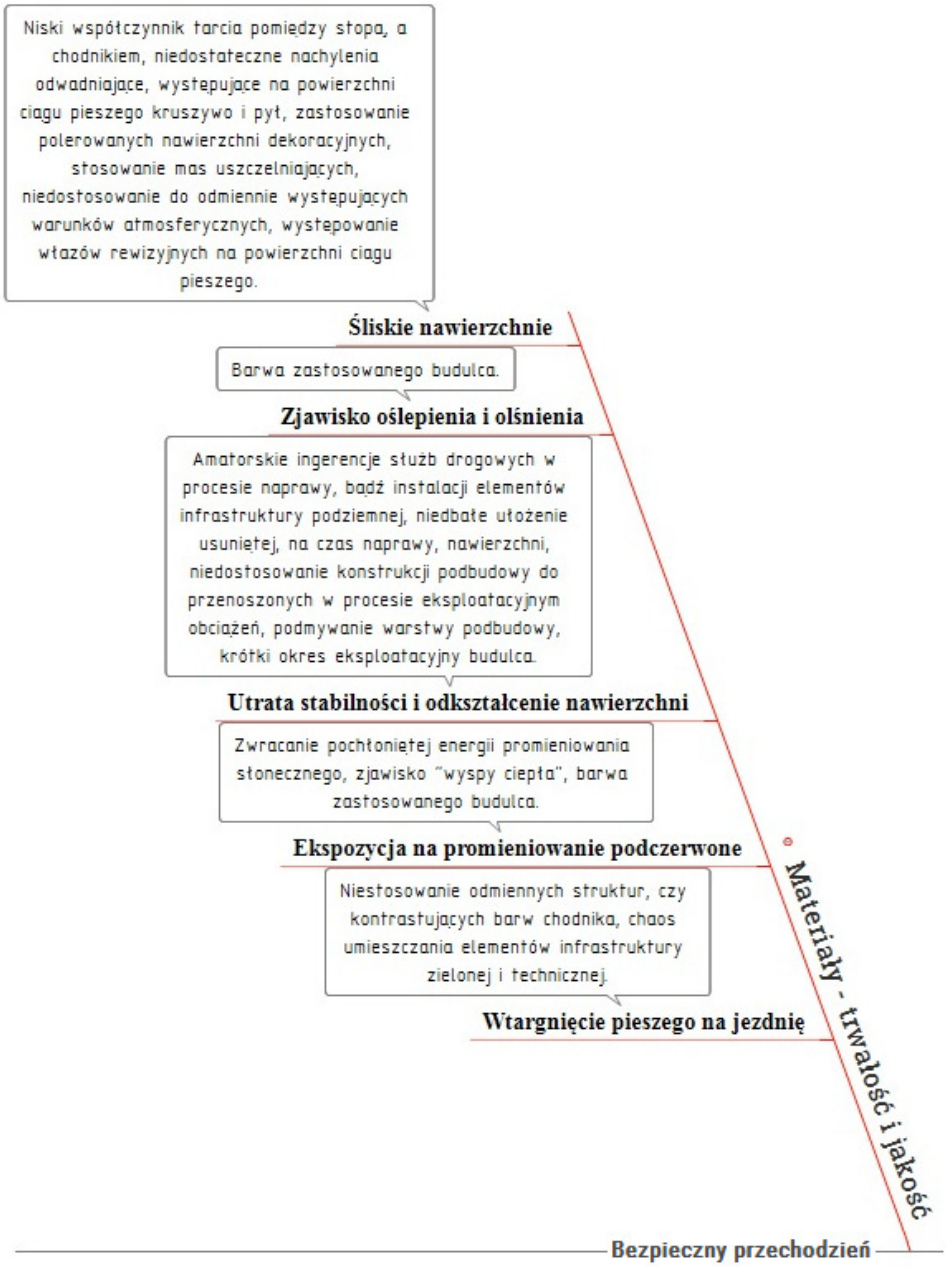
Ograniczenia wpływające na bezpieczeństwo podczas przekraczania jezdni przez pieszych stanowią czynniki takie, jak: brak widoczności, zepsute urządzenia aktywujące cykl sygnalizacji, duże natężenie ruchu samochodowego, niedostosowanie do użytkowania przez osoby niepełnosprawne oraz w podeszłym wieku, zbyt krótki cykl sygnału zielonego, niedostępność legalnych przejść, brak elementów stanowiących wyraźną granicę pomiędzy krawędzią chodnika a jezdnią [10]. Dodatkowe niebezpieczeństwo stanowią szerokie ciągi komunikacji samochodowej, których przekroczenie wiąże się z pokonaniem długich przejść dla pieszych. Przechodnie nie są w stanie poprawnie ocenić możliwości wkroczenia na jezdnię, gdyż pokonanie trzy- lub czteropasmowych

ulic, bez przestrzeni dzielącej, w postaci azylu, jest na tyle czasochłonne, iż sytuacja drogowa wokół przejścia ulega wielokrotnym zmianom [8].



Rys. 6. Fragment diagramu Ishikawy ukazujący zagrożenia bezpieczeństwa wynikające z eksploatowania przejść dla pieszych

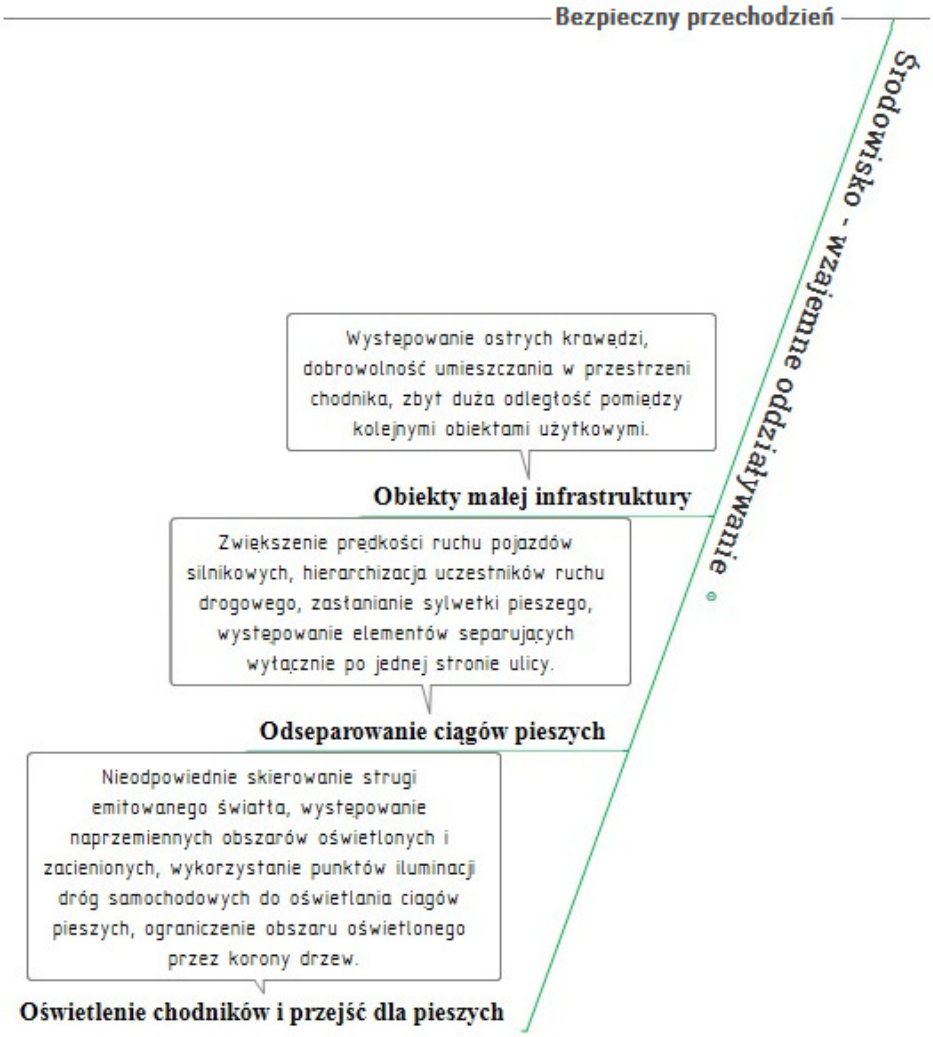
Rozpatrując zagadnienia związane z zagrożeniami w ruchu pieszym, należy uwzględnić zagrożenia wynikające z doboru rodzaju nawierzchni.



Rys. 7. Fragment diagramu Ishikawy ukazujący zagrożenia bezpieczeństwa wynikające z doboru rodzaju nawierzchni przeznaczonej na budowę chodnika

W przestrzeni miejskiej zaleca się stosowanie wyselekcjonowanych materiałów, określonych dla poszczególnych ciągów, funkcji przestrzeni, równocześnie nadając priorytet dla ruchu pieszego, w wyniku zniesienia wyraźnych granic pomiędzy chodnikiem a ulicą oraz propagując walor informacyjny, określający przebieg ciągu komunikacyjnego, w wyniku zastosowania odmiennych, kontrastujących odcieni czy struktur [14]. Eksploatowana przez przechodniów nawierzchnia pasa ruchu pieszego, wydzielonego z powierzchni chodnika, musi umożliwiać jednoznaczną identyfikację przebiegu ciągu dedykowanego niechronionym użytkownikom dróg [4], która zaakcentuje miejsca występowania kolizji z innymi uczestnikami ruchu na skutek przecięcia jej powierzchni pasami ostrzegawczymi wyposażonymi w elementy dotykowe, równocześnie eliminującymi konieczność stosowania różnic wysokości poziomów pomiędzy jezdnią, a chodnikiem, a zatem ułatwiającymi przeprawę osobom starszym i niepełnosprawnym. Warto podkreślić, iż pasy sygnałowe należy stosować w postaci elementów kontrastujących względem ciągu pieszego, poprzez zaadaptowanie kolorów, których różnica współczynnika odbicia światła wyniesie przynajmniej 70%, a szerokość obszaru ostrzegawczego będzie osiągała minimum 60 cm, gdyż taka rozpiętość, wyklucza możliwość ominięcia powierzchni sygnałowej na skutek postawienia umiarkowanej długości kroku oraz stanowi, wyraźny i niebagatelizowany przez pieszych, symbol odbierany w sposób równoważny do znaku stop. Zastosowany w konstrukcji chodników budulec musi zapewniać szorstkość uniemożliwiającą poślizgnięcie się przechodnia w każdych warunkach atmosferycznych oraz charakteryzować się przyczepnością względem różnych przedmiotów kontaktowych, używanych w procesie przemieszczania się przechodniów. Równie istotna okazuje się trwałość zastosowanej nawierzchni, gdyż musi ona zakładać okres eksploatacji wynoszący co najmniej 20 lat.

Wyposażenie dróg dedykowanych przechodniom w obiekty małej architektury, wiąże się z analizą każdej ich części składowej pod względem występowania w jej konstrukcji elementów mogących narazić osobę eksploatującą oraz przechodniów na uraz. Powszechnie stosowane na terenie miasta Częstochowa elementy wygradzające ruch pieszy od ciągów samochodowych i tramwajowych, występujące w postaci biało-czerwonych barier łańcuchowych i pomalowanych na żółto przęseł ogrodzeniowych, mogą przyczynić się do zwiększenia prędkości ruchu pojazdów silnikowych, gdyż kierowcy doświadczają poczucia trwałego odseparowania od chodników, nadającego pierwszeństwo ich ruchowi, wykluczając, w ich rozumieniu, możliwość zaistnienia przemieszczeń innych użytkowników dróg z przestrzeni obszaru wygrodzonego, co w efekcie może wiązać się z niedostrzeżeniem, na skutek zasłonięcia przez elementy separujące, przechodniów przekraczających jezdnię.



Rys. 8. Fragment diagramu Ishikawy ukazujący zagrożenia bezpieczeństwa wynikające z różnorodnego wyposażenia ciągów pieszych

Należy również zwrócić uwagę, iż stosowanie ogrodzeń wzdłuż ciągów rowerowych może przyczynić się do upadku cyklisty w wyniku zaczepienia kierownicą o słupek przęsła. Również elementy oświetlenia, zamontowane na wysokości linii wzroku człowieka [15], mogą oślepiać przechodniów, bądź, powodując ich olśnienie, wpłynąć na zdolność dostrzegania niebezpieczeństw. Jednak naczelnym zagrożeniem, związanym z brakiem bądź niewłaściwym sposobem oświetlenia, jest przekraczanie miejsc przejścia dla pieszych w wa-

runkach sztucznej iluminacji, które, poprzez tworzenie naprzemiennie występujących obszarów oświetlonych i zacienionych, sprawiają przechodniom złudne wrażenie, iż są oni dostrzeżeni przez kierującego pojazdem silnikowym [8].

Podsumowanie

Wykorzystanie diagramu Ishikawy jako narzędzia badawczego umożliwiło przeprowadzenie szczegółowej analizy przyczyn różnych zagrożeń pojawiających się w ruchu pieszych w środowisku miejskim. Pozwoliło na ich bieżącą systematyzację oraz utworzenie hierarchii określającej skalę ryzyka, jakie niesie za sobą dany czynnik. Poprzez ilość zdefiniowanych praprzyczyn, ukazanych na diagramach zaprezentowanych w formie prostokątnych dymków, można określić źródło zagrożeń (o różnym stopniu znaczenia), względem którego, sugerowano działania zapobiegawcze bądź modernizacyjne. Ponadto graficzna forma prezentacji diagramu umożliwiła spostrzeżenie podobnych, a nawet identycznych czynników zagrożeń zdefiniowanych w różnych grupach kategorii. Należy zwrócić uwagę, iż diagram Ishikawy umożliwia również identyfikację przyczyn ukrytych, które ujawniają się w procesie prowadzonej analizy, jako domniemane powiązania, skonkretyzowane przez ludzi o dużej wiedzy specjalistycznej z danego zakresu. Zatem zastosowanie tej metody poza organizacją znajduje swoje uzasadnienie w uzyskanych rezultatach.

Literatura

[1] *Abu Dhabi Urban Street Design Manual 2030*, Wyd. Otak International, Abu Dhabi 2015
[2] Beim M., *Bariera chaosu przestrzennego*, [w:] Ł. Malinowski (red.), *Biała Księga Mobilności*, Stowarzyszenie Transportu Publicznego, 2014, s. 13.
[3] Bohatkiewicz J., *Zasady uspokajania ruchu na drogach za pomocą fizycznych środków technicznych*, Biuro Ekspertyz i Projektów Budownictwa Komunikacyjnego „EKKOM", Kraków 2008, s. 8
[4] Brzeziński A., *Poradnik organizacji przestrzeni ulic w obszarach śródmiejskich*, Ministerstwo Infrastruktury i Rozwoju, Warszawa 2013.
[5] Brzeziński A., *Strategia rozwoju systemu transportu pieszego*, Wyd. TransEko, Warszawa 2011.
[6] Chachulski M., *System sterowania ruchem w kontekście oczekiwań różnych grup uczestników ruchu drogowego***,** Klub Inżynierii Ruchu – Informacja, Nr 84, czerwiec 2015, s. 63–65.

[7] Grunt-Mejer J., *Problemy pieszych w polskich miastach*, [w:] Ł. Malinowski (red.), *Biała Księga Mobilności*, Stowarzyszenie Transportu Publicznego, 2014.
[8] Jamroz K., *Ochrona pieszych*, Krajowa Rada Bezpieczeństwa Ruchu Drogowego, Gdańsk, Kraków, Warszawa 2014.
[9] Khanna T., *Street Design Guidelines*, UTTIPEC - New Delhi Development Authority, New Delhi 2010.
[10] Mcmillen B., *Designing Sidewalks and Trails for Access. Part II of II*, Wyd. Federal Highway Administrator, Washington 2001
[11] *Pedestrian planning and design guide*, NZ Transport Agency, New Zeland 2009.
[12] Pluta K., *Ruch pieszy i dostępność - główne wyznaczniki przyjaznych przestrzeni publicznych*, Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, zeszyt 14/107, Kraków 2010.
[13] *Traffic Management Guidelines*, Department of Transport, Tourism and Sport, Dublin 2003
[14] Varadkar L., *Design Manual for Urban Roads and Streets*, Minister for Transport, Tourism and Sport, Dublin 2013.
[15] Wysocki M., *Standardy dostępności dla miasta Gdyni*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2013.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 455–468

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.37

Agnieszka Tomaszewska
Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
e-mail: a.tomaszewska@ajd.czest.pl

MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH JAKO NARZĘDZIE DO OCENY JAKOŚCI POWIERZCHNI SOCZEWEK KONTAKTOWYCH

Streszczenie. Na przestrzeni ostatnich lat badania właściwości powierzchni soczewek kontaktowych odgrywają coraz większe znaczenie w kontekście oceny komfortu i bezpieczeństwa ich stosowania. Nieocenionym narzędziem wydaje się być mikroskopia sił atomowych (AFM), umożliwiająca charakteryzację powierzchni soczewek kontaktowych w warunkach zbliżonych do naturalnych. W artykule dokonano przeglądu oryginalnych prac badawczych, odzwierciedlających aktualny stan wiedzy na temat możliwości zastosowań techniki AFM do badania soczewek kontaktowych.
Słowa kluczowe: soczewki kontaktowe, AFM, komfort, bezpieczeństwo.

ATOM FORCE MICROSCOPY AS A TOOL FOR THE EVALUATION OF THE QUALITY OF CONTACT LENSES SURFACE

Abstract. Over the course of the last years the studies of the surface properties of contact lenses have been playing an increasing role in the context of the evaluation of their comfortable and safe application. Atom force microscopy (AFM) seems an invaluable tool, enabling the characterization of contact lenses surface under conditions similar to natural. The following paper provides with the revision of original research reflecting up-to-day state of scientific knowledge of the possibility to apply AFM technique for contact lens studies.
Keywords: contact lenses, AFM, comfort, safety.

Wstęp

W ostatnich kilkudziesięciu latach obserwuje się znaczący wzrost popularności miękkich soczewek kontaktowych wśród osób, u których istniejąca wada refrakcji układu optycznego oka wymaga korekcji. Jednak poza tym tradycyjnym powodem, dla którego pacjenci sięgają po soczewki kontaktowe warto wspomnieć także o innych powodach, m.in. względach kosmetycznych, kiedy nie chodzi wyłącznie o chęć zmiany koloru tęczówki, ale także ukrycie istniejących defektów w budowie oka.

Jest oczywiste, że pacjent decydujący się na korekcję wady refrakcji przy użyciu soczewek kontaktowych oczekuje, że maksymalna ostrość widzenia, którą uzyska w dobranych soczewkach kontaktowych nie będzie mniejsza niż ta, która byłaby do osiągnięcia w najlepiej dobranej dla niego korekcji okularowej. Ten warunek, poza wymogiem odpowiedniej przezroczystości soczewki kontaktowej dla światła widzialnego, bierze się pod uwagę, oceniając własności optyczne soczewek kontaktowych.

W odróżnieniu od soczewek okularowych, soczewki kontaktowe umieszcza się bezpośrednio na powierzchni gałki ocznej, co oznacza, że znajdują się one w bezpośrednim kontakcie z błonami oka i błonami narządów dodatkowych oka, tzn. nabłonkiem rogówki, spojówkami i wewnętrzną powierzchnią powiek. Jest oczywiste, że poza wymogiem spełnienia kryteriów optycznych przez materiały wykorzystywane do produkcji soczewek, dochodzą jeszcze wymagania biozgodności z tkankami oka, gdyż reakcje wynikające z wzajemnego oddziaływania pomiędzy organizmem a soczewką kontaktową decydują o bezpieczeństwie i komforcie jej użycia.

W przeszłości, gdy rynek soczewek kontaktowych zdominowany był przez soczewki hydrożelowe, najważniejszym czynnikiem decydującym o komforcie i bezpieczeństwie soczewek była transmisyjność tlenu *(Dk/t)*, rozumiana jako zdolność soczewki do przepuszczania tlenu między jej przednią a tylną powierzchnią (*Dk* określa tempo przepływu tlenu przez jednostkę powierzchni soczewki kontaktowej przy jednostkowej różnicy ciśnień, *t* oznacza grubość soczewki o mocy ± 3,00 dioptrii [6]). Obecnie rynek zdominowany jest przez soczewki silikonowo-hydrożelowe (Si-Hy) trzeciej generacji, które charakteryzują się nie tylko znakomitą tlenoprzepuszczalnością, ale także obniżoną sztywnością i wyższą zawartością wody [6]. Wydawałoby się, że problem dyskomfortu i niewystarczającego bezpieczeństwa został już rozwiązany. Jednakże użytkownicy soczewek kontaktowych wciąż uskarżają się na dyskomfort. To sugeruje, że za komfort i bezpieczeństwo soczewek odpowiadają nie tylko właściwości objętościowe materiału, ale również długo pomijane właściwości powierzchni soczewek kontaktowych.

Konieczność prowadzenia badań stanu powierzchni soczewek kontaktowych w aspekcie bezpieczeństwa ich stosowania wynika m.in. z następujących

faktów: (i) właściwości powierzchni (zwilżalność oraz morfologia w skali atomowej) decydują o przebiegu niekorzystnego procesu tworzenia na powierzchni soczewek biofilmu w wyniku osadzania się składników filmu łzowego oraz bakterii [3]; (ii) utrata wody przez soczewkę zachodzi w wyniku parowania z powierzchni; (iii) właściwości mechaniczne powierzchni soczewki kontaktowej przyczyniają się do subiektywnie odczuwanego komfortu.

Spośród wielu metod dedykowanych badaniom powierzchni materiałów, mikroskopia sił atomowych (AFM, ang. atom force microscopy) jest jedyną metodą, która pozwala na badanie powierzchni soczewek kontaktowych w środowisku o parametrach zbliżonych do naturalnego (tj. w cieczy o składzie naśladującym film łzowy). W niniejszym artykule dokonano przeglądu literatury dotyczącej tego zagadnienia.

Jakich narzędzi używać do badań powierzchni soczewek kontaktowych?

O ile ocena jakości powierzchni soczewek kontaktowych już po zaaplikowaniu na rogówkę może być dokonana przy użyciu biomikroskopu z lampą szczelinową, o tyle ocena stanu powierzchni soczewek w mikro-, a nawet nanoskali wymaga użycia narzędzi pozwalających na obrazowanie powierzchni z rozdzielczością atomową. Obecnie nauki o powierzchni materiałów dysponują szerokim wachlarzem technik umożliwiających charakteryzowanie powierzchni z pożądaną rozdzielczością. Wartościowa ocena jakości powierzchni soczewek kontaktowych wymaga jednakże zastosowania technik, które pozwolą na spełnienie wymagań uwzględniających właściwości fizykochemiczne soczewek. Są to między innymi:

- możliwość obrazowania powierzchni soczewek w warunkach zbliżonych do fizjologicznych, tzn. zanurzonych w płynie o składzie naśladującym film łzowy;
- możliwość obrazowania powierzchni nieprzewodzącej prądu elektrycznego i nie wykazującej uporządkowania dalekiego zasięgu;
- brak konieczności czyszczenia powierzchni przed pomiarem.

Uwzględnienie powyższych wymagań oznacza, że metody powszechnie stosowane w praktyce naukowo-badawczej, takie jak skaningowa mikroskopia tunelowa czy skaningowa mikroskopia elektronowa są mało wartościowe w badaniach soczewek kontaktowych. Z pomocą przychodzi metoda AFM, która ze względu na możliwość obrazowania powierzchni nieprzewodzącej, umieszczonej w płynie, jest w stanie idealnie sprostać przedstawionym powyżej wymaganiom. Podstawy metody AFM można znaleźć w opracowaniach dotyczących mikroskopów z sondą skanującą [2] lub monografiach poświęconych zastoso-

waniu tej techniki w konkretnym zagadnieniu badawczym [15]. Zasada działania AFM oparta jest na pomiarze siły oddziaływania pomiędzy atomami powierzchni materiału a pojedynczym atomem, stanowiącym zakończenie ostrza (ang. tip), będącego istotnym elementem mikroskopu. W zależności od odległości pomiędzy ostrzem a powierzchnią, działające siły można ogólnie podzielić na krótkozasięgowe siły odpychające (głównie siły van der Waalsa, odpowiedzialne m.in. za zwilżalność powierzchni) oraz siły dalekozasięgowe, do których zaliczamy przyciągające i odpychające siły elektrostatycznego oddziaływania, siły magnetyczne i siły kapilarne związane z obecnością wody pomiędzy próbką a ostrzem mikroskopu [2]. Pomiar siły jest możliwy dzięki zamocowaniu ostrza na mikrobelce (ang. cantiliver), która podlega ugięciu w górę lub w dół, w zależności od tego, czy siła działająca pomiędzy ostrzem i powierzchnią jest odpychająca czy przyciągająca. Pomiar wygięcia jest realizowany metodą optyczną.

W zależności od rodzaju mierzonej siły możliwe jest wykorzystanie trzech modów pracy mikroskopu AFM [15]:

- tryb kontaktowy (ang. contact mode) wykorzystuje siły odpychania. Istotą pomiaru jest doprowadzenie do kontaktu ostrza z badaną próbką. Odległość pomiędzy ostrzem i badaną powierzchnią jest mniejsza niż 1 nm.
- tryb bezkontaktowy (ang. noncontact mode) umożliwia wyznaczenie sił przyciągania dalekiego zasięgu. Ostrze jest oddalone od powierzchni na od kilku do 100 nm.
- tryb kontaktu przerywanego (ang. tapping mode) umożliwia wprowadzenie mikrobelki w drgania o częstotliwości zbliżonej do częstotliwości drgań rezonansowych. Za generacje takich drgań odpowiada element piezoelektryczny połączony z dźwignią.

Dzięki temu, że ostrze przesuwa się punkt po punkcie nad skanowaną powierzchnią możliwe jest obliczenie siły oddziaływania pomiędzy ostrzem a każdym jej punktem. Obraz skanowanej powierzchni otrzymywany jest przez komputerowe przetworzenie otrzymanego zbioru danych. Ze względu na dynamikę zjawisk zachodzących na powierzchni próbek biologicznych do skanowania wybiera się zwykle niewielkie fragmenty powierzchni (np. 10×10 μm^2). Powtarzalność wyników zapewnia się poprzez porównanie obrazów AFM z kilku, najlepiej odległych od siebie, fragmentów badanej powierzchni.

Jakich wyników dostarcza metoda AFM?

W wyniku skanowania powierzchni punkt po punkcie otrzymuje się dwu- lub trójwymiarowy obraz, umożliwiający ocenę morfologii badanej powierzchni. W przypadku soczewek kontaktowych obraz może ujawniać obecność nie-

równości, zagłębień w postaci rowków lub porów, obecności struktur ziarnistych, które decydują o szorstkości powierzchni. Do ilościowej charakterystyki szorstkości powierzchni stosuje się następujące parametry [23]:

- średnia arytmetyczna R_a absolutnych wartości współrzędnych z-towych (Z_j), mierzonych względem poziomu odniesienia. Liczba wartości wziętych pod uwagę przy obliczaniu średniej wynosi N:

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} Z_j \quad (1)$$

- RMS:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} Z_j} \quad (2)$$

- maksymalna szorstkość R_{max}, rozumiana jako największa odległość między największą i najmniejszą wartością współrzędnej z-towej;
- skośność R_{sk}- parametr, któremu przypisuje się coraz większe znaczenie kliniczne. W odróżnieniu od trzech wyżej wymienionych parametrów, których wartości podaje się w jednostkach długości (najczęściej nm), skośność jest wielkością bezwymiarową i świadczy o symetrii rozkładu wielkości statystycznych, opisujących własności powierzchni. $R_{sk}=0$ świadczy o jednorodnym rozkładzie wartości współrzędnych z-towych w odniesieniu do wartości średniej, natomiast $R_{sk}\neq 0$ wskazuje na brak symetrii. Dodatnie wartości skośności świadczą o dominacji „szczytów", natomiast ujemne o przewadze „dolin":

$$R_{sk} = \frac{1}{\left(RMS\right)^3}\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} Z_j^3 \quad (3)$$

- kurtoza R_{ku} jest również wielkością bezwymiarową, która pozwala ocenić kształt rozkładu badanych wartości, w tym wypadku wartości współrzędnych z-towych, względem wartości średniej. Wartość kurtozy równej 3 świadczy o jednorodnym rozkładzie, wartości mniejsze niż 3 świadczą o płaskim rozkładzie, natomiast wartości kurtozy większe od 3 sugerują rozkład ostry:

$$R_{ku} = \frac{1}{\left(RMS\right)^4}\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} Z_j^4 \quad (4)$$

Wszystkie powyższe parametry mogą być uzyskane drogą analitycznego przetworzenia obrazów AFM.

Alternatywą statystycznego podejścia do oszacowania szorstkości powierzchni jest podejście fraktalne. Zaletą tego rozwiązania jest możliwość uzyskania wartości szorstkości niezależnej od rozmiarów skanowanej powierzchni. Fraktalne podejście do oceny szorstkości soczewek kontaktowych rozwijane jest m.in. przez Tălu [21, 22].

Technika AFM, dzięki możliwości wyznaczenia zależności siły działającej między ostrzem a powierzchnią, pozwala na oszacowanie modułu Younga i adhezyjności. Moduł Younga (zwany też modułem sprężystości) jest miarą deformacji badanego materiału w odpowiedzi na przyłożoną siłę. Adhezyjność lub siły adhezji są miarą oddziaływania wiążącego między dwoma materiałami. Oba parametry można uzyskać w mikroskopach nowej generacji z wbudowanym modułem o nazwie Peak Force mode [23].

Przegląd literatury dotyczącej zastosowania techniki AFM do oceny powierzchni soczewek kontaktowych

Technika AFM pozwala dokonać oceny jakości powierzchni soczewek kontaktowych, zarówno nieużywanych, jak i noszonych. Znajomość parametrów będących miarami szorstkości powierzchni w obu tych przypadkach, pozwala ustalić zmiany morfologii powierzchni w wyniku używania soczewek oraz to, jak szybko postępują one w czasie.

W pracy [18] poszukiwano związku pomiędzy metodą wytworzenia soczewki hydrożelowej a szorstkością jej powierzchni. Badania przeprowadzono na nieużywanych soczewkach, wyprodukowanych trzema dostępnymi metodami: cięcia (ang. lathing), odlewu z formy (ang. cast-moulding) oraz tzw. spin-casting. Materiałem użytym do produkcji był HEMA. Zawartość wody w soczewce była stała i wynosiła 38–39%. Oszacowano szorstkość przednich i tylnych powierzchni soczewek. Oszacowane wartości RMS wskazują następujące tendencje: (i) metoda odlewu z formy (cast-moulding) pozwala na uzyskanie soczewek o najmniejszych wartościach szorstkości powierzchni; (ii) wszystkie trzy metody pozwalają na uzyskanie soczewek, których przednie powierzchnie są bardziej szorstkie niż tylne; (iii) największe różnice szorstkości pomiędzy przednią i tylną powierzchnią występują dla soczewek wykonanych metodą spin-cast.

Sporo miejsca w literaturze poświęcono badaniom wpływu materiału, rodzaju modyfikacji powierzchni oraz stopnia uwodnienia na szorstkość powierzchni. Tabela 1 przedstawia przegląd popularnych soczewek hydrożelowych i hydrożelowo-silikonowych, dokonany pod kątem szorstkości ich powierzchni i stopnia uwodnienia. Uwzględniono tylko te dane literaturowe, które uzyskano w podobnych warunkach eksperymentalnych (obrazowanie po-

wierzchni soczewek w warunkach zanurzenia soczewki w roztworze soli, a szorstkość została oszacowana na podstawie obrazów AFM o wielkości nie-przekraczającej 10 μm ×10 μm).

Tab. 1. Charakterystyki wybranych soczewek kontaktowych

Nazwa soczewki	**Materiał**	**Metoda wytworzenia**	**RMS (nm)**	**R_{max} (nm)**	**Stopień uwodnienia (%)**
Soczewki hydrożelowe					
Acuvue 2	Etafilcon A	Odlew z formy	3,9 [11]	17,4 [11]	58
SpofaLens	Filcon 1A	Spin-casting	1,2 (pow.wew.) [11] 2,8 (pow. zew.) [11]	5,7 (pow.wew.) [11] 17,6 (pow. zew.) [11]	39
Weicon	Filcon 4A	cięcie	24,1 [11]	132,1 [11]	60
Focus Dailies	Nelfilcon A	Odlew z formy	15,41 [7]	-	69
Frequency 1 day	Ocufilcon B	Odlew z formy	14,38 [7]	-	52
Osmo2	Hioxifilcon	Odlew z formy	5,50 [7]	-	72
Proclear	Omafilcon A	Odlew z formy	2,78 [7]	-	62
W&V	Filcon 1A	cięcie	26,4 [11]	120,4 [11]	39

Nazwa soczewki	Materiał	Metoda wytworzenia	RMS (nm)	R_{max} (nm)	Stopień uwodnienia (%)
Soczewki silikonowo-hydrożelowe					
Acuvue Advance	Galyfilcon A (brak modyfikacji powierzchni)	Odlew z formy	0,8 [11]; 6,7 [9]	4,1 [11]; 61,6 [9] 30,1 [16]	47
Focus Night&Day	Lotrafilcon A (zastosowano modyfikację plazmie, ang. *plasma coating*)	Odlew z formy	2,9 [11]; 4,7 [9]	40,9 [11] 42,1 [9]	24
O_2 Optix	Lotrafilcon B (zastosowano modyfikację w plazmie, ang. plasma coating)	Odlew z formy	7,3 [11]	35,3 [11] 40,8 [16]	33
Purevision	Balafilcon A (zastosowano utlenianie w plazmie ang. *plasma oxidation*)	Odlew z formy	6,6 [11]; 12,3 [9]	32,9 [11]; 116,9 [9] 81,5 [16]	35
Biofinity	Comfilcon A (brak modyfikacji)	Odlew z formy	2,3 [8]	-	48
Acuvue Oasys	Senofilcon A (brak modyfikacji)	Odlew z formy	4,1 [8]	-	38

Z uwagi na występujące rozbieżności w wartościach współczynników szorstkości dane te należy traktować orientacyjnie, jako odzwierciedlające jedynie pewne tendencje. Większość przebadanych soczewek wykonana została metodą odlewu z formy. Dla tych soczewek R_{max} przyjmuje wartości między 4,1 a 41,0 nm, przy czym obserwuje się związek pomiędzy wartościami szorst-

kości a stopniem uwodnienia, tj. im mniejsza zawartość wody, tym współczynnik szorstkości wykazuje większe wartości.

W pracy [9] podjęto próbę ustalenia wpływu procesu modyfikacji powierzchni na jej morfologię, przy czym w celu wyeliminowania wpływu metody wytwarzania do badań wybrano jedynie soczewki wykonane metodą odlewu z formy. Zaobserwowano, że powierzchnia soczewki wykonanej z materiału o nazwie Galyfilcon A (brak modyfikacji) wykazuje ziarnistą strukturę. Z kolei soczewki wykonane z Lotrafilconu A i Balafilconu A, których powierzchnie poddawano modyfikacjom charakteryzują się obecnością struktur liniowych, przy czym w tej ostatniej soczewce dodatkowo widoczne są pory.

Oddzielne wyzwanie stanowią soczewki kosmetyczne, w których, poza koniecznością sprostaniu oczekiwaniom dostarczenia komfortu, zachodzi także konieczność wprowadzenia do soczewki barwnika, w taki sposób, by nie stanowił on dla użytkownika zagrożenia. Jest oczywiste, że barwnik powinien być nietoksyczny dla tkanek oka. Dodatkowo dochodzi jeszcze kwestia wyboru lokalizacji barwnika. Stosuje się dwa popularne rozwiązania: naniesienie barwnika na zewnętrzną (lub wewnętrzną) powierzchnię soczewki kontaktowej lub jego wstrzyknięcie do objętości soczewki. Naniesienie barwnika na powierzchnię soczewki powoduje występowanie na powierzchni różnic szorstkości i zwilżalności. Dodatkowo, krawędzie naniesionego barwika i sama powierzchnia barwnika są preferencyjnymi miejscami osadzania się biofilmu i składników filmu łzowego [7]. Z tego powodu wstrzyknięcie barwnika do objętości soczewki jest bardziej pożądane, jednakże jest rzadziej stosowane przez producentów.

Lokalizacja barwnika w soczewkach kontaktowych może być ustalona przy pomocy metody AFM, poprzez oszacowanie szorstkości fragmentu zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni soczewki o zmienionej, na skutek obecności barwnika kolorystyce, i porównanie tego parametru z szorstkością innego fragmentu powierzchni tej samej soczewki o kolorystyce niezmienionej obecnością barwnika. Brak różnic szorstkości wskazuje na to, że barwnik został wstrzyknięty do objętości soczewki. Lorenz wraz ze wsp. [17] przebadali siedem gatunków soczewek, dostępnych na rynkach azjatyckich: 1-Day Acuvue Define (1DAD), Camax color Daily Disposable Contact Lens (CC), One-Day Delight Max 2(DM2), Eye Coffret 1 day UV (ECO), Ticon Cosmetic Daily-Ring Black (TC), Fresh Look One-Day Color Contact Lens (FL) i Naturelle Daily-Ring Black (TC). Wyniki badań wykazały brak różnic szorstkości obszarów o naturalnej i zmienionej obecnością barwnika kolorystyce jedynie w przypadku soczewki 1-Day Acuvue Define (1DAD), co wskazuje na to, że spośród przebadanych soczewek jedynie w tej wspomnianej barwnik został wprowadzony metodą jego wstrzyknięcia do objętości soczewki.

Torrent-Burgues i wsp. [23] wyznaczyli wartości adhezyjności i modułu Younga soczewek hydrożelowych, silikonowo-hydrożelowych i sztywnych gazoprzepuszczalnych (RGP) przy zastosowaniu modułu Peak Force. Badane

parametry zostały wyznaczone w dwóch różnych środowiskach: wodnym i roztworze soli fizjologicznej.
Wyniki przedstawia tabela 2.

Tab. 2. Adhezyjność i moduł Younga wybranych soczewek kontaktowych [23]

Typ soczewki	**Adhezyjność (nN)**		**Moduł Younga (MPa)**	
	w wodzie	**w roztworze soli fizjologicznej**	**w wodzie**	**w roztworze soli fizjologicznej**
hydrożelowa	1,03	0,10	22,0	36,0
silikonowo-hydrożelowa	0,20	0,11	10,7	10,8
RGP	0,45	-	5,1	7,5

Przytoczone wyniki pokazują, że środowisko wpływa na wartość modułu Younga i adhezyjności. Adhezyjność powierzchni soczewek jest mniejsza w środowisku o większej gęstości, odwrotnie niż moduł Younga, który jest większy w wodzie niż w roztworze soli fizjologicznej.

W pracach [14, 19] wyznaczono zmiany wiskoelastyczności i adhezji soczewek hydrożelowych w funkcji wilgotności. Pomiary zostały przeprowadzone w warunkach uwodnienia i odwodnienia soczewki. Wykazano, że w warunkach niskiej wilgotności (40–50%) sztywność soczewki jest porównywalna ze sztywnością soczewki odwodnionej. Oznacza to, że przy niskiej wilgotności odwodnienie powierzchni zachodzi szybciej niż jej nawilżenie w wyniku dyfuzji wody z objętości wody w kierunku powierzchni. Przy wilgotności przekraczającej 60% wydajność procesu odwodnienia powierzchni obniża się, skutkując wyższą zawartością wody w soczewce i bardziej miękką powierzchnią soczewki.

Niedawno Caglayan i wsp. [4] potwierdzili, że wzrost zawartości wody w soczewce powoduje wzrost jej sprężystości (wzrost modułu Younga). Z kolei energia adhezji soczewek przy zawartości wody pomiędzy 38 a 59% zmieniła się od $0{,}18\times10^{-15}$ J do $1{,}54\times10^{-15}$ J.

Własności elastyczne wybranych soczewek silikonowo-hydrożelowych, wykonanych z takich materiałów jak: Lotrafilcon B, Balafilcon A, Senofilcon A i Comfilcon A, zostały opublikowane niedawno przez Chyasnavichyusa i wsp. [5].

Metoda AFM pozwala również na uzyskanie dwuwymiarowych map tarcia występującego na powierzchni soczewki. Badanie takie przeprowadza się poprzez pomiar siły tarcia, stosując tryb kontaktowy. Kim i wsp. [12, 13] przeprowadzili takie pomiary dla soczewek hydrożelowych, wykonanych z materiałów Ocufilcon-D i Polymacon w warunkach odwodnienia (obrazowanie powierzchni odbyło się w powietrzu). Badając mapę sił adhezji, występujących na powierzchni soczewek hydrożelowych, autorzy wyróżnili dwa obszary znacznie

różniące się wartościami omawianego parametru. Obrazy morfologii powierzchni badanych soczewek wykazują występowanie na obszarach o mniejszych wartościach tarcia obiektów o wysokościach 2–4 nm. Występowanie takich obiektów zostało przypisane występowaniu na powierzchni nieusieciowanych łańcuchów polimerowych.

Badania powierzchni noszonych soczewek kontaktowych wskazują, że w wyniku noszenia wzrasta szorstkość powierzchni, w porównaniu z szorstkością powierzchni soczewek nienoszonych [16]. Dla soczewek silikonowo-hydrożelowych wykonanych z materiału Lotrafilcon A odnotowano jedynie nieznaczny wzrost R_{max} od wartości 40,8 nm dla soczewek nienoszonych do 52,7 nm. Dla porównania, ci sami autorzy odnotowali wzrost współczynnika R_{max} dla soczewki wykonanej z Galyfilconu A od 30,1 nm do 189,0 nm.

Z kolei Gonzalez-Meijome wraz ze wsp. [10] odnotowali wzrost szorstkości powierzchni soczewek hydrożelowo-silikonowych w wyniku ich noszenia. Zauważyli przy tym, że szorstkość wzrosła jedynie nieznacznie dla soczewek (Balafilcon), które już przed użyciem charakteryzowały się wysoką wartością współczynnika szorstkości. Przypuszcza się, że soczewki kontaktowe o szorstkich powierzchniach mają większą skłonność do adsorbowania na ich powierzchniach osadów niż soczewki o gładszych powierzchniach. Znikomy wzrost szorstkości po użyciu tej pierwszej grupy soczewek wynika stąd, iż osady kumulują się pomiędzy występującymi na tych powierzchniach nieregularnościami.

Bettuelli i wsp. [1] dokonali charakteryzacji powierzchni soczewek silikonowo- hydrożelowych, modyfikowanych obecnością kwasu hialuronowego. Modyfikacje takie wprowadza się w celu poprawy zwilżalności powierzchni soczewek, jako alternatywę dla tradycyjnie stosowanych metod modyfikacji powierzchni w plazmie.

Powierzchnie wszystkich przebadanych nienoszonych soczewek silikonowo-hydrożelowych, modyfikowanych chemicznie kwasem hialuronowym charakteryzują się obecnością nieregularnych, ostrych struktur o wysokościach nieprzekraczających 10 nm. Obrazy AFM morfologii powierzchni soczewek, uzyskane po 8-godzinnym noszeniu wyróżniają dwojakiego typu struktury: (i) 60% przebadanych soczewek charakteryzowało się obecnością ostrych struktur, podobnych do tych, które występowały na nienoszonych soczewkach, ale o wysokościach ok. 30 nm; (ii) 40 % przebadanych soczewek posiadało struktury określane jako „rynny" i „wyboje". Powstawanie tych struktur powiązano ze stratami materiału podczas używania soczewki.

Interesująca jest kwestia zmian szorstkości powierzchni soczewek kontaktowych, związanych z powstawaniem osadów składników filmu łzowego w czasie. Badania takie przeprowadził Rebeix ze wsp. [20]. W badaniach tych dokonano oceny zmian szorstkości powierzchni soczewki po upływie 1 godziny, 6 godzin i 24 godzin od założenia w porównaniu z referencyjną powierzch-

nią soczewki nieużywanej. Pokazano, że istotne zmiany szorstkości powierzchni soczewek, spowodowane tworzeniem się osadów składników filmu łzowego zachodzą w ciągu pierwszych 6 godzin od założenia. Po tym czasie zmiany szorstkości są względnie stabilne.

Wnioski

Zastosowanie techniki AFM pozwala na nieinwazyjną jakościową i ilościową ocenę powierzchni soczewek kontaktowych w środowisku o składzie chemicznym, zbliżonym do naturalnych warunków fizjologicznych, a także w warunkach odwodnienia soczewki.
Na podstawie przeglądu aktualnej literatury przedmiotu w przedstawionej pracy pokazano, że metoda AFM pozwala na:

- wybór najbardziej optymalnej metody produkcji soczewek kontaktowych, skutkującej najmniejszymi możliwymi wartościami parametrami, charakteryzującymi szorstkość powierzchni;
- wybór metody modyfikacji powierzchni soczewek silikonowo-hydrożelowych, pozwalającej na otrzymanie gładkich powierzchni;
- ocenę szorstkości soczewek wykonanych z różnych materiałów;
- śledzenie procesu tworzenia osadów składników filmu łzowego;
- ocenę własności mechanicznych soczewek kontaktowych i adhezyjności ich powierzchni;
- ocenę lokalizacji barwnika w kosmetycznych soczewkach kontaktowych.

Brak możliwości chemicznej analizy zanieczyszczonej powierzchni soczewek kontaktowych stanowi poważną wadę metody i sprawia, że technika AFM, choć sama w sobie stanowi potężne narzędzie badawcze, musi być stosowana równolegle z innymi technikami, pozwalającymi na szersze badanie zjawisk przebiegających na powierzchni soczewek.

Literatura

[1] Bettuelli M, Trabattoni S., Fagnola M, Tavazzi S., Introzzi L., Farris S., *Surface properties and wear performances of siloxane-hydrogel contact lenses*, [in:] Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials, Vol. 101, 2013, p. 1585–1593,
DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.32901

[2] Bonnel D.A., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques and Applications*. A. John Wiley&Sons, 2001.

[3] Bruinsma G.M., van der Mei H.C., Busscher H.J., *Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses*, [in:] Biomaterials, Vol. 22, 2001, p. 3217–3224, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00159-4.

[4] Caglayan M.O., *Atomic force microscopy as a characterization tool for contact lenses: Indentation tests and grain analysis*, [in:] International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 63, 2014, p. 680–684, DOI: http://dx.doi.org/10.1080/00914037.2013.854242

[5] Chyasnavichyus M, Young S.L., Tsukruk V.V., *Mapping micromechanical properties of soft polymer contact lenses*, [in:] Polymer, Vol. 55, 2014, p. 6091–6101, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.053.

[6] Gasson A., Morris J.A., *The contact lens manual. A practical guide to fitting*, Elsevier, 2010.

[7] Giraldez M.J., Yebra-Pimentel E., *Contact Lens surface roughness and bacterial adhesion*. Ocular diseases. InTechOpen 2012.

[8] Giraldez M.J.., Serra C., Lira M., Real Oliviera M. E. C.D., Yebra-Pimental E., *Soft contact lens surface profile by atomic force microscopy*, Optometry and Vision Science, Vol. 87, 2010, p. 475–481.

[9] Gonzalez- Meijome J.M., Lopez- Alemany A., Almeida J.B., Parafita M.A., *Microscopic observation of unworn siloxane- hydrogel soft contact lenses by atomic force microscopy*, [in:] Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, Vol. 76, 2006, p. 412–418, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.30387

[10] Gonzalez- Meijome J.M., Lopez- Alemany A., Almeida J.B., Parafita M.A., *Surface AFM microscopy of unworn and worn samples of silicone hydrogel contact lenses*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, Vol. 88, 2009, p. 75–82, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.31153.

[11] Guryča V., Hobzova R., Pradny M., Sirc J., Michalek J., *Surface morphology of contact lenses probed with microscopy techniques*, [in:] Contact Lens& Anterior Eye, Vol. 30, 2007, p. 215–222.

[12] Kim S.H., Marmo Ch., Somorjai G.A., *Friction studies of hydrogel contact lenses using AFM: non-crosslinked polymers of low friction at the surface*, [in:] Biomaterials, Vol. 22, 2001, p. 3285–3294.

[13] Kim S.H., Opdahl A., Marmo Ch., Somorjai G.A., *AFM and SFG studies of pHEMA-based hydrogel contact lens surafces in saline solution: adhesion, friction, and the presence of non-crosslinked polimer chains at the surface*, [in:] Biomaterials, Vol. 23, 2002, p. 1657–1666.

[14] Koffas T.S., Opdahl A., Marmo Ch., Somorjai G.A., *Effect of equilibrium bulk water content on the humidity-dependent surface mechanical properties of hydrophilic contact lenses studied by atomic force microscopy*, [in:] Langmuir, Vol. 19, 2003, p. 3453–3460.

[15] Kopaczyńska M., *Mikroskopia sił atomowych (AFM)-biomedyczne zastosowanie pomiarów w nanoskali,* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010.
[16] Lira M., Santos L., Azeredo J., Yebra-Pimentel E.,. Real Oliviera M. E. C.D, *Comparative Study of silicone-hydrogel contact lenses surfaces before and after wear using atomic force microscopy*, [in:] Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials, Vol. 85, 2008, p. 361–367.
[17] Lorenz K.O., Kakkassery J., Boree D., Pinto D., *Atomic force microscopy and scanning electron microscopy analysis of daily disposable limbal ring contact lenses*, [in:] Clinical and Experimental Optometry, Vol. 97, 2014, p. 411–417.
[18] Maldonado-Codina C, Efron N., *Impact of manufacturing technology and material composition on the surface characteristics of hydrogel contact lenses*, [in:] Optometry, Vol. 88:6, 2005, p. 396–404.
[19] Opdahl A., Kim S.H., Koffas T.S., Marmo Ch., Somorjai G.A., *Surface mechanical properties of pHEMA contact lenses: Viscoelastic and adhesive property changes on exposure to controlled humidity*, [in:] Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 67 A, 2003, p. 350–356, DOI: http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.10054.
[20] Rebeix V., Sommer F., Marcin B., Baude D., Duc T.M., *Artificial tear adsorption on soft contact lenses: methods totest surfactant efficacy*, [in:] Biomaterials, Vol. 21, 2000, p. 1197–1205, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00221-5.
[21] Tălu S., *Characterization of surface roughness of unworn hydrogel contact lenses at a nanometric scale using methods of modern metrology*, [in:] Polymer Engineering and Science, Vol. 53, 2013, p. 2141–2150.
[22] Tălu S., Stach S., *Multifractal characterization of unworn hydrogel contact lenses*, [in:] Polymer Engineering and Science, Vol. 54, 2014, p.1066–1080.
[23] Torrent-Burgues J., Sanz F., *AFM in mode Peak Force applied to the study of un-worn contact lenses*, [in:] Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 121, 2014, p. 388–394, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.06.026.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 469–476

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.38

Agnieszka Tomaszewska
Institute of Physics, Department of Mathematics and Natural Sciences
Jan Długosz University in Częstochowa
Armii Krajowej Ave. 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland
e-mail: a.tomaszewska@ajd.czest.pl

STM STUDY OF NANOSTRUCTURES GROWN ON AG/SI(111)-√3×√3 SURFACE EVAPORATED BY 8.7 ML NI

Abstract. The thermo-evolution of the interface obtained by room temperature (RT) deposition of 8.7 ML Ni onto an Ag/Si(111)-√3×√3 surface has been studied with the use of scanning tunneling microscopy. Annealing the surface within RT- 573 K temperature range leads to the increase in surface roughness which is followed by its drop upon annealing at 673 K. The comparison of the images presented here with those published for both submonolayer Ni and 4.2 ML Ni indicates coverage-dependent features.
Keywords: Scanning tunneling microscopy, Si(111), Ag, Ni, nanostructures.

BADANIA STM NANOSTRUKTUR UTWORZONYCH NA POWIERZCHNI AG/SI(111)-√3×√3 PO NAPAROWANIU 8.7 ML NI

Streszczenie. Ewolucja termiczna interfejsu otrzymanego w wyniku osadzenia 8.7 ML Ni na powierzchni Ag/Si(111)-√3×√3 w temperaturze pokojowej (RT) badana była przy użyciu skaningowej mikroskopii tunelowej. Wygrzewanie powierzchni w zakresie temperatur RT- 573 K prowadzi do wzrostu szorstkości powierzchni, po czym w temperaturze 673 K następuje jej spadek. Porównanie obrazów prezentowanych w niniejszej pracy z obrazami opublikowanymi dla pokryć Ni niższych niż 1 monowarstwa oraz dla pokrycia 4.2 ML wskazuje na występowanie cechy zależnych od pokryć.
Słowa kluczowe: skaningowa mikroskopia tunelowa, Si(111), Ag, Ni, nanostruktury.

Introduction

The early stages of thin metal film formation on semiconductor surfaces attract a great deal of interest because a profound knowledge of the mechanisms behind this phenomenon may help to avoid some serious pitfalls during real industrial processes. For this reason, the reaction of small amounts of metals, in particular transition metals (TMs), deposited onto the surfaces of Si has been extensively studied for decades by using a palette of surface-sensitive methods [9]. Among TMs, Ni has drawn a lot of attention because of the potential of nickel silicides to be integrated as electric contacts [6]. It seems that the conditions for the formation of nickel silicides are currently well established. However, the stoichiometry and the orientation of the final phase depend not only on the amount of deposited Ni atoms, but also on the deposition rate, annealing temperature or annealing time [1].

As-deposited Ni atoms are known to cause dramatic changes to the atomic structure of Si, even if the coverage is small. For example, on a Si(111) surface, the formation of so-called ring-cluster structures (RCs) has been reported by different groups [4, 5]. It is claimed that the RCs serve as precursors for either highly ordered reconstructed patterns (e.g. a $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ or a $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ surface reconstruction) or nickel silicides. However, the completion of the latter requires post-deposition annealing during which Ni species diffuse into the bulk, but segregate back on the surface during cooling [10].

It is of interest to find out whether the modification of the Si(111) surface by the presence of foreign metal atoms may decrease the potential barrier for Ni dissolution and its subsequent sublimation. Yuhara et al. [11] have shown that the co-existence of Ag and Ni atoms on the Si(111) surface increases the stability of Ni atoms as compared to the Ni/Si(111) case. Also, they proved that Ni atoms deposited onto on the Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface diffuse inward at temperature lower than that typical of the Ni/Si(111)-7×7 surface system. This finding opens the possibility to produce industrially important phases of nickel silicides at lower temperature. Kovač et al. [3] have found that not only is the formation temperature of nickel silicide lower on the Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface but the silicide phase enhances the desorption of Ag atoms from the surface.

In our previous paper, we have presented STM images of the evolution of the Ni/Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface for submonolayer Ni coverage and for 4.2 ML Ni [7]. We have found that the surface evolution reveals coverage-dependent features. In particular, the coverage depended features were observed after annealing at 670K. In the following, we use Ni coverage more than twice higher than previously used in order to re-examine the issue. We find that not only are the differences pronounced at 670 K but they are also apparent at 973 K, at

which the recorded image bears a close resemblance to that typical of submonolayer Ni deposited onto the Ag/Si(111)-√3×√3 upon heating at 870 K.

Experimental

The sample was cut from commercially available n-type wafer (0.001-0.005 Ω×cm resistivity) Si(111) wafer. Prior to introducing into an UHV chamber of a commercial STM (Omicron VT), operating at the base pressure of ~6.0×10^{-9} Pa the sample was ultrasonically cleaned in acetone. The native 7×7 surface was obtained by heating the sample up to 1420 K, followed by slow cooling. The 7×7 substrate was exposed to 1 ML Ag, deposited from a K-cell dispenser, and then annealed at 670 K. This procedure resulted in the formation of the Ag/Si(111)-√3×√3 surface. The final Ni/Ag/Si(111)-√3×√3 surface was prepared by room temperature (RT) deposition of 8.7 ML Ni from an e-bombardment type evaporator onto the Ag/Si(111)-√3×√3 surface (the Ni coverage estimation rests on the premise that 1 ML corresponds to the coverage at which all atoms of the Si(111) topmost layer was covered by Ni atoms. For submonolayer coverage, we have determined the coverage vs. deposition time dependence, which we applied for the determination of the coverage higher than 1 ML). For growth promotion, the surface with the deposit was annealed at the following temperatures: 573 K, 723 K, 873 K, and 973 K for 30 minutes. The temperature of the substrate below 873 K was measured by K-type thermocouple (±2 K accuracy) while that above 873 K was read from an optical pyrometer (accuracy ±10 K). All STM images presented here were acquired at RT and analyzed with the help of WSxM 8.1 software [2].

Results and discussion

Following the preparation recipe, described in the preceding section, we have obtained the Ag/Si(111)-√3×√3 surface whose STM images are presented in Fig.1. Fig.1a shows the features of the surface under interest that covers a large (200×200 nm^2) area of the Si(111). A terraced character of the surface is clearly distinguished. The structure of one terrace is shown in Fig. 1b. One may notice that the Ag/Si(111)-√3×√3 surface consists of Ag-√3×√3 islands grown on the terrace with the same periodicity. The images reported here are in excellent accordance with those published in previous works [e.g. 11]. The measured root mean square (RMS) of the roughness of the surface, obtained from the area of 200×200 nm^2 amounts to 0.12 nm.

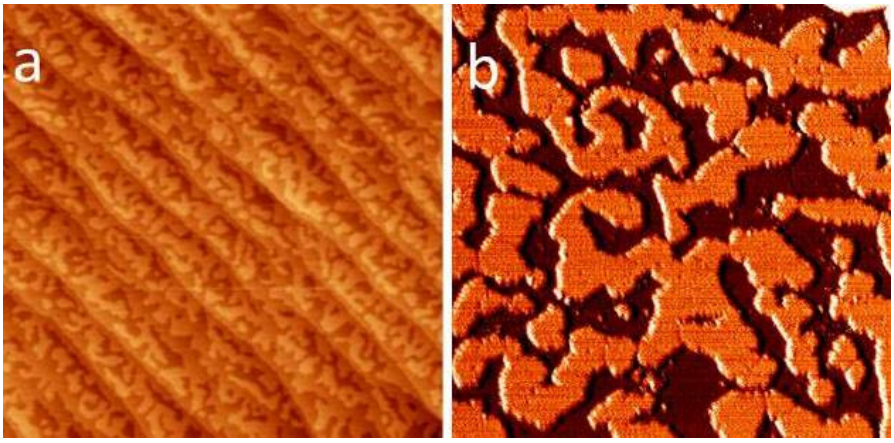


Fig. 1. STM images of an Ag/Si(111)-√3×√3 surface: (a) 200×200 nm^2 image showing the structure of the Ag/Si(111)-√3×√3 surface grown on a terraced surface (bias voltage: 1.7 V), (b) 80×80 nm^2 image showing the structure of one terrace of the Ag/Si(111)-√3×√3 surface on which a number of Ag-√3×√3 islands have grown (bias voltage: -1.1 V)

Deposition of 8.7 ML Ni on the Ag/Si(111)-√3×√3 surface dramatically changes the morphology of the surface on which the unique network of Ag-√3×√3 islands is no longer visible. In Fig.2, the Ni-containing features are represented by bright protrusions that form a rough film on the surface. Some clusters are apparently larger than others, and with the average length of 15.20 (±0.05) nm they clearly outsize the so-called super-clusters, observed for 4.2 ML on the Ag/Si(111)-√3×√3 surface, as described in [7]. The corresponding RMS value amounts to 0.30 nm which indicates a significant increase in roughness at such high coverage, as compared to the roughness of the non-deposited substrate.

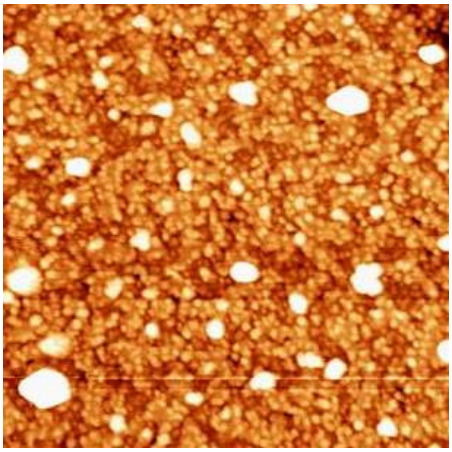


Fig. 2. STM image showing 8.7 ML Ni deposited onto the Ag/Si(111)-√3×√3 surface at room temperature (RT). (size: 200×200 nm^2, bias voltage: 0.8 V)

The STM image obtained after annealing at 573 K (Fig.3 a) bears a close resemblance to that of as-deposited surface (see Fig.2). Apart from the obvious increase in cluster size, which is due to cluster coalescence, other changes are barely seen. The measured RMS value amounts to 0.5 nm and suggests that annealing at RT- 573 K results in roughening of the surface. Further annealing promotes noticeable changes in surface morphology. To start with, after heating the surface at 673 K (Fig.3 b), the occurrence of irregular-shaped islands is observed as a main feature. Also, a depression in the substrate (indicated by arrow) is readily observed. Such a depression might indicate a large consumption of Si from the terraces necessary for nickel-silicides formation. However, the identification of chemical composition of the observed phase is not possible on the basis of STM images only. The RMS amounts to 0.3 nm, indicating that annealing above 573 K leads to surface smoothing. It should be underline that apart from the depression in the substrate, other similarities between the morphology of the surface presented in Fig.3 b and the pictures showing the morphology of the Ni/Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ for submonolayer Ni coverage and 4.2 ML Ni, presented in [7] are hardly seen. This suggests a strong coverage-dependent effect for the interface under study at 673 K.

According to the phase diagram of the Ag/Si(111) surface system, Ag atoms desorb from the surface at 823 K [8]. Indeed, after annealing submonolayer Ni on the Ni/Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface at 870 K [7] we observed the desorption of Ag atoms and Ni-containing islands and the re-occurrence of the native 7×7. However, here, after annealing 8.7 ML Ni deposited onto the Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface at 873 K (Fig. 3c) what we observe neither resembles the structure of 7×7 surface nor the Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface. Instead, what it can be clearly seen is the presence of relatively large islands which might belong to nickel silicides. Despite the fact that we are able to confirm that the thermo-evolution of the Ni/Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface exhibits coverge-dependent effect, also at such high temperatures, we cannot confirm the enhanced stability of Ag on the Ni/Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface due to the coadsorption of Ag and Ni, as suggested by Yuhara et al. [11].

Finally, the surface was annealed at 973 K and the resulting image is presented in Fig.3 d. Even at first sight, a close resemblance between the morphology of the surface presented here with that obtained after annealing submonolayer Ni deposited onto the Ag/Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface at 870 K [7] is seen. The 7×7 surface is recovered on the whole area. In addition, some spots (pointed by arrow) are observed here and there. As it was proposed in [7], these can represent small clusters of Ni, Si or Ni, Si, Ag alloy. Also, round-shaped clusters randomly distributed on the surface are seen. In [7], we found that Ni atoms are stable on the surface within the range between RT and 370 K.

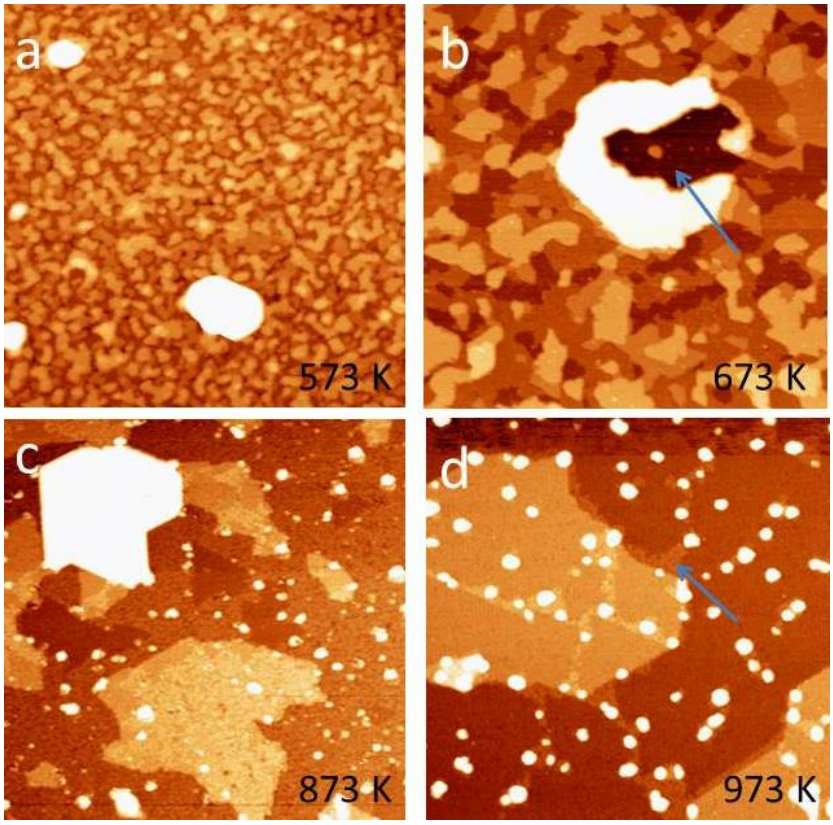


Fig. 3. 200×200 nm^2 STM images showing the thermo-evolution of the Ni/Ag/Si(111)-√3×√3 surface: (a) after annealing at 573 K (bias voltage: 0.8 V), (b) after annealing at 673 K; a depression on the terrace (indicated by arrow) suggests a large material consumption from this place (bias voltage: 1.2), (c) after annealing at 873 K (bias voltage: 0.8 V), (d) after annealing at 973 K, bright spots which are likely to belong to alloys are represented by arrow (bias voltage: -1.5 V)

At temperature higher than 370 K Ni coverage decreases, and at 570 K, reaches 30 % of the initial 4.2 ML value. Yuhara et al. [11] proposed that the dissolved Ni species diffuse inward and segregate back on the surface after Ag desorption. In the light of that it is reasonable to speculate that the observed clusters may represent Ni species.

Conclusions

We have presented STM images illustrating the thermo-evolution of nanonstructures grown on the Ag/Si(111)-√3×√3 surface evaporated by 8.7 ML Ni. We have found that at RT, the deposit forms clusters homogenously distrib-

uted over the surface. Annealing at 573- 873 K results in the appearance of nickel silicide islands, whose formation involves Si consumption from the terraces. At 973 K, Ag desorbs from the surface leaving small amounts of Ni-containing alloys as well as clusters of Ni species distributed on the regained 7×7 matrix. The comparison with our results for Ni coverage up to 4.2 ML leads to the conclusion that the thermal evolution of the Ni/Ag/Si(111)-√3×√3 surface strongly depends on the initial Ni coverage.

Acknowledgement

The experimental part of this work was performed in the laboratory of Prof. Tsu-Yi Fu at the National Taiwan Normal University. A.T. is greatly indebted to Prof. Fu and her group for the hospitality during the visit. The financial support from the National Research Council of the Republic of China (Grant No. NSC 98-2112-M-003-006-MY3) is acknowledged.

References

[1] Gas P., Dheurle F.M, *Formation of silicide thin-films by solid-state reaction*, [in:] Appl. Surf. Sci., vol. 73, 1993, p. 153–161.

[2] Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A.M., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, [in:] Rev. Sci. Instrum., vol.78, 2007, p. 013705, DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410.

[3] Kovač J., Gregoratti L., Gűnther S., Kolmakov A., Marsi M., Kiskinova M., *Spectromicroscopy study of an Ni+ Ag/Si(111) interface*, [in:] Surf. Interface Anal., vol. 30, 2000, p. 479–483.

[4] Leonard F., Talin A.A., *Electrical contacts to one- and two- dimensional nanomaterials*, [in:] Nat Nanotechnol., vol. 6, 2011, p. 773–783, DOI: http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.196.

[5] Parikh S.A., Lee M.Y., Bennett P.A., *Formation conditions and atomic structure of the Si(111)-√19 Ni surface*, [in:] Surf. Sci., vol. 356, 1996, p. 53–58.

[6] Shim H., Lee G., *Atomic and electronic structure of the Ni-induced phases on Si(111): Scanning tunneling microscopy and spectroscopy study*, [in:] J. Korean Phys. Soc., vol. 59, 2011, p. 3367–3371.

[7] Tomaszewska A., Huang X.L., Chang K.W., Fu T.Y., *Thermal evolution of the morphology of Ni/Ag/Si(111)-√3×√3 surface*, [in:] Thin Solid Films, vol. 520, 2012, p.6551–6555. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.007.

[8] Wan K.J., Lin X.F., Nogami J., *Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system*, [in:] Phys. Rev. B, vol. 47, 1993) 13700.
[9] Weber E.R., *Transition metals in silicon*, [in:] Appl Phys A-Mater, vol. 30, 1983, p. 1–22.
[10] Yao T., Shinabe S., Yoshimura M., *Atomistic study of the formation process of Ni silicide on the Si(111)-7×7 surface with scanning tunneling microscopy*, [in:] Appl. Surf. Sci., vol. 104/105, 1996, p. 213–217.
[11] Yuhara J., Ishigami R., Ishikawa D., Morita K., *The interaction of Ni adsorbate with the Ag/Si(111)*, [in:] Appl. Surf. Sci., vol. 104/105, 1996, p. 269–276.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 477–489

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.39

Agnieszka Ubowska[1], Marcin Kotrys
[1] *Katedra Inżynierii Bezpieczeństwa i Energetyki*
Wydział Techniki Morskiej i Transportu
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
al. Piastów 41, 71-065 Szczecin
e-mail: agnieszka.ubowska@zut.edu.pl

ZAGROŻENIA PODCZAS MAGAZYNOWANIA KWASU SIARKOWEGO W GRUPA AZOTY ZAKŁADY CHEMICZNE „POLICE" S.A.

Streszczenie. Najczęstszym źródłem awarii przemysłowych są zbiorniki magazynowe niebezpiecznych substancji chemicznych. Substancją taką jest produkowany przez Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. kwas siarkowy. Z uwagi na niebezpieczne właściwości kwasu, istotna jest ocena zagrożeń, jakie niesie za sobą jego magazynowanie. Czy potencjalny wyciek składowanego na terenie zakładu kwasu może mieć wymierne skutki dla otoczenia? Czy środki zaradcze stosowane w zakładach przemysłowych są wystarczające, aby zapobiec skażeniu środowiska, a przede wszystkim zabezpieczyć pracujących w pobliżu pracowników? Aby odpowiedzieć na te pytania, przeprowadzono komputerową symulację rozprzestrzeniania się mgieł kwasu siarkowego w powietrzu dla różnych scenariuszy awarii, skutkujących wyciekami kwasu ze zbiorników magazynowych na terenie Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A., z wykorzystaniem programu ALOHA.
Słowa kluczowe: kwas siarkowy, magazynowanie, zagrożenie, skażenie.

HAZARDS DURING THE STORAGE OF SULFURIC ACID IN THE GRUPA AZOTY ZAKŁADY CHEMICZNE "POLICE" S.A.

Abstract. The most common cause of industrial accidents is the malfunction of storage tanks for hazardous chemicals. Such a substance, namely sulphuric acid is produced by Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A.. Due to hazardous properties of the acid, it is important to assess the risks that entail its storage. Can potential leakage of

acid stored in the industrial plants have measurable effects on the environment? Are remedies used in industrial plants sufficient to prevent contamination of the environment and, above all, are they adequate to secure the employees working in the vicinity? To answer these questions, we conducted a computer simulation of the spread of the mists of sulfuric acid in the air for various scenarios of accidents that result in the leakage of the storage tanks in the Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A., using the ALOHA program.
Keywords: sulfuric acid, storage, threat, contamination.

Wstęp

Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. to jeden z europejskich liderów pod względem wielkości produkcji nawozów mineralnych. W związku z tym, na obszarze Zakładów znajduje się wiele instalacji produkcyjnych, gdzie wytwarzane są substraty wykorzystywane później do produkcji nawozów. Jedną z takich substancji jest szkodliwy, zarówno dla człowieka, jak i dla środowiska, kwas siarkowy (VI) (H_2SO_4). Jest on jedną z najczęściej wykorzystywanych substancji w różnych gałęziach przemysłu. W roku 2014 wyprodukowano w Polsce 106 tys. ton kwasu siarkowego w przeliczeniu na 100%, w roku 2015 już 109,7 tys. ton [13].

W Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. kwas siarkowy produkowany jest od ponad 40 lat z wykorzystaniem metody kontaktowej. Obecnie pracuje pięć ciągów o łącznej zdolności produkcyjnej wynoszącej 3900 ton na dobę. Produkowany kwas przeznaczony jest do dalszej obróbki w Zakładach, między innymi do produkcji kwasu fosforowego oraz bieli tytanowej, ponadto jest sprzedawany jako gotowy produkt.

Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. w związku z charakterem i ilością substancji, jakie znajdują się na terenie firmy, zakwalifikowane zostały do grupy zakładów o dużym ryzyku wystąpienia awarii przemysłowej, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 10 października 2013 r. w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. W związku z tym, Zakłady zostały zobowiązane w ustawie Prawo ochrony środowiska do prowadzenia działań ograniczających ryzyko wystąpienia poważnej awarii do minimum.

Celem artykułu, z uwagi na niebezpieczne właściwości kwasu, jest ocena zagrożeń, jakie niosą ze sobą awarie skutkujące wyciekami kwasu ze zbiorników magazynowych na terenie Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A.

Właściwości toksykologiczne kwasu siarkowego

Kwas siarkowy (VI) jest jednym z najaktywniejszych kwasów nieorganicznych. Wykazuje silne właściwości utleniające, redukuje się do dwutlenku siarki, szczególnie, gdy jest gorący i stężony. Kwas ten przechodzi w kwasy nadtlenosiarkowe pod wpływem silnych środków utleniających. Ponadto wiąże wodę, dzięki czemu ma właściwości odwadniające, jest także dobrym środkiem suszącym. Podczas działania na substancje organiczne kwas siarkowy odbiera od nich wodę oraz powoduje ich zwęglenie [5]. Kwas siarkowy może negatywnie oddziaływać na człowieka w kontakcie ze skórą, oczami oraz drogami oddechowymi i przewodem pokarmowym w następujący sposób:

- kontakt ze skórą: działanie silnie żrące; wnikanie przez skórę, co może prowadzić do martwicy tkanek; zapalenia skóry (w przypadku wielokrotnego lub ciągłego narażenia),
- kontakt z oczami: poważne oparzenia; chroniczne uszkodzenia wzroku; ślepota,
- połknięcie: działanie silnie żrące; kaszel; wymioty; uszkodzenie dróg pokarmowych (krwawienie z przewodu pokarmowego lub perforacja),
- wdychanie oparów: poważne podrażnienie dróg oddechowych; obrzęk płuc; zgon,
- działanie długotrwałe mgieł kwasu: rak krtani; rak płuc; niszczenie i przebarwienie zębów [3, 12].

Szerokie zastosowanie kwasu siarkowego stwarza zagrożenie dla pracowników różnych branż. Liczba osób narażonych na jego działanie w Polsce to kilkanaście tysięcy, natomiast w USA ponad 775 tysięcy [12, 14]. Według Państwowej Inspekcji Sanitarnej w latach 2006–2010 u pracowników wykonujących pracę w warunkach narażenia na szkodliwe działanie kwasu siarkowego stwierdzono następujące choroby zawodowe:

- kontaktowe zapalenie skóry z podrażnienia (2 osoby),
- nowotwór nosa i zatok przynosowych (1),
- przedziurawienie przegrody nosa wywołane substancjami o działaniu żrącym lub drażniącym (4),
- przewlekłe obturacyjne zapalenie oskrzeli pochodzenia zawodowego (1),
- astma oskrzelowa (1),
- przebyte ostre zatrucie wywołane substancjami chemicznymi (1),
- alergiczne kontaktowe zapalenie skóry (1) [1].

Mgły kwasu siarkowego uważa się za zagrożenie będące najbardziej prawdopodobną możliwością narażenia pracowników na działanie kwasu siarkowego. Mgły te powstają podczas wielu procesów technologicznych, zarówno podczas produkcji samego kwasu, jak i przy jego wykorzystaniu jako półprodukt w innych branżach. Szkodliwość takiego narażenia zależy od:

- miejsca, w którym osiądą krople mgły kwasu w drogach oddechowych,
- średnicy kropel,
- obecności innych zanieczyszczeń we wdychanym powietrzu,
- wilgotności powietrza,
- głębokości oddechów.

Skutek narażenia ostrego i przewlekłego na mgłę kwasu ma charakter lokalny – ogranicza się wyłącznie do tych tkanek, które bezpośrednio miały kontakt z kwasem. Poza drogami oddechowymi, mogą to być również oczy, skóra czy błony śluzowe. Narażenie ostre powoduje u ludzi objawy wynikające z podrażnienia układu oddechowego, natomiast narażenie przewlekłe skutkuje, poza podrażnieniem układu oddechowego, również zapaleniem przewlekłym oskrzeli i uszkodzeniem szkliwa zębów. Mgły kwasu siarkowego mogą powodować cykliczne uszkodzenia i odbudowę nabłonka dróg oddechowych, co może skutkować nowotworem. Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) praca na stanowiskach zagrożonych mgłami mocnych kwasów nieorganicznych zawierających kwas siarkowy powoduje nowotwory złośliwe krtani oraz rzadziej nowotwory złośliwe płuc [3, 12].

Magazynowanie kwasu siarkowego

Przemysłowe zbiorniki na kwas siarkowy są zbiornikami bezciśnieniowymi dwupłaszczowymi, wykonanymi ze stali kwasoodpornej. Zabezpieczone są zazwyczaj antykorozyjną powłoką epoksydowo-poliuretanową. Do magazynowania kwasu siarkowego wykorzystuje się również zbiorniki stalowe z wymurówką z cegły kwasoodpornej lub zbiorniki stalowe wyołowione. Zbiorniki są wykonywane najczęściej jako walce o osi pionowej z płaskim dnem i stożkową pokrywą. Ustawiane są nad poziomem gruntu na taśmowych fundamentach, dzięki czemu można dokonać oględzin i remontów [10]. Zbiorniki z kwasem siarkowym powinny być umieszczone na tacach kwasoodpornych, do których w czasie awarii może spłynąć cała zawartość zbiornika.

W Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. każdy z ciągów produkcyjnych o wydajności 600 ton H_2SO_4 na dobę dysponuje dwoma zbiornikami magazynowymi o pojemności 1200 m^3 każdy. Zbiorniki te są oznaczone numerami od 1 do 8. Ciąg VII (o największej wydajności) ma trzy zbiorniki o pojemności 3400 m^3 każdy (rys. 1). Kwas można jednak przesyłać z każdego ciągu produkcyjnego do dowolnego zbiornika magazynowego [2].

Rys. 1. Zbiorniki magazynowe kwasu – ciąg VII [foto M. Kotrys]

Zbiorniki wyposażone są w tace wymurowane cegłą kwasoodporną. Na ciągu VII taca o wymiarach 28 m na 70 m obejmuje trzy zbiorniki. Jest ona zakończona progiem o wysokości 1 m, którego funkcją jest zapobieganie wydostaniu się kwasu poza tacę. Ponadto taca posiada odpowiedni spadek poziomu i połączona jest z kanalizacją przemysłową Zakładów.

Uwolnienie kwasu siarkowego ze zbiorników magazynowych

Do wycieku kwasu może dojść wskutek uszkodzenia zbiornika lub jego przelania. Ponadto, kwaśny ściek może powstać podczas operacji takich, jak czyszczenie zbiorników czy wymiana króćców spustowych i wejściowych. Skutkiem wycieku będzie powstanie kwasu siarkowego.

Przykładem zdarzenia, podczas którego doszło do uwolnienia kwasu siarkowego jest wyciek na skutek pęknięcia zbiornika magazynującego 93% kwas siarkowy (VI), do którego doszło 30 sierpnia 2004 roku w Oklahomie. W zbiorniku bezciśnieniowym znajdowało się 3770 galonów. Do pęknięcia doszło podczas pobierania kwasu ze zbiornika. W celu neutralizacji wycieku i ograniczenia jego oddziaływania, pracownicy przysypywali rozlewisko wapnem, żwirem i piaskiem. Na skutek uwolnienia kwasu ze zbiornika ludzie odczuwali pieczenie twarzy, gardła, bóle głowy i bóle w klatce piersiowej. Wielu z nich kaszlało i miało trudności z oddychaniem. Czternaście osób wymagało hospitalizacji. Straty przedsiębiorstwa oszacowano na 126 000 $ [8].

Głównym zabezpieczeniem przed przelaniem są sygnalizatory poziomu, które monitorują i regulują stan napełnienia zbiornika. Wyniki pomiarów są na bieżąco widoczne w pomieszczeniu sterowni, w postaci audiowizualnych wskazań wartości minimalnych i maksymalnych. Wskazania te pozwalają obsłudze odpowiednio szybko zareagować na potencjalne zagrożenie przelaniem zbiornika.

Przywróceniem instalacji i otoczenia do stanu sprzed awarii zajmują się służby remontowe oraz ratownicy chemiczni wyposażeni w dostępne w Bazie Sprzętu Ratownictwa Chemicznego Wydziału Kwasu Siarkowego profesjonalne urządzenia, takie jak:

- ubrania gazoszczelne/chemoodporne,
- aparaty powietrzne BD COM + maski,
- aparat powietrzne BD 96 + maski,
- hełmy,
- podhełmowe zestawy łączności,
- obejmy,
- latarki elektryczne.

Ubranie gazoszczelne umożliwia pracę w otoczeniu zanieczyszczonym szkodliwymi substancjami chemicznymi. Chroni użytkownika przed oddziaływaniem gazów, par, aerozoli oraz pyłów. Użytkownik kombinezonu powinien mieć na sobie hełm oraz aparat powietrzny i maskę. Aparaty powietrzne chronią układ oddechowy. Wykorzystywane są do prac w otoczeniu zanieczyszczonego powietrza lub niskiej zawartości tlenu w powietrzu. Zestawy łączności wykorzystywane są przez ratowników w celu komunikacji między nimi, która w warunkach awarii mogłaby być utrudniona. Obejmy zakładane są na pęknięte lub uszkodzone rurociągi w celu zabezpieczenia przed wyciekiem substancji znajdującej się w danym rurociągu [4].

Wyciek kwasu siarkowego w Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. jest sytuacją niepożądaną, ze względu na zagrożenia, jakie za sobą niesie oraz straty, które może spowodować. Poza stratami finansowymi (związanymi z utratą medium i kosztami neutralizacji obszaru wycieku), wyciek stworzyłby również zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz dla ekosystemów. Z tego względu istotne jest przeanalizowanie różnych potencjalnych sytuacji wycieków.

Analiza stref zagrożenia w przypadku wycieku kwasu

Do oceny skutków dla różnych scenariuszy awarii podczas rozszczelnienia zbiornika z kwasem siarkowym (VI) wykorzystano program ALOHA (Areal Locations of Hazardous Atmospheres) wraz ze współdziałającym programem MARPLOT (Mapping Applications for Response, Planning, and Local Operational Tasks), który jest częścią pakietu oprogramowania CAMEO [6, 7]. ALOHA to program do tworzenia modelu dyspersji. Został wykorzystany do oceny zagrożeń podczas uwolnienia do atmosfery niebezpiecznych substancji

chemicznych w postaci par/gazu. Pozwolił oszacować rozproszenie obłoku chemicznego na podstawie właściwości toksykologicznych i fizykochemicznych kwasu siarkowego. W wyniku symulacji określono m. in. masową szybkość wycieku, całkowitą masę uwolnionej substancji oraz sposób uwalniania substancji. Strefy zagrożenia wyznaczano na mapach, wykorzystując program MARPLOT, co pomogło ocenić skutki danego zagrożenia na obszarze [9]. Z uwagi na to, iż warunki meteorologiczne determinują rozmieszczenie powstałej toksycznej chmury, podczas analizy zostały rozpatrzone różne warunki atmosferyczne, typowe dla okresu zimowego i letniego na analizowanym obszarze:

- warunki zimowe:
  - temperatura powietrza: 3°C,
  - prędkość wiatru: 4,5 m/s,
  - kierunek wiatru: SW,
  - zachmurzenie: 50%,
  - wilgotność powietrza: 83%.
- warunki letnie:
  - temperatura powietrza: 19°C
  - prędkość wiatru: 3,9 m/s
  - kierunek wiatru: W
  - zachmurzenie: 38%
  - wilgotność powietrza: 65%.

Symulację potencjalnych awarii zbiornika magazynującego kwas siarkowy przeprowadzono dla jednego z trzech zbiorników kwasu siarkowego (VI) ciągu VII (rys. 1) w Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A. o następujących parametrach:

- średnica: 20 m,
- wysokość: 13,65 m,
- stopień wypełnienia zbiornika: 80%,
- w zbiorniku znajduje się 2 270 760 kg kwasu siarkowego (VI) w stanie ciekłym o temperaturze otoczenia.

Czas uwalniania substancji w programie ALOHA ograniczany jest do 1 godziny.

Program, na podstawie odpowiednich parametrów toksykologicznych, wyznacza strefy zagrożenia AEGL (Actue Exposure Guideline Levels):

- AEGL–1: strefa określająca stężenie toksycznej substancji skutkujące nietrwałymi i odwracalnymi dla zdrowia efektami, takimi jak dyskomfort, podrażnienia czy bezobjawowe efekty skażenia (dla kwasu siarkowego >0,2 mg/m^3),
- AEGL–2: strefa określająca stężenie toksycznej substancji powodujące nieodwracalne lub poważne i długotrwałe skutki zdrowotne, dodatkowo osobom narażonym niezbędna jest natychmiastowa pomoc medyczna (dla kwasu siarkowego >8,7 mg/m^3),

– AEGL–3: strefa określająca stężenie toksycznej substancji skutkujące u ogółu populacji bezpośrednim zagrożeniem życia bądź śmiercią (dla kwasu siarkowego >160 mg/m^3) [11].

Scenariusze awarii

Analizie poddano dwa scenariusze awarii. Dla każdego scenariusza przeprowadzono symulację wycieku kwasu w warunkach zimowych i letnich.

Scenariusz 1

Kwas siarkowy (VI) wycieka ze zbiornika wskutek urwania króćca, którym kwas przesyłany jest do zbiorników przejściowych przed załadunkiem na cysterny kolejowe. W poszyciu zbiornika powstaje otwór średnicy 25 cm na wysokości 1 m nad gruntem. Kwas wycieka na tacę kwasoodporną ograniczoną progiem. W tym przypadku założono niedrożność odpływu kwasu do kanalizacji przemysłowej i wypełnienie całej objętości tacy kwasem. Kwas odparowuje z całej powierzchni tacy.

Scenariusz 2

Kwas siarkowy (VI) wycieka ze zbiornika wskutek urwania króćca, którym kwas przesyłany jest do zbiorników przejściowych przed załadunkiem na cysterny kolejowe. W poszyciu zbiornika powstaje otwór średnicy 25 cm na wysokości 1 m nad gruntem. Kwas wycieka na podłoże utwardzone.

W scenariuszu 2 założono brak tacy kwasoodpornej, która jest wymaganym zabezpieczeniem tego typu zbiorników. Ma ona na celu z jednej strony ograniczenie powierzchni rozlanego kwasu, z drugiej przeciwdziałanie skażeniu gruntu.

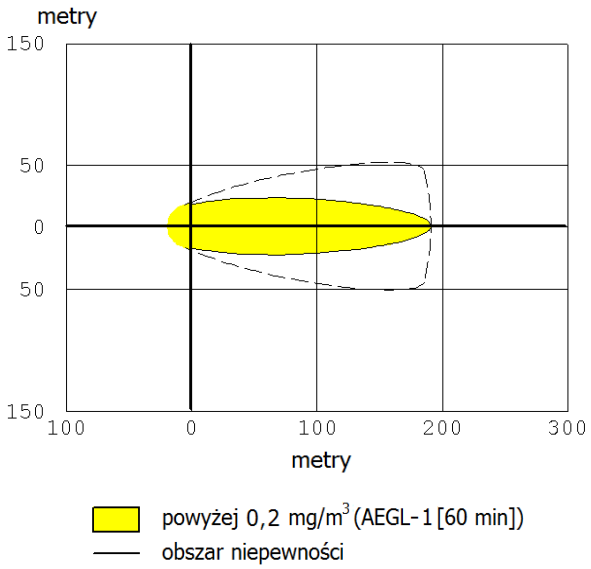
Zestawienie wyników i analiza

Scenariusz 1 – warunki zimowe

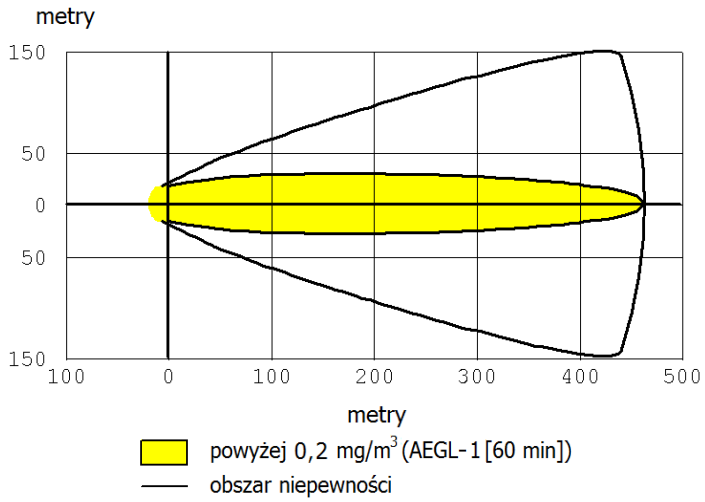
Odparowująca kałuża o powierzchni 1018 m^2 o grubości 1 m. Średnia szybkość odparowywania wycieku wyniosła 23,2 g/min. Ogółem do atmosfery dostało się 1,39 kg kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 2. Strefy AEGL-3 oraz AEGL-2 nie zostały narysowane przez program, ponieważ przewidywanie dyspersji mniejszych niż średnica kałuży kwasu jest niemożliwe.

Scenariusz 1 – warunki letnie

Odparowująca kałuża o powierzchni 1018 m^2 o grubości 1 m. Średnia szybkość odparowywania wycieku wyniosła 68,5 g/min. Ogółem do atmosfery dostało się 4,09 kg kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 3.



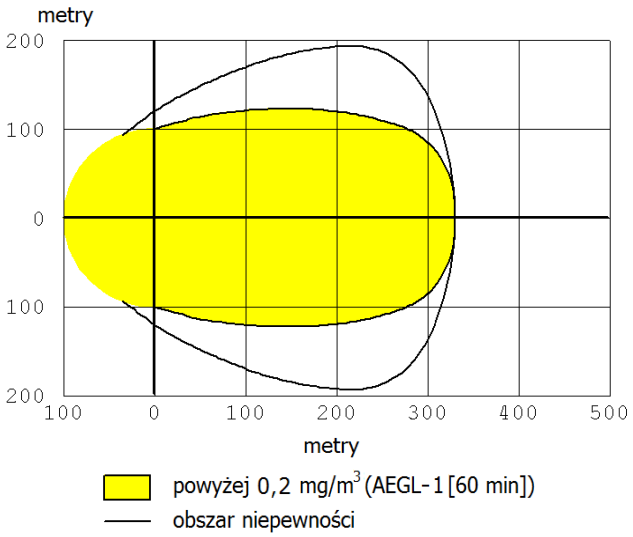
Rys. 2. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 1, warunki zimowe



Rys. 3. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 1, warunki letnie

Scenariusz 2 – warunki zimowe

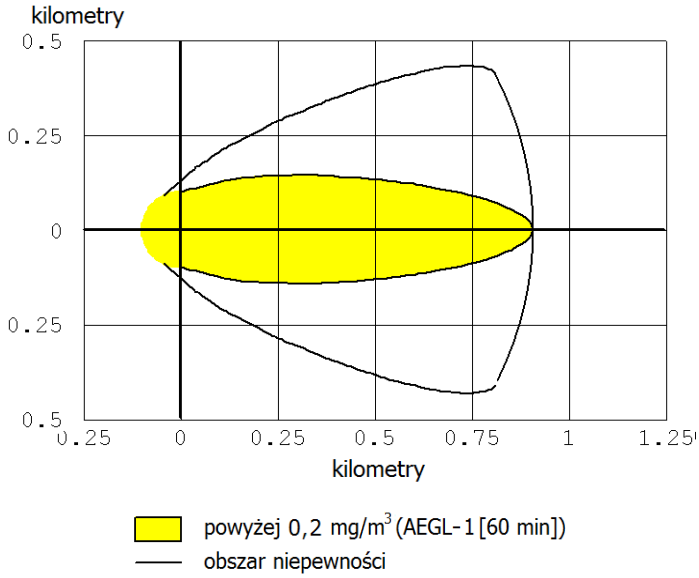
Wyciekająca niepalna substancja tworzy parującą kałużę. Z uwagi na właściwości fizykochemiczne kwasu, program ALOHA ogranicza średnicę kałuży do 200 metrów. Średnia szybkość odparowania wycieku wyniosła 673 g/min. Ogółem do atmosfery trafiło 23,6 kg kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 4.



Rys. 4. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 2, warunki zimowe

Scenariusz 2 – warunki letnie

Wyciekająca niepalna substancja tworzy parującą kałużę. Średnia szybkość odparowania wycieku wyniosła 1,97 kg/min. Ogółem do atmosfery trafiło 69,4 kg kwasu w postaci mgły. Strefę AEGL-1 zobrazowano na rysunku 5.



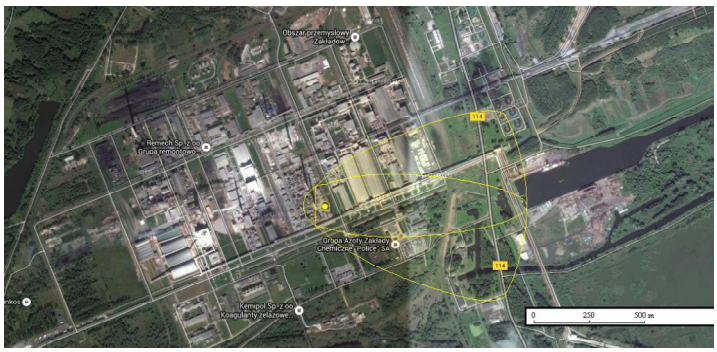
Rys. 5. Wymiary strefy zagrożenia – scenariusz 2, warunki letnie

W tabeli 1 podano zasięg wszystkich stref analizowanych scenariuszy.

Tab. 1. Wymiary stref zagrożeń [m] dla poszczególnych scenariuszy

	Scenariusz 1 (wyciek kwasu na tacę kwasoodporną)		**Scenariusz 2** (brak tacy kwasoodpornej, wyciek kwasu na teren utwardzony)	
	warunki zimowe	warunki letnie	warunki zimowe	warunki letnie
AEGL-3	18 m	18 m	100 m	100 m
AEGL-2	18 m	29 m	100 m	155 m
AEGL-1	192 m	464 m	331 m	909 m

W przypadku scenariusza 2 modelowanego w warunkach letnich zasięg skażenia jest największy. Dyspersja kwasu znalazłaby się nad wodami zakładowego portu barkowego (rys. 6). Stężenie kwasu w powietrzu nad wodą osiągnęłoby wartość odpowiadającą strefie AEGL–1 (0,2 mg/m^3 do 8,7 mg/m^3). Opadnięcie chmury o takim stężeniu nie spowodowałoby znaczącego zakwaszenia wody i nie wywołałoby skutków śmiertelnych u organizmów wodnych (stężenie śmiertelne: 1 g kwasu siarkowego na 1 m^3 wody przy długotrwałym narażeniu).



Rys. 6. Obszary zagrożenia – scenariusz 2, warunki letnie

Największe stężenie mgieł kwasu siarkowego (strefa AEGL-1) występuje jedynie w pobliżu zbiornika. Zastosowanie tacy kwasoodpornej ogranicza zasięg strefy do 18 m, nawet przy założeniu braku jej drożności i uniemożliwieniu ujścia kwasu do kanalizacji przemysłowej (niezależnie od warunków atmosferycznych). W przypadku braku zabezpieczenia zasięg ten byłby ponad pięciokrotnie większy. Największy wpływ warunków meteorologicznych na transport mgieł kwasu siarkowego obserwujemy dla strefy AEGL-1: dla warunków letnich ma ona 2,5-krotnie większy zasięg niż dla warunków zimowych.

Podsumowanie

Wyniki analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem programu ALOHA wykazały, iż w przypadku uszkodzenia zbiornika z kwasem siarkowym (VI) o największej objętości na terenie Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A., poważne skutki awarii nie objęłyby terenu poza analizowanym zakładem. W przyjętych scenariuszach zasięg mgieł kwasu siarkowego o koncentracji w powietrzu zagrażającej życiu objąłby obszar niespełna 20 m od miejsca uwolnienia. Istotny wpływ na rozmiar zagrożenia ma zastosowanie tacy kwasoodpornej ograniczającej powierzchnię rozlewu kwasu, a tym samym obszar jego parowania. W razie awarii pracownicy odpowiedzialni za jej usunięcie wyposażeni są w stosowne środki ochrony indywidualnej zapewniające bezpieczeństwo zdrowia i życia.

Literatura

[1] Główny Inspektorat Sanitarny, Sprawozdanie z kontroli warunków pracy pracowników zatrudnionych w narażeniu na kwas siarkowy, przeprowadzonych przez Państwową Inspekcję Sanitarną w okresie od stycznia do czerwca 2011 r., Warszawa, sierpień 2011 r.
[2] Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A.: Instrukcja technologiczna procesowa produkcji kwasu siarkowego 2013.
[3] Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A., Kwas siarkowy (VI) 95%, karta charakterystyki, 2010
[4] Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police" S.A.: Wewnętrzny plan operacyjno ratowniczy 2014.
[5] Grzesiak P., Schroeder G., *Kwas siarkowy (VI) – Technologia, ekologia, analityka, ekonomia*. Poznań: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza 1999.
[6] http://www2.epa.gov/cameo/cameo-downloading-installing-and-running-aloha - ALOHA (dostęp: 05.05.2016).
[7] http://marplot.software.informer.com/ - MARPLOT (dostęp: 05.05.2016).
[8] https://www.osha.gov/pls/imis/accidentsearch. Accident: 200643005 (dostęp: 07.05.2016).
[9] http://www2.epa.gov/cameo/what-cameo-software-suite - United States Environmental Protection Agency (dostęp: 05.05.2016).
[10] *Kwas siarkowy – poradnik inżyniera i technika*. Red. Malin K. M. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo – Techniczne 1975.
[11] Michalik J.S., Gajek A., Słomka L., *Poważne awarie w transporcie drogowym niebezpiecznych chemikaliów (2) – ocena skutków*. Bezpieczeństwo Pracy 2011, nr 4, 6–8.

[12] Pakulska D., Czerczak S., *Kwas siarkowy (VI) – mgły*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2011, nr 3, 95–132.
[13] Produkcja ważniejszych wyrobów przemysłowych 2014. Warszawa, GUS 2014.
[14] Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2014. Warszawa, GUS 2014.

PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2016, t. IV, s. 491–506

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2016.04.40

Monika Zajemska[1], Henryk Radomiak[1], Dorota Musiał[1], Anna Poskart[1], Александр Олегович Ерёмин[2], Monika Jarnecka[3], Anna Chamara[3], Kamila Śpiewak[3], Przemysław Rajca[3], Magdalena Kocyba[3], Maciej Janicki[3], Kinga Boroń[3]
[1] Katedra Pieców Przemysłowych i Ochrony Środowiska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
e-mail: zajemska@wip.pcz.pl
[2] Кафедра Экологии, теплотехники и охраны труда
Факультет Механико-машиностроительный
Национальная Металлургическая Академия Украины
[3] Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

WYKORZYSTANIE TECHNIKI OBLICZENIOWEJ DO MODELOWANIA BEZPIECZNEJ PRACY PRZEMYSŁOWEJ KOMORY GRZEWCZEJ

Streszczenie. Szczególnym rodzajem zagrożeń możliwych do wystąpienia na terenie wielu zakładów przemysłowych (np. na terenie huty) są zagrożenia związane z obecnością niebezpiecznych substancji, w tym gazów palnych, takich jak gaz ziemny czy gaz koksowniczy. Niewłaściwe spalanie tych gazów w komorach grzewczych może być bezpośrednią przyczyną niekontrolowanego uwalniania się szkodliwych dla zdrowia i życia substancji, takich jak tlenek węgla czy niedopalone węglowodory. Sytuacja jest szczególnie niebezpieczna w przypadku nadciśnienia w komorze grzewczej, ponieważ wiąże się to z „wybijaniem spalin", tzn. uwalnianiem się produktów spalania paliwa na zewnątrz, co może być przyczyną zatrucia organizmu. Ze względu na powyższe, w niniejszym artykule przedstawiono możliwości wykorzystania techniki obliczeniowej do prognozowania zagrożeń związanych ze spalaniem paliwa gazowego w komorze grzewczej, a mianowicie w piecu przepychowym do nagrzewania wsadu metalowego. Zaproponowana metoda przewidywania składu chemicznego spalin umożliwia odpowiednią kontrolę procesu spalania, zmierzającą do zmniejszenia negatywnych skutków zarówno środowiskowych, jak i zdrowotnych.
Słowa kluczowe: zagrożenie, tlenek węgla, pożar, modelowanie, chemkin, komora grzewcza.

APPLICATION OF COMPUTATIONAL TECHNIQUES TO MODEL THE SAFE OPERATION OF INDUSTRIAL HEATING CHAMBER

Abstract. A special type of threats possible to occurre in many industrial plants (eg. at the smelter) are risks associated with the presence of hazardous substances, including flammable gases, such as natural gas and coke oven gas. Improper combustion of these gases in the heating chambers may be a direct cause of the uncontrolled release of harmful substances for health and life, such as carbon monoxide and unburned hydrocarbons. The situation is particularly dangerous in the case of overpressure in the heating chamber, because it involves the "knocking out of flue gas", i.e. release of combustion products on the outside, which can cause poisoning of the human body. Due to the above, in this paper the possibility of using computer technology to predict the risks associated with the combustion gas in the heating chamber, namely in the pusher furnace to heat the metal charge was presented. The proposed method of predicting the chemical composition of flue gas allows to proper control of the combustion process, in order to reduce the negative effects of both environmental and health problems.
Keywords: hazard, carbon monoxide, fire, modeling, chemkin, heating chamber.

Wprowadzenie

Pracy w przemyśle nieodzownie towarzyszą różnego rodzaju zagrożenia. Do jednych z najgroźniejszych należą te związane z wybuchem i pożarem. Dlatego też zapewnienie bezpieczeństwa pracy w warunkach narażonych na występowanie ww. zagrożeń jest niezmiernie istotną kwestią. Obowiązek zapewnienia bezpieczeństwa nie spoczywa tylko na służbach odpowiedzialnych za kwestię bhp, ale również na pracownikach. Świadomość wystąpienia ewentualnego zagrożenia może zminimalizować ryzyko wybuchu, a nawet zapobiec poważnym awariom. Pracownik powinien zatem posiadać podstawową wiedzę na temat zagrożeń występujących podczas wykonywania swojej pracy, a także zagrożeń występujących na terenie całego zakładu [17]. Chodzi tutaj szczególnie o zakłady o zwiększonym (ZZR) i dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej (ZDR) [15].

Informacje o zagrożeniach i zabezpieczeniach przed wybuchem są zebrane w tzw. *Dokumencie Zabezpieczenia Przed Wybuchem (DZPW)*. Jest to najważniejszy dokument w dziedzinie bezpieczeństwa wybuchowego, jaki, zgodnie z obowiązującym prawem, powinien posiadać pracodawca [16, 19]. Dokument ten obejmuje klasyfikację stref zagrożenia wybuchem oraz ocenę ryzyka związanego z możliwością eksplozji atmosfery wybuchowej, na skutek obecności na terenie zakładu substancji palnych będących surowcami, produktami,

półproduktami lub materiałami pomocniczymi. Należy w tym miejscu nadmienić, że rozporządzenie nakłada również na pracodawcę obowiązek wykonywania aktualizacji DZPW, *wtedy, gdy miejsce pracy, urządzenia lub organizacja pracy uległy zmianom, które mogą mieć wpływ na wynik oceny ryzyka* [18, 19].

Atmosfery wybuchowe i strefy zagrożenia wybuchem

Potocznie, wybuchem określa się gwałtowne wydzielenie się dużych ilości energii w jednym miejscu, z jednoczesnym intensywnym wzrostem temperatury i ciśnienia. Wizualnym efektem wybuchu jest tzw. fala uderzeniowa [17]. Szczególnym rodzajem wybuchów są wybuchy przestrzenne, zainicjowane przechowywaniem lub stosowaniem, np. w procesach technologicznych, substancji niebezpiecznych, takich jak: gazy, pary, pyły czy ciecze. Niezmiernie istotne, z punktu widzenia bezpieczeństwa życia ludzkiego, jest wyznaczenie przestrzeni zagrożonych wybuchem, tj. stref zagrożenia [5].

Pod pojęciem strefy zagrożenia wybuchem, tj. *miejsca, do którego sięga zagrożenie,* należy rozumieć obszar, w którym może występować mieszanina substancji palnej z powietrzem czy też innym utleniaczem o stężeniu mieszczącym się między dolną i górną granicą wybuchowości [20, 21]. Ze względu na problemy związane z określeniem zasięgu stref zagrożonych wybuchem wprowadzone są stosowne wytyczne, m.in. Polska Norma PN-EN 60079-101:2009 oraz norma europejska EN 61241-10:2004 [12, 13].

Dodatkowo, w oparciu o temperatury samozapłonu, wprowadzono klasyfikację atmosfer wybuchowych gazów i par cieczy (tabela 2) [17].

Jeszcze większe problemy przysparza ilościowe oszacowanie prawdopodobieństwa wystąpienia atmosfery wybuchowej, przede wszystkim ze względu na zmienne warunki środowiskowe i brak możliwości przewidzenia dokładnego czasu powstania takiej atmosfery [19]. Dlatego też umownie przyjmuje się czas występowania mieszaniny wybuchowej w zależności od kategorii strefy zagrożenia wybuchem, w oparciu o definicję danej strefy, a mianowicie [19]:

- dla strefy 2 i 22 – 10 godzin rocznie,
- dla strefy 1 i 21 – 100 godzin rocznie,
- dla strefy 0 i 20 – 1000 godzin rocznie lub przez cały czas pracy instalacji.

Tab. 1. Strefy zagrożenia wybuchem [20, 21]

Palne gazy, mgły i pary palnych cieczy		
Strefa 0	Przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa zawierająca mieszaninę z powietrzem substancji palnych w postaci gazów, par, mgieł, występuje stale, często lub przez długie okresy.	Atmosfera wybuchowa obecna jest cały czas
Strefa 1	Przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa zawierająca mieszaninę z powietrzem substancji palnych w postaci gazów, par, mgieł, może czasami wystąpić w trakcie normalnego działania.	Atmosfera wybuchowa obecna jest często
Strefa 2	Przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa zawierająca mieszaninę z powietrzem substancji palnych w postaci gazów, par, mgieł, nie występuje w trakcie normalnego działania, a w przypadku wystąpienia, utrzymuje się przez krótki okres.	Atmosfera wybuchowa może być obecna przypadkowo
Palne pyły		
Strefa 20	Przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa w postaci obłoku palnego pyłu w powietrzu występuje stale, często lub przez długie okresy.	Atmosfera wybuchowa obecna jest cały czas
Strefa 21	Przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa w postaci obłoku palnego pyłu w powietrzu może czasami wystąpić w trakcie normalnego działania.	Atmosfera wybuchowa obecna jest często
Strefa 22	Przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa w postaci obłoku palnego pyłu w powietrzu nie występuje w trakcie normalnego działania, a w przypadku wystąpienia, utrzymuje się przez krótki okres.	Atmosfera wybuchowa może być obecna przypadkowo

Tab. 2. Klasyfikacja atmosfer wybuchowych gazów i par cieczy [17]

Klasa temperaturowa	**Temperatura samozapłonu, ^{o}C**
T1	Powyżej 450
T2	Powyżej 300–450
T3	Powyżej 200–300
T4	Powyżej 135–200
T5	Powyżej 100 do 135
T6	Powyżej 85–100

Przewidywanie wybranych zagrożeń w zakładzie ZDR

Jak wspomniano wcześniej, miejscem, w którym może dojść do poważnych zagrożeń, a w szczególności wybuchu czy też pożaru, jest zakład o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej (ZDR), np. zakład o pełnym cyklu produkcyjnym (tj. huta zintegrowana) [14, 22].
Na terenie huty mogą wystąpić różnego rodzaju zagrożenia, związane m.in. z [1, 2, 7, 14]:

- emisją palnych gazów, takich jak: gaz wielkopiecowy i gaz koksowniczy,
- niekontrolowanym wyciekiem gazów technicznych, oleju płuczkowego ze zbiorników oraz instalacji, benzolu koksowniczego i smoły koksowniczej, roztworu arszenikowo-sodowego z instalacji odsiarczania gazu koksowniczego,
- wystąpieniem toksycznych oparów benzolu koksowniczego, powstałych podczas pożaru zbiorników z tą substancją.

Szczególnie istotnym rodzajem zagrożeń jest emisja zarówno palnych gazów, jak i produktów ich niezupełnego spalania (np. CO), tworzących z powietrzem niebezpieczną mieszaninę, która może być przyczyną pożaru lub wybuchu [9]. W zależności od wzajemnych proporcji powietrza i paliwa dochodzi do reakcji tj. spalania, któremu towarzyszy bardzo duża prędkość rozwoju płomienia. Dla przykładu, prędkość wybuchu gazu ziemnego wynosi 2320 m/s, a wodoru aż 2820 m/s. Czynnikiem, który inicjuje zapłon lub zapalenie może być iskra lub przekroczenie temperatury samozapłonu [2, 5].

W związku z powyższym zakłady narażone na emisję palnych gazów (np. huta ARCELORMITTAL POLAND S.A.) wprowadzają dodatkowe środki bezpieczeństwa w postaci procedur kontrolnych lub systemów detekcji gazów toksycznych i wybuchowych [2, 6].

Jednak ww. środki nie są wystarczające. Dla osób znajdujących się w bezpośredniej bliskości urządzeń, w których spalane są palne gazy, tylko wczesne wykrycie uwalnianych się szkodliwych substancji może uchronić te osoby przed utratą zdrowia, a nawet życia. Dlatego też nieocenionym narzędziem do przewidywania tego typu zagrożeń jest zaproponowane przez Autorów oprogramowanie CHEMKIN-PRO, produktu amerykańskiej firmy Reaction Design [23]. Zastosowane do obliczeń oprogramowanie wykorzystywane jest na szeroką skalę w motoryzacji przez największe koncerny, takie jak: Toyota, Honda, Mazda, Ford Motor Company, Nissan i wiele innych oraz przez światowe ośrodki naukowo-badawcze takie, jak: Uniwersytety w Michigan, Tokio, Minnesocie, Karlsruhe i Colorado, a także przez Narodową Agencję Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej.

Autorzy artykuły już od kilkunastu lat zajmują się prognozowaniem emisji zanieczyszczeń, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. Na uwagę

zasługują prace badawcze wykonane na zlecenie podmiotów gospodarczych, tj. hut zlokalizowanych na terenie kraju, zakładów energetycznych, ciepłowni, kotłowni, budownictwa mieszkaniowego i wielu innych. Przy użyciu ww. oprogramowania modelowano w szczególności proces spalania w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego [2, 4, 6, 8–11].

Należy w tym miejscu podkreślić, że złożoność procesu spalania, szczególnie dla przemysłowych urządzeń grzewczych, wymaga zastosowania w obliczeniach komputerowych szeregu uproszczeń, a w szczególności: ograniczenia stref pieca, ograniczenia ilości reakcji i związków chemicznych opisujących proces spalania, jak również doboru prostego, 0-wymiarowego reaktora, np. idealnego wymieszania (PSR). Dla sformułowania warunków brzegowych i początkowych niezbędna jest również znajomość szeregu danych i parametrów pracy urządzenia grzewczego, takich jak [8]:

- geometria komory spalania,
- strumienie wprowadzanych mediów (tj. paliwa i utleniacza),
- skład chemiczny reagentów,
- prędkość spalin,
- temperatura w komorze spalania,
- temperatura podgrzanego powietrza.

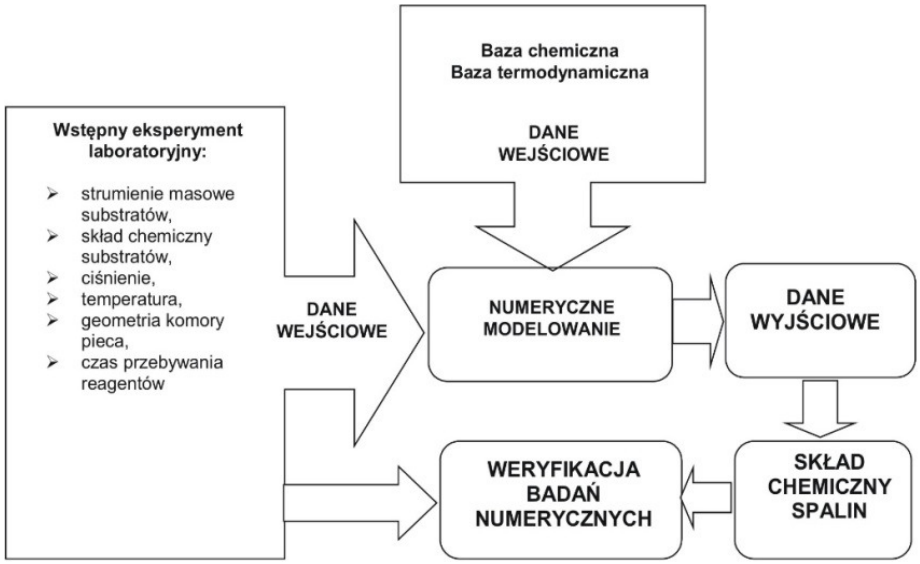
Natomiast do opisu chemii procesu spalania niezbędna jest znajomość mechanizmów formowania zanieczyszczeń oraz danych:

- termodynamicznych,
- transportowych,
- chemiczno-kinetycznych.

Procedura obliczeniowa

Obliczenia komputerowe przeprowadzono przy użyciu najnowszej wersji licencjonowanego oprogramowania CHEMKIN-PRO, amerykańskiej firmy Reaction Design. Do obliczeń użyto reaktora PSR (Perfectly Stirred Reactor) opartego na warunku idealnego wymieszania, zarówno substratów, jak i produktów oraz reaktora z przepływem tłokowym PFR (Plug Flow Reactor). Zaimplementowanym do obliczeń mechanizmem chemicznym był mechanizm utleniania metanu GRI-Mech, wersja 3.0 (opracowana przez naukowców z Gas Research Institute) [24]. Plik chemiczny obejmował 320 reakcji i 52 związki chemiczne, a mianowicie: H_2, H, O, O_2, OH, H_2O, HO_2, H_2O_2, C, CH, CH_2, $CH_2(S)$, CH_3, CH_4, CO, CO_2, HCO, CH_2O, CH_2OH, CH_3O, CH_3OH, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6, HCCO, CH_2CO, HCCOH, N, NH, NH_2, NH_3, NNH, NO, NO_2, N_2O, HNO, CN, HCN, H_2CN, HCNN, HCNO, HOCN, HNCO, NCO, N_2, C_3H_7, C_3H_8, CH_2CHO, CH_3CHO.

Na rys. 1 przedstawiono uproszczony schemat procedury obliczeniowej.

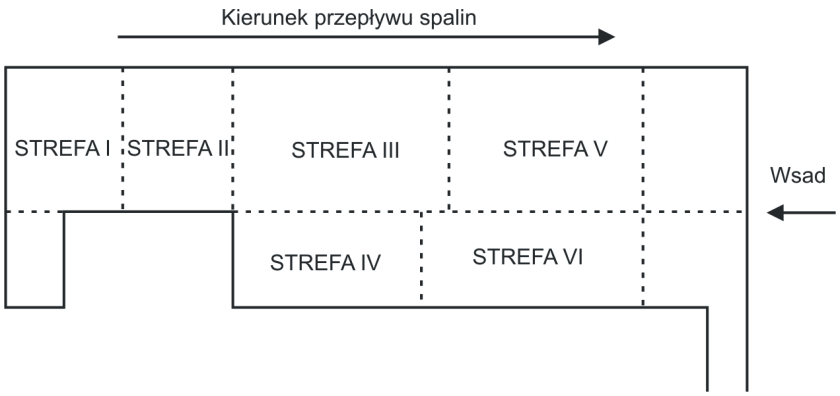


Rys. 1. Uproszczony schemat procedury obliczeniowej

Obliczenia przeprowadzono dla przemysłowej komory grzewczej, którą stanowił piec grzewczy do nagrzewania wsadu przed przeróbka plastyczną, zlokalizowany na terenie jednej z krajowych hut. Piec podzielony jest na trzy strefy grzewcze, a mianowicie:

- podgrzewczą (1073÷1373 K),
- grzewczą (1373÷1623 K),
- wyrównawczą (1423÷1553 K)

i opalany jest zarówno gazem ziemnym GZ-50, jak i gazem koksowniczym.
Wyżej wymienione paliwa, w zależności od ilości gazu koksowniczego, którym dysponuje huta, mogą być spalane oddzielnie lub współspalane. W przypadku niedoboru gazu koksowniczego piec pracuje tylko na gazie ziemnym. Na potrzeby niniejszego artykułu obliczenia przeprowadzono dla samego gazu ziemnego.
Pod względem automatyki piec podzielony jest na sześć stref regulacyjnych (rys. 2) i wyposażony jest w 105 palników zainstalowanych na stropie i ścianach bocznych. Wszystkie dane techniczne pieca zostały zaczerpnięte z niepublikowanego raportu [3], wykonanego na potrzeby projektu rozwojowego pod kierownictwem jednego z głównych Autorów artykułu.



Rys. 2. Uproszczony schemat pieca z podziałem na strefy [3]

Do sformułowania warunków początkowych konieczne było wprowadzenie następujących danych:

- wymiary stref regulacyjnych pieca (tab. 3),
- strumienie objętości gazu i powietrza dostarczane do poszczególnych stref pieca (tab. 4),
- średni skład gazu ziemnego dostarczanego do huty: CH_4 = 94 %, C_2H_6 = 1,5 %, CO_2 = 0,2 %, O_2 = 0,1 %, N_2 = 4,2 %,
- temperatura w poszczególnych strefach (tab. 4),
- średnia temperatura powietrza doprowadzanego do spalania: 623 K,
- średnie nadciśnienie w komorze pieca - 7,4077 Pa.

Tab. 3. Wymiary stref regulacyjnych przyjętych do obliczeń [3]

Strefy	**Długość (m)**	**Szerokość (m)**	**Wysokość (m)**
I	4,80	7,8	1,25
II	4,10	7,8	1,25
III	8,10	7,8	1,25
IV	6,60	7,8	1,25
V	12,60	7,8	2,05
VI	14,10	7,8	2,05
ogółem	29,60	7,8	

Tab. 4. Zestawienie pozostałych danych niezbędnych do obliczeń [3]

Strefa	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**
Strumień gazu (Nm^3/s)	0,0658	0,0362	0,1949	0,1720	0,1316	0,0169
Strumień powietrza (Nm^3/s)	0,5974	0,4314	1,8897	1,6686	1,3337	0,6901
Temperatura (K)	1524	1542	1554	1550	1348	1337
Nadmiar powietrza (λ)	0,95	1,25	1,02	1,02	1,07	4,29

Wyniki obliczeń

W ramach obliczeń wyznaczono skład chemiczny spalin w każdej ze stref osobno. Ze względu na panujący w strefie I niedobór powietrza, będący wymogiem technologicznym, i związane z nim zagrożenie z tytułu formowania w tej strefie tlenku węgla, wodoru oraz niedopalonych węglowodorów, szczegółowy plik wynikowy, obejmujący wszystkie produkty spalania przedstawiono tylko dla tej strefy (rys. 3) . Dla pozostałych stref, bez uwzględniania kierunku przepływu spalin, przedstawiono jedynie wybrane produkty spalania (tab. 5). Obliczono, że czas przebywania reagentów w strefie I wynosi 74 sekundy.

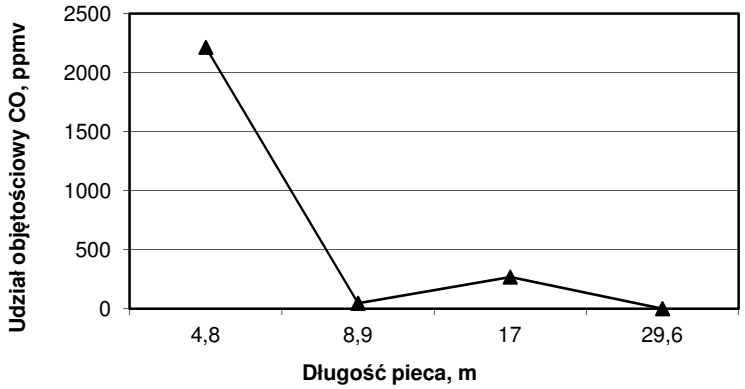
Tab. 5. Zestawienie wybranych produktów spalania w każdej ze stref pieca oddzielnie

Udział molowy produktów spalania	**Strefa I**	**Strefa II**	**Strefa III**	**Strefa IV**	**Strefa V**	**Strefa VI**
O_2	0,00021	0,04512	0,01088	0,01101	0,01879	0,15920
CO_2	0,09389	0,07503	0,09035	0,09029	0,08704	0,02316
CO	0,00221	0,00002	0,00029	0,00029	0,00002	0,00000

Z przedstawionych na rys. 3 oraz w tab. 5 danych widać, że z ekologicznego punktu widzenia największe zagrożenie ma miejsce w strefie pierwszej, ze względu na panujący tam niedomiar powietrza ($\lambda = 0,95$) i generowanie znacznych ilości tlenku węgla, których poziom na wyjściu z tej strefy osiąga wartość 0,22%. Niedobór tlenu prowadzi ponadto do powstawania znacznych ilości H_2 (0,11%) na skutek niezupełnego spalania metanu (rys. 3). Zarówno tlenek węgla, jak i wodór wymagają dopalenia, co ma miejsce w kolejnych strefach pieca, ze względu na panujący tam nadmiar tlenu (rys. 4).

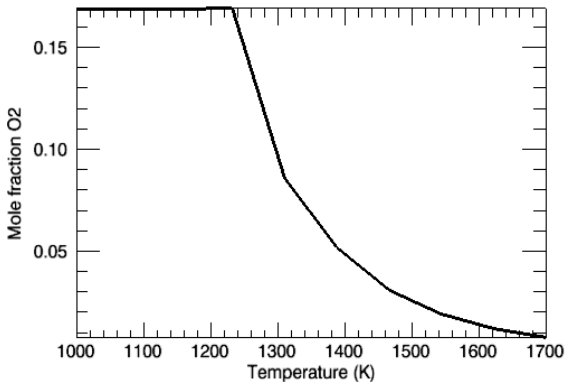
```
H2                =  1.1092E-03
H                 =  1.7950E-05
O                 =  2.7779E-06
O2                =  2.0784E-04
OH                =  2.2531E-04
H2O               =  0.1887
HO2               =  1.1335E-08
H2O2              =  2.9739E-09
C                 =  2.7279E-21
CH                =  8.7634E-22
CH2               =  1.2744E-20
CH2(S)            =  5.1617E-22
CH3               =  6.5750E-19
CH4               =  2.0257E-18
CO                =  2.2147E-03
CO2               =  9.3886E-02
HCO               =  2.0750E-11
CH2O              =  1.0271E-12
CH2OH             =  6.2833E-19
CH3O              =  7.2137E-21
CH3OH             =  2.4019E-19
C2H               = -1.8756E-26
C2H2              = -2.7725E-22
C2H3              = -1.0761E-27
C2H4              = -1.1904E-26
C2H5              = -4.0430E-31
C2H6              =  1.5077E-29
HCCO              =  1.2126E-22
CH2CO             =  8.6247E-22
HCCOH             =  6.2315E-24
N                 =  5.4155E-11
NH                =  1.7335E-11
NH2               =  2.4659E-11
NH3               =  5.5605E-10
NNH               =  2.7683E-11
NO                =  9.5241E-05
NO2               =  6.8230E-09
N2O               =  7.9626E-09
HNO               =  8.0427E-10
CN                =  1.2556E-16
HCN               =  5.6748E-13
H2CN              =  2.5919E-20
HCNN              =  1.4113E-24
HCNO              =  3.8331E-19
HOCN              =  3.4959E-14
HNCO              =  3.6427E-11
NCO               =  1.6424E-13
N2                =  0.7136
C3H7              = -1.2237E-38
C3H8              =  7.7306E-37
CH2CHO            =  9.2145E-28
CH3CHO            =  4.8928E-29
Volatile Organic Compounds (ppm):  5.8807E-05
Unburned Hydrocarbons      (ppm):  2.6968E-12
```

Rys. 3. Obliczony skład chemiczny spalin na wyjściu ze strefy I wyrażony w udziałach molowych

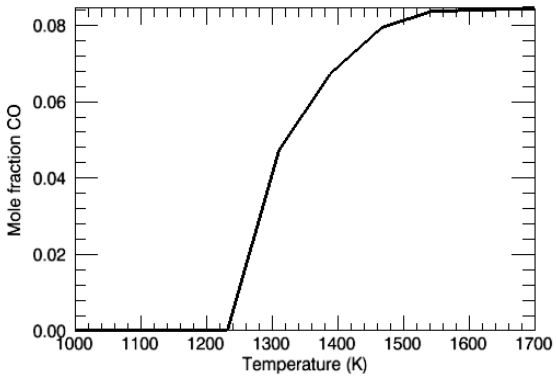


Rys. 4. Udział objętościowy CO na długości pieca

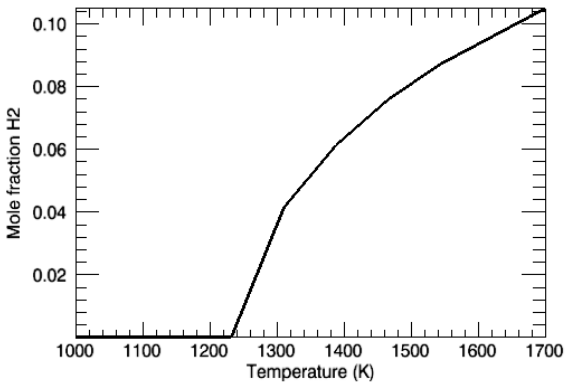
Skład spalin w poszczególnych strefach pieca zależy nie tylko od stosunku nadmiaru powietrza, jak wykazano powyżej, ale również od panującej w tych strefach temperatury. Na rys. 5–8 przedstawiono wpływ temperatury na stężenie wybranych produktów spalania w strefie I pieca grzewczego zaraz po rozpoczęciu procesu spalania, tj. po czasie 0,1 s, a mianowicie: O_2, CO, H_2 oraz niedopalonych węglowodorów. W rozważaniach wzięto pod uwagę zakres temperatur 1000–1700 K, podczas gdy rzeczywista temperatura w strefie I wynosiła 1524 K (tab. 4). Z rys. 5 widać wyraźnie, że stężenie tlenu gwałtownie maleje po przekroczeniu temperatury ok. 1240 K, co przekłada się na równie gwałtowny wzrost w tym samym zakresie temperatur CO (rys. 6) i H_2 (rys. 7). Im wyższa temperatura w strefie, tym wyższe stężenie analizowanych produktów spalania. Podobnie przedstawia się sytuacja dla niedopalonych węglowodorów (rys. 8). W temperaturze 1000 K ich stężenie jest jeszcze niewielkie i wynosi ok. 19 ppm, podczas gdy w temperaturze ok. 1450 już 800 ppm. Uzyskane wyniki obliczeń w funkcji temperatury pokazują, jakie wartości stężeń mogą osiągać niepożądane z ekologicznego punktu widzenia produkty spalania, i jak ważny jest reżim temperaturowy, nie tylko w aspekcie technologicznym. Nawet niewielki wzrost temperatury może skutkować zwiększoną koncentracją tlenku węgla, wodoru czy niedopalonych węglowodorów.



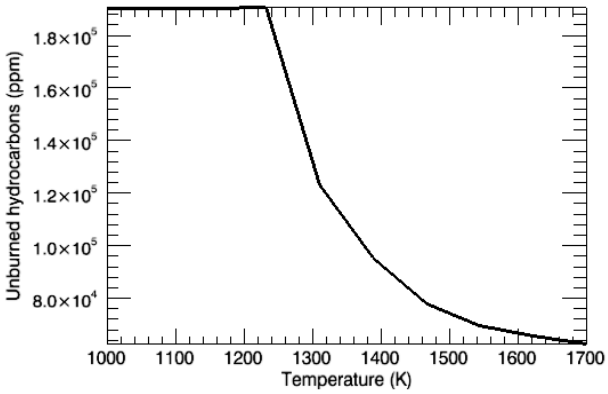
Rys. 5. Wpływ temperatury na udział molowy tlenu w strefie I



Rys. 6. Wpływ temperatury na udział molowy tlenku węgla w strefie I

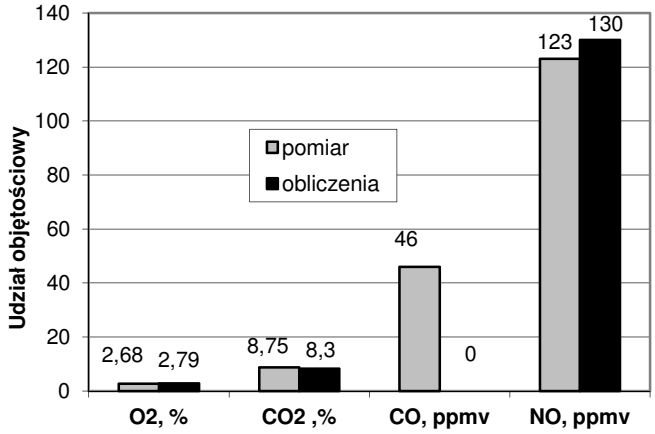


Rys. 7. Wpływ temperatury na udział molowy wodoru w strefie I



Rys. 8. Wpływ temperatury na udział molowy niedopalonych węglowodorów w strefie I

W celu potwierdzenia poprawności wyników uzyskanych w ramach obliczeń dokonano analizy porównawczej z wynikami uzyskanymi w ramach pomiarów na obiekcie rzeczywistym. Skład chemiczny spalin, ze względu na ograniczenia techniczne, mierzony był na wyjściu z pieca grzewczego (rys. 9). Obliczenia wykonano, zakładając, że spaliny przemieszczają się w przeciwprądzie do kierunku ruchu wsadu, co oznacza, że skład spalin na wyjściu z pieca był sumą spalin ze strefy I, II, III, IV, V, VI.



Rys. 9. Porównanie zmierzonych i obliczonych stężeń wybranych produktów spalania na wyjściu z pieca

Z przeprowadzonej analizy porównawczej wynika, że wartości stężeń zmierzonych i obliczonych wybranych produktów spalania są bardzo zbliżone.

Zaistniałe różnice wynikają z warunków prowadzonych pomiarów, tj. wnikania „fałszywego" powietrza podczas otwarcia okien manewrowych i wsadowych. Powyższy fakt przemawia na korzyść wyników otrzymanych na drodze obliczeń numerycznych. Wartości obliczonych udziałów produktów spalania są wiarygodne i świadczą o poprawności przyjętych do obliczeń założeń i mechanizmów chemicznych.

Podsumowanie

Zakłady hutnicze, ze względu na zagrożenia związane z emisją palnych związków podczas energetycznego użytkowania gazów, należą do grupy zakładów wysokiego ryzyka związanego z pożarem czy wybuchem. Zagrożenie to może istotnie wzrosnąć, jeśli do opalania komór grzewczych zamiast gazu ziemnego zastosuje się gaz koksowniczy. Konsekwencją jego użytkowania, ze względu na właściwości, a w szczególności toksyczność i łatwopalność, może być nie tylko wspomniany pożar czy wybuch, ale przede wszystkim zatrucie tlenkiem węgla. Dlatego też zaproponowane w niniejszym artykule przewidywanie emisji szkodliwych związków, takich jak: tlenek węgla, wodór czy niepodopalane węglowodory może zminimalizować ryzyko wystąpienia poważnego zagrożenia zarówno dla życia i zdrowia człowieka, jak i całego zakładu.

Zaprezentowane w niniejszym artykule wyniki symulacji komputerowych pokazały tylko nieliczne możliwości wykorzystania oprogramowania CHEMKIN-PRO w zakresie przewidywania zagrożeń związanych z powstawaniem i uwalnianiem się niepożądanych związków w procesie spalania w przemysłowych komorach grzewczych. Należy podkreślić, że obliczenia wykonano dla stałych wartości strumieni powietrza i gazu dla poszczególnych stref pieca. W warunkach rzeczywistych widoczne są wyraźne wahania, zarówno dobowe, jak i godzinowe, w dostarczanych do poszczególnych stref pieca strumieniach. Wahania te związane są ze zmianą temperatury, a tym samym składu chemicznego spalin w przestrzeni roboczej pieca, co przekłada się na emisję zanieczyszczeń i związane z nią zagrożenia.

Na uwagę zasługuje fakt, że tak szczegółowa analiza procesu spalania nie byłaby możliwa do zrealizowania, nawet przy użyciu najnowocześniejszej aparatury kontrolno-pomiarowej, zarówno w warunkach przemysłowych, jak i na stanowisku doświadczalnym.

Za pomocą zaproponowanego narzędzia obliczeniowego można bowiem precyzyjnie oszacować skład atmosfery nawet w pobliżu frontu płomienia, gdzie dochodzi do formowania rodników metylu CH_3, metenu CH_2 i metynu CH, inicjujących tworzenie niepożądanych produktów, takich jak: etan, acetylen i inne węglowodory. Podczas spalania z niedomiarem tlenu, obok ww.

związków poważnym zagrożeniem dla zdrowia człowieka, ze względu na rakotwórcze właściwości, są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), które można, przy użyciu oprogramowania CHEMKIN-PRO przewidywać, uwzględniając odpowiedni mechanizm chemiczny.

Literatura

[1] Domański W., *Transport i magazynowanie gazów technicznych*, [w:] Prace Naukowe Akademii Jana Długosza w Częstochowie, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, t. I, 2013, s. 57–67.

[2] Nocuń S., Antos J., Zajemska M., Radomiak H., Poskart A., *Wykrywanie zagrożeń związanych z uwalnianiem palnych gazów w zakładach przemysłowych o pełnym cyklu produkcyjnym*, [w:] Monografie nr 48, 2015, s. 407–411.

[3] Radomiak H., Szecówka L., Zajemska M. i in., Opracowanie komputerowego systemu projektowania niskoemisyjnych i energooszczędnych technologii nagrzewania stali w piecach grzewczych. Niepublikowany raport z realizacji projektu rozwojowego, Czestochowa 2010.

[4] Radomiak H., Zajemska M., Musiał D., Morel S., *Numeryczne prognozowanie produktów spalania jako podstawa do oceny zagrożenia środowiska,* [w:] Polityka Energetyczna, z.1, T.19, 2016, s. 149–156.

[5] Sawicki T., *Wybuchy przestrzenne*, [w:] Bezpieczeństwo pracy, nr 11, 2005, s. 22–25.

[6] Zajemska M., Musiał D., Radomiak H., *Zagrożenia i sposoby zabezpieczeń przed działaniem palnych gazów w budownictwie mieszkaniowym*, [w:] Logistyka, nr 5, 2015, s. 1671–1676.

[7] Zajemska M., Maroszek A., *Analiza opłacalności wykorzystania gazu koksowniczego do opalania hutniczych pieców grzewczych*, [w:] Monografie nr 48, 2015, s.420–424.

[8] Zajemska M., *Modelowanie numeryczne składu chemicznego spalin w piecach grzewczych*, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2013.

[9] Zajemska M., *Analiza teoretyczno-eksperymentalna wpływu współspalania odpadów drzewnych w formie paliw reburningowych z gazem ziemnym na skład chemiczny spalin*, [w:] Drewno. Prace Naukowe, Doniesienia, Komunikaty, Vol. 55, 2012, s. 71–84.

[10] Zajemska M., Musiał D., Poskart A., *Application of Chemkin and Comsol programs in the calculations of chemical composition of natural gas combustion products*, [in:] Combustion Science And Technology, Vol.186, Iss.2, 2014, s.153–172.

[11] Zajemska M., Poskart A., *Możliwości zastosowania metod numerycznych do przewidywania i ograniczania emisji zanieczyszczeń z instalacji spalania stosowanych w przemyśle chemicznym i rafineryjnym*, [w:] Przemysł Chemiczny, nr 3, T. 92, 2013, s. 357–361.
[12] EN 61241-10:2004 Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust. Part 10: Classification of areas.
[13] PN-EN 60079-101:2009 Atmosfery wybuchowe, Część 10-1: Klasyfikacja przestrzeni. Gazowe atmosfery wybuchowe.
[14] Raport o Bezpieczeństwie ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzieszowicach dla Zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej (ZDR), Zdzieszowice, Styczeń 2013r.
[15] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. (Dz. U. 2002 nr 58 poz. 535).
[16] Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 8 lipca 2010 r. w sprawie minimalnych wymagań dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy, związanych z możliwością wystąpienia w miejscu pracy atmosfery wybuchowej (Dz. U. 2010 nr 138 poz. 931, § 7.1.).
[17] http://www.podkontrola.pl/download/temat_wydania_nr1-2010.pdf. (data dostępu:20.05.2016).
[18] http://www.atex137.pl/dokument-zabezpieczenia-przed-wybuchem/ (data dostępu:20.05.2016).
[19] http://ipo.waw.pl/pl/projekt-B-R/DZPW-wzorcowy-atmosfery-pyłowe.pdf. (data dostępu: 20.05.2016).
[20] http://www.dzpw.pl/atex/strefy-zagrozenia-wybuchem (data dostępu: 20.05.2016).
[21] http://www.ryszarddziwisinski.strefa.pl/ (data dostępu:20.05.2016).
[22] http://www.straz.krakow.pl/dokumenty/rodzaje_zagrozen2.pdf; 18.02.2015. (data dostępu: 20.05.2016).
[23] http://www.reactiondesign.com/products/chemkin/chemkin-pro/ (data dostępu: 20.05.2016).
[24] http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/releases.html. (data dostępu: 20.05.2016).