

Praca zbiorowa pod redakcją
Sebastiana **WERLE**
Joanny **FERDYN-GRYGIEREK**

MONOGRAFIA

OCHRONA KLIMATU I ŚRODOWISKA, NOWOCZESNA ENERGETYKA WYBRANE ASPEKTY



Ochrona klimatu i środowiska,
nowoczesna energetyka

PRIORYTETOWE OBSZARY BADAWCZE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ



WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2022
UIW 48600



**Praca zbiorowa pod redakcją
Sebastiana WERLE
Joanny FERDYN-GRYGIEREK**

**OCHRONA KLIMATU I ŚRODOWISKA,
NOWOCZESNA ENERGETYKA
WYBRANE ASPEKTY**

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2022
UIW 48600

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Paweł OCŁOŃ

Prof. dr hab. inż. Robert SEKRET

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Dr hab. inż. Barbara KULESZ, prof. PŚ

REDAKTOR DZIAŁU – Dr hab. inż. Jolanta GUMIŃSKA, prof. PŚ

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Monika MOSZCZYŃSKA-GŁOWACKA

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

Redakcja językowa

Mgr Joanna BULSKA

Redakcja techniczna

Ewa TENEROWICZ

ISBN 978-83-7880-863-3

© Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Gliwice 2022

SPIS TREŚCI

| | |
|---|----|
| PRZEDMOWA..... | 7 |
| 1. BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW ZATEŻANIA PRÓBKI NA AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNĄ HORMONÓW I ZWIĄZKÓW OBECNYCH W WODACH ŚRODOWISKOWYCH <i>Sebastian Żabczyński, Patrycja Mandera, Urszula Cojg, Kamila Szumała, Agata Wawrzekiewicz-Jałowicka, Anna Lalik</i> | 9 |
| 2. ZWIĄZKI POLI- I PERFLUOROALKILOWE (PFAS) W ŚRODOWISKU WODNYM <i>Magdalena Zarębska, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran</i> | 19 |
| 3. WYSTĘPOWANIE WYBRANYCH LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH WEWNĄTRZ POJAZDÓW SAMOCHODOWYCH – STUDIUM PRZYPADKU <i>Barbara Kozielska, Kamil Szklarz</i> | 31 |
| 4. WPŁYW JAKOŚCI POWIETRZA NA SEN UŻYTKOWNIKÓW <i>Anna Mainka, Daria Chmielowiec, Katarzyna Stec</i> | 39 |
| 5. OCENA JAKOŚCI POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO W SZKOLE PODSTAWOWEJ W OKRESIE OBOSTRZEŃ SANITARNYCH <i>Anna Bulińska, Aleksandra Lipczyńska, Ewa Brągoszewska, Jakub Karwatka, Dominik Tomczok, Mirella Fuhrman, Aleksander Skiba</i> | 56 |
| 6. ANALIZA EMISJI GAZÓW CIEPLARNIANYCH W CYKLU ŻYCIA DOMU JEDNORODZINNEGO <i>Joanna Ferdyn-Grygierek, Krzysztof Grygierek, Łukasz Baran.....</i> | 69 |
| 7. ENERGOOSZCZĘDNE INSTALACJE W BUDYNKACH – SYSTEM KNX <i>Tomasz Grychowski.....</i> | 81 |
| 8. PRZEKSZTAŁTNIK ENERGOELEKTRONICZNY ZASILAJĄCY NISKONAPIĘCIOWE ODBIORNIKI PRĄDU STAŁEGO W TRYBIE OFF GRID – WSPÓŁPRACA Z MAŁĄ TURBINĄ WIATROWĄ I LOKALNYM ZASOBNIKIEM ENERGII <i>Arkadiusz Domoracki, Aleksander Bodora</i> | 93 |

| | |
|---|-----|
| 9. RECYKLING CHEMICZNY ODPADOWYCH ŁOPAT TURBIN WIATROWYCH – CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW SOLWOLIZY WRAZ Z OPTYMALIZACJĄ WARUNKÓW PROWADZENIA PROCESU <i>Marcin Sajdak, Roksana Muzyka, Szymon Sobek, Hamza Mumtaz, Sebastian Werle, Anna Korytkowska-Walach</i> | 107 |
| 10. BIODEGRADATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER AND EFFLUENT <i>Dave Bhautik</i> | 129 |
| STRESZCZENIE | 144 |

CONTENTS

| | |
|--|----|
| PREFACE | 8 |
| 1. INFLUENCE OF THE SAMPLE CONCENTRATION CONDITIONS ON THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE HORMONES AND COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENTAL WATERS <i>Sebastian Żabczyński, Patrycja Mandra, Urszula Cojg, Kamila Szumała, Agata Wawrzekiewicz-Jałowiecka, Anna Lalik</i> | 9 |
| 2. POLY- AND PERFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN THE AQUATIC ENVIRONMENT <i>Magdalena Zarębska, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran</i> | 19 |
| 3. THE OCCURRENCE OF SELECTED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS INSIDE MOTOR VEHICLES – A CASE STUDY <i>Barbara Kozielska, Kamil Szklarz</i> | 31 |
| 4. IMPACT OF AIR QUALITY ON OCCUPANTS' SLEEP <i>Anna Mainka, Daria Chmielowiec, Katarzyna Stec</i> | 39 |
| 5. INDOOR AIR QUALITY ASSESSMENT IN PRIMARY SCHOOL DURING SANITARY RESTRICTIONS <i>Anna Bulińska, Aleksandra Lipczyńska, Ewa Brągoszewska, Jakub Karwatka, Dominik Tomczok, Mirella Fuhrman, Aleksander Skiba</i> | 56 |
| 6. ANALYSIS OF GREENHOUSE GAS EMISSIONS IN THE LIFE CYCLE OF A SINGLE-FAMILY HOUSE <i>Joanna Ferdyn-Grygierek, Krzysztof Grygierek, Łukasz Baran.....</i> | 69 |
| 7. ENERGY-EFFICIENT INSTALLATIONS IN BUILDINGS – KNX SYSTEM <i>Tomasz Grychowski.....</i> | 81 |
| 8. POWER ELECTRONIC CONVERTER SUPPLYING DC LOW-VOLTAGE RECEIVERS IN OFF GRID MODE – COOPERATION WITH SMALL WIND TURBINE AND LOCAL ENERGY STORAGE <i>Arkadiusz Domoracki, Aleksander Bodora</i> | 93 |

9. CHEMICAL RECYCLING OF WASTE WIND TURBINE BLADES-
CHARACTERIZATION OF SOLVOLYSIS PRODUCTS AND PROCESS
CONDITIONS OPTIMIZATION

*Marcin Sajdak, Roksana Muzyka, Szymon Sobek, Hamza Mumtaz,
Sebastian Werle, Anna Korytkowska-Walach* 107

10. BIODEGRADATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER AND EFFLUENT

Dave Bhautik 129

ABSTRACT 147

PRZEDMOWA

W ramach realizacji programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza Politechnika Śląska kumuluje potencjał oraz znacząco rozwija współpracę wewnętrzną i zewnętrzną w sześciu Priorytetowych Obszarach Badawczych. Jednym z nich jest szósty Priorytetowy Obszar Badawczy (POB6) „Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka”. W ramach POB6 organizowane są między innymi seminaria naukowe, podczas których prezentowane są wyniki badań prac badawczych realizowanych przez pracowników Politechniki Śląskiej.

Prezentowana monografia przedstawia wybrane aspekty poruszane podczas tych spotkań. Znalazły się tu między innymi prace z zakresu ochrony powietrza wewnętrznego i zewnętrznego, wykorzystania odnawialnych źródeł energii, ochrony środowiska wodnego, oczyszczania ścieków i budownictwa energooszczędnego. Monografia będzie trwałym zapisem dokumentującym działalność naukową w POB6. Umożliwi zapoznanie się szerokiego grona odbiorców z wynikami aktualnie prowadzonych badań, a zarazem stanowić będzie ofertę badawczą dla otoczenia społeczno-gospodarczego i ofertę do współpracy naukowo-badawczej dla krajowych i zagranicznych jednostek naukowo-badawczych.

PREFACE

As part of the implementation of the Initiative of Excellence – Research University, the Silesian University of Technology accumulates potential and significantly develops internal and external cooperation in six Priority Research Areas. One of them is the sixth Priority Research Area (POB6) "Climate and environmental protection, modern energy". As part of POB6, scientific seminars are organized, during which the results of research conducted by employees of the Silesian University of Technology are presented.

The presented monograph presents selected aspects discussed during these meetings. It includes, among others, works in the field of indoor and outdoor air protection, the use of renewable energy sources, protection of the aquatic environment, wastewater treatment and energy-saving construction. The monograph will be a permanent record documenting scientific activity in POB6. It will enable a wide audience to get acquainted with the results of currently conducted research, and at the same time will constitute a research offer for the socio-economic environment and an offer for scientific and research cooperation for domestic and foreign scientific and research units.

1. BADANIE WPLYWU WARUNKÓW ZATĘŻANIA PRÓBKI NA AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNĄ HORMONÓW I ZWIĄZKÓW OBECNYCH W WODACH ŚRODOWISKOWYCH

1.1. Wprowadzenie

Rozwój przemysłu farmaceutycznego jest jednym z czynników powodujących wzrost zanieczyszczenia środowiska substancjami wpływającymi negatywnie zarówno na zdrowie ludzi, jak i na cały ekosystem. Rozpiętość stężeń farmaceutyków i produktów ich rozkładu w wodach środowiskowych jest duża i zależna od pory roku [1], ale nawet związki znajdujące się w bardzo niskich stężeniach mogą wpływać na rozwój organizmów [2]. Dodatkowo związki występujące w niskich stężeniach, szczególnie nieznane, są trudne do oznaczenia powszechnie stosowanymi metodami, przez co zarówno monitorowanie ich obecności w wodach środowiskowych, jak i oznaczanie efektywności ich usunięcia w procesie oczyszczania jest niezadowolające [3]. Stąd wynika powszechność stosowania biotestów, które pozwalają stwierdzić obecność substancji szkodliwych rozpuszczonych w wodzie bez konieczności identyfikacji związku toksycznego [4]. Jednym z rodzajów biotestów są modele komórkowe umożliwiające badanie wpływu związków obecnych w wodzie na funkcjonowanie komórek ludzkich. Ponieważ komórki ssacze rosną jedynie w określonych warunkach [5], więc by nie rozcieńczać pożywki hodowlanej, standardowo w badaniach na modelach komórkowych stosuje się zatężone próbki wód środowiskowych [3]. Każda metoda zatężania może prowadzić do utraty bądź rozpadu części substancji rozpuszczonych w wodzie, przez co można otrzymać zakłamane wyniki badań prowadzonych z wykorzystaniem modeli komórkowych.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania dotyczące wpływu warunków zatężania z zastosowaniem liofilizatora na aktywność biologiczną hormonów oraz związków obecnych w wodach środowiskowych. Badania wykonano na próbkach pobranych z wód śródlądowych oraz z odpływu z jednej z oczyszczalni ścieków znajdującej się na terenie Śląska. Dodatkowo do badań wybrano hormony (estradiol, progesteron, insulina), które z jednej strony są powiązane z proliferacją i żywotnością

komórek [6–8], a z drugiej są to hormony powszechnie stosowane w terapiach hormonalnych, przez co ich obecność stwierdzono w próbkach środowiskowych [1], w tym w wodach występujących na terenie Śląska [9, 10].

1.2. Metodyka

1.2.1. Hodowla komórkowa

Badania prowadzono na dwóch ludzkich liniach komórkowych: komórkach raka jelita grubego HCT116 (ATCC) oraz prawidłowych fibroblastach NHDF (Lonza). Komórki hodowane były w warunkach standardowych w medium DMEM/F12 (PAA) wzbogaconym 10% FBS (Eurx) i antybiotykami: penicyliną i streptomycyną (Sigma).

1.2.2. Przygotowanie próbek do badania toksyczności

Sporządzono bazowy roztwór hormonów o stężeniu odpowiednio: 5,4 ng/μl (estradiol), 19–23 ng/μl (insulina), 1,8 ng/μl (progesteron). Do zateżnienia przygotowywano roztwór wodny zawierający 1% (V/V) bazowego roztworu hormonu lub stosowano nierozcieńczoną próbkę wód środowiskowych. Próbkę zateżniano odpowiednio w 37°C lub 65°C, używając liofilizatora (Labconko). Przy oznaczeniu żywotności komórek przygotowywano medium zawierające 10% (V/V) bazowego roztworu hormonów/badanej wody środowiskowej (próbki niezateżnione, oznaczone jako 1x) lub 10% (V/V) 10x albo 100x zateżnionej próbki hormonów/wód środowiskowych. Próbę kontrolną stanowiły komórki traktowane medium zawierającym 10% (V/V) wody MilliQ.

1.2.3. Oznaczenie żywotności komórek

Komórki (HCT116 lub NHDF) wysiewano na płytkę 96-dołkową. Po 20 h medium z komórek było usuwane, a do dołków dodawano po 100 μl świeżego medium zawierającego czystą wodę (próba kontrolna), badaną próbkę hormonów lub wód środowiskowych. Po 21 h inkubacji do każdego dołka dodawano po 10 μl odczynnika CCK-8 (Bimake) i po kolejnych 2 h inkubacji mierzono absorbancję próbki przy długości fali 450 nm za pomocą czytnika płytek Epoch (BioTeK).

1.2.4. Oznaczenie parametrów fizykochemicznych wód środowiskowych

Analizy prób wykonywano zgodnie z procedurą producenta za pomocą testów kuwetowych firmy Merck: ChZT (nr katalogowy 114540), azot azotanowy (III) (nr katalogowy 114547), azot azotanowy (V) (nr katalogowy 114773), azot ogólny (nr katalogowy 114537), fosfor ogólny (nr katalogowy 115643). Do pomiaru zawiesiny ogólnej użyto metody wagowej bezpośredniej, a pomiar odczynu wykonano za pomocą pasków wskaźnikowych.

1.3. Wyniki i dyskusja

W celu zbadania wpływu procedury zateżnienia próbek za pomocą liofilizatora na aktywność biologiczną związków występujących w próbkach wodnych przygotowano dwa typy próbek.

Pierwszą grupę stanowiły roztwory wodne hormonów, które mogą występować w wodach środowiskowych. Wiadomo, że hormony te regulują funkcje komórkowe, w tym wpływają na żywotność i zdolność do proliferacji komórek [6–8], tak więc w przeprowadzonych badaniach stanowiły kontrolę pozytywną. W wodach środowiskowych hormony steroidowe występują w stężeniach rzędu ng/L [2]. Stężenia te są tego samego rzędu co stężenia fizjologiczne estradiolu (mediana 38,4 ng/L) [11] czy progesteronu (0,314–31,4 ng/L) [12]. Zastosowane w badaniach farmakologiczne (wyższe o kilka rzędów) stężenia hormonów zapewniają maksymalną odpowiedź komórek na działanie podanych hormonów [13].

Drugą grupą były próby jednorazowe pierwotne ze śródlądowych wód płynących (rzeka), śródlądowych wód stojących (zbiornik A i zbiornik B) oraz z odpływu z oczyszczalni ścieków. Wszystkie punkty poboru prób znajdowały się na terenie województwa śląskiego. Dla pobranych prób wód oznaczono parametry fizykochemiczne. Wyniki analiz przedstawiono w tabelach 1.1 i 1.2.

Wyniki wykonanych analiz wód środowiskowych porównano z parametrami, które podane są w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 roku w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [14]. Stwierdzono, że próby pobrane z badanej rzeki oraz zbiorników A i B mieszczą się w zakresie wymaganym dla wód powyżej drugiej klasy czystości.

Tabela 1.1

Parametry fizykochemiczne ścieków oczyszczonych
(próba pobrana dnia 29.03.2022 r.)

| Parametr | Ścieki oczyszczone |
|---|--------------------|
| ChZT, mgO ₂ /dm ³ | 53 |
| Azot amonowy, mgN-NH ₄ ⁺ /dm ³ | 0,85 |
| Azot azotanowy (III), mgN-NO ₂ ⁻ /dm ³ | 0,24 |
| Azot azotanowy (V), mgN-NO ₃ ⁻ /dm ³ | 3,3 |
| Azot ogólny, mgN/dm ³ | <10 |
| Fosfor ogólny, mgP-PO ₄ ³⁻ | 2,1 |
| Odczyn | 7,2 |
| Zawiesina ogólna, g/dm ³ | 0,2 |

Tabela 1.2

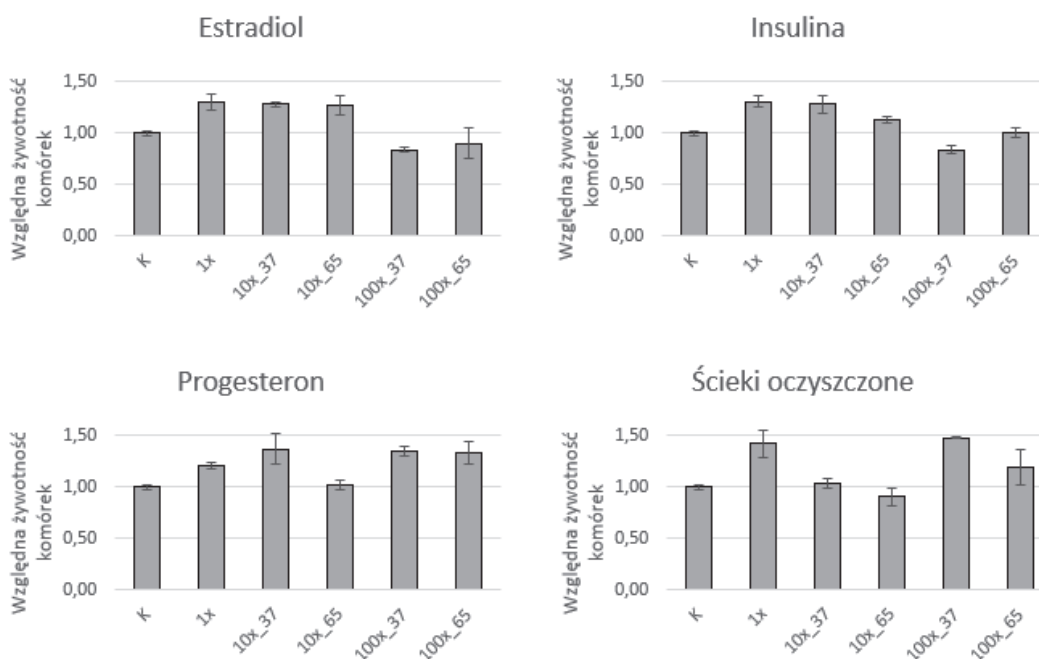
Parametry fizykochemiczne prób wody pobranych ze śródlądowych wód płynących,
śródlądowych wód stojących oraz z odpływu z oczyszczalni ścieków
(próby pobrane dnia 25.04.2022 r.)

| Parametr | Miejsce poboru | | | |
|---|--------------------|------------|------------|-------|
| | Ścieki oczyszczone | Zbiornik A | Zbiornik B | Rzeka |
| ChZT, mgO ₂ /dm ³ | 32 | 43 | 39 | 32 |
| Azot amonowy, mgN-NH ₄ ⁺ /dm ³ | 0,13 | 0,28 | 0,78 | 1,13 |
| Azot azotanowy (III), mgN-NO ₂ ⁻ /dm ³ | 0,11 | 0,04 | 0,06 | 0,16 |
| Azot azotanowy (V), mgN-NO ₃ ⁻ /dm ³ | 5,8 | 2,6 | 4,4 | 8,1 |
| Azot ogólny, mgN/dm ³ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Fosfor ogólny, mgP-PO ₄ ³⁻ | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| Odczyn | 7,2 | 7,6 | 7,9 | 7,4 |
| Zawiesina ogólna, g/dm ³ | 0,14 | 0,09 | 0,07 | 0,08 |

W przypadku parametrów ścieków oczyszczonych wyniki analiz zostały porównane z wytycznymi zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 roku w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do

wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych [15]. Okazało się, że wspomniane wyniki spełniają najwyższe dopuszczalne wartości substancji zanieczyszczających dla ścieków z oczyszczalni ścieków w aglomeracji wprowadzanych do wód lub ziemi.

Zatężanie badanych prób zawierających hormony/ścieki oczyszczone (próbka ścieków pobrana 29.03.2022 r.) prowadzono w dwóch temperaturach: w 37°C, w jakiej standardowo prowadzone są hodowle komórkowe, oraz w temperaturze 65°C, która z kolei znacznie skraca czas zatężania prób. W celu zbadania, czy proces zatężania wpływa na aktywność biologiczną hormonów, zatężano 100-krotnie rozcieńczony bazowy roztwór hormonów. Oznacza to, że przy braku strat spowodowanych zatężaniem aktywność biologiczna próbki niezatężonej (1x) i próbki zatężonej 100-krotnie (100x) powinna być taka sama. W próbkach zatężonych 10-krotnie stężenie hormonów powinno być 10-krotnie niższe niż w próbce niezatężonej. Aktywność biologiczną prób oznaczano jako wpływ na żywotność komórek HCT116. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 1.1. Wszystkie badane hormony oraz związki obecne w oczyszczonych ściekach zwiększają żywotność komórek HCT116. Największy wpływ na żywotność komórek mają próby niezatężone. Próbki zatężone 100-krotnie (niezależnie od temperatury zatężania) zawierające progesteron/ścieki oczyszczone mają porównywalny wpływ na żywotność komórek jak odpowiadające im próbki niezatężone. W przypadku estradiolu i insuliny wpływ 100-krotnie zatężonych próbek na żywotność komórek jest zauważalnie słabszy od wpływu odpowiadających im próbek niezatężonych, co sugeruje częściową dezaktywację lub degradację cząsteczek estradiolu i insuliny w procesie zatężania. Co ciekawe, 10-krotnie zatężone próbki hormonów wywierają na komórki podobny wpływ co próbki niezatężone, co może wskazywać, że efekt wysycenia można osiągnąć przy stężeniu hormonów o rząd niższym od zastosowanego w badaniach. W przypadku ścieków oczyszczonych wpływ 10-krotnie zagęszczonych próbek na komórki jest niższy od efektu niezatężonych próbek, co wskazuje na częściową degradację/dezaktywację związków występujących w ściekach oczyszczonych. Ponieważ 100-krotnie zagęszczone ścieki mają porównywalny wpływ na żywotność komórek co ścieki niezagęszczone, więc najprawdopodobniej tylko część substancji obecnych w ściekach oczyszczonych ulega dezaktywacji podczas zatężania.

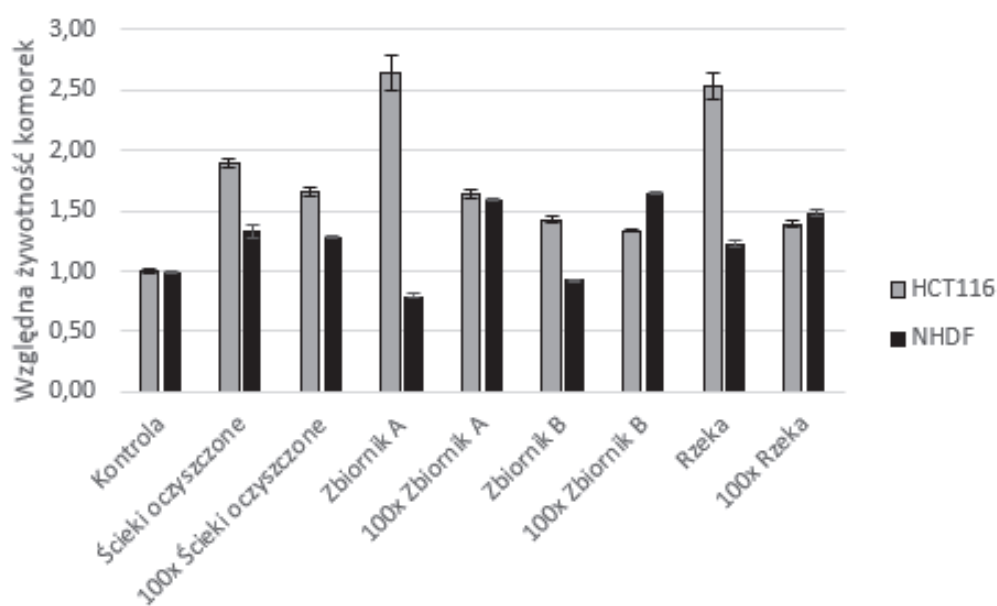


Rys. 1.1. Wpływ warunków zateżenia próbki na aktywność biologiczną estradiolu, insuliny, progesteronu oraz związków występujących w ściekach oczyszczonych. Aktywność biologiczną próbek mierzono po 23 h inkubacji jako wpływ badanych hormonów/ścieków oczyszczonych na żywotność komórek HCT116 oznaczoną metodą CCK-8. Wyniki prezentują średnią z przynajmniej 3 pomiarów z zaznaczonym odchyleniem standardowym. Na wykresach przedstawiono wyniki znormalizowane do kontroli (komórki HCT116 traktowane wodą MilliQ). Komórki traktowano niezateżonymi (1x) lub zateżonymi 10-/100-krotnie (10x/100x) roztworami. Zateżenie prowadzono w temperaturze 37°C (_37) lub w 65°C (_65)

Fig. 1.1. Influence of sample concentration conditions on the biological activity of estradiol, insulin, progesterone and other chemical compounds present in treated wastewater. The biological activity of the samples was measured after 23 h of incubation as influence investigated hormones/treated wastewater on the HCT116 cell viability estimated by means of CCK-8 method. The results represent the average value of the at least 3 measurements with marked standard deviation. On the charts, the normalized to control samples (cells treated MilliQ water) results are shown. Cells were treated unconcentrated (1x) or concentrated (10x/100x) sample. The concentration of the samples was conducted at temperature 37°C (_37) or 65°C (_65)

W badaniach wpływu wód środowiskowych, których parametry fizykochemiczne przedstawiono w tabeli 1.2, na żywotność komórek stosowano tylko próbki niezateżone i próbki zateżone 100-krotnie w temperaturze 37°C, gdyż wcześniejsze badania (rys. 1.1.) wykazały, że wpływ niezateżonych ścieków oczyszczonych na komórki jest porównywalny z efektem próbki 100-krotnie zateżonej w 37°C i jest najmocniejszy. Ponieważ aktywność biologiczna substancji jest często komórkowo-specyficzna, więc badania prowadzono na dwóch liniach komórkowych: komórkach raka jelita grubego (HCT116) i prawidłowych fibroblastach (NHDF). Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 1.2.

W przypadku zateżonych i niezateżonych ścieków oczyszczonych względna żywotność komórek była porównywalna w badaniach prowadzonych zarówno na komórkach HCT116, jak i na komórkach NHDF. Podobne wyniki zaobserwowano dla komórek HCT116 traktowanych próbkami ze zbiornika B. Odmienne efekty zanotowano w badaniach dotyczących zbiornika A i rzeki: żywotność komórek HCT116 w próbkach niezateżonych była znacznie wyższa niż w próbkach zagęszczonych. Z kolei komórki NHDF w badaniach wody pochodzącej ze zbiorników A i B wykazały względną żywotność wyższą w przypadku próbek zateżonych niż niezateżonych. W testach prowadzonych na wodzie z rzeki względna żywotność komórek NHDF w obu rodzajach próbek była porównywalna.



Rys. 1.2. Wpływ wód środowiskowych na żywotność komórek HCT116 i NHDF. Aktywność biologiczną próbek mierzono po 23 h inkubacji jako wpływ badanych wód środowiskowych/ścieków oczyszczonych na żywotność komórek HCT116/NHDF oznaczoną metodą CCK-8. Wyniki prezentują średnią z przynajmniej 3 pomiarów z zaznaczonym odchyleniem standardowym. Na wykresach przedstawiono wyniki znormalizowane do kontroli (komórki traktowane wodą MilliQ). Komórki traktowano niezateżonymi lub zateżonymi 100-krotnie (100x) roztworami. Zateżenie prowadzono w temperaturze 37°C

Fig. 1.2. Influence of environmental waters on the HCT116 and NHDF cell viability. The biological activity of the samples was measured after 23 h of incubation as influence investigated hormones/treated wastewater on the HCT116 and NHDF cell viability estimated by means of CCK-8 method. The results showed the average value of the at least 3 measurements with marked standard deviation. On the charts, the normalized to control samples (cells treated MilliQ water) results are shown. Cells were treated unconcentrated (1x) or concentrated (100x) sample. The concentration of the samples was conducted at temperature 37°C

1.4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badania wpływu procesu zatężania z wykorzystaniem liofilizatora roztworów hormonów i wód środowiskowych na aktywność biologiczną substancji obecnych w tych próbach oznaczaną metodą CCK-8. Otrzymane wyniki wykazały, że wpływ warunków zatężania na aktywność biologiczną substancji zależy od rodzaju związku (rys. 1.1). Powstająca w trakcie zatężania mieszanina substancji może zwiększać aktywność biologiczną (HCT116, rys. 1.2) lub ją zmniejszać (NHDF, rys. 1.2) w stosunku do próby niezatężanej w zależności od typu komórek zastosowanych w bioteście. Ponieważ wpływ niezatężonych prób wód środowiskowych na żywotność komórek HCT jest taki sam lub większy niż tych samych prób zatężonych 100-krotnie, więc przy dobrze dobranym typie komórek badania toksyczności na modelach komórkowych można prowadzić na niezatężonych próbach wód środowiskowych.

Podziękowania

Badania prowadzone były w ramach Indywidualnego Programu Studiów realizowanych w formie Project Based Learning, dofinansowanych w ramach projektu POWR-03.05.00-00-Z098/17-00 (PBL edycja VIII). Dziękujemy Dr Paulinie Trybek i Dr inż. Annie Strzelewicz za wsparcie merytoryczne, a Marcie Prochocie, Weronice Sowińskiej i Paulinie Nowoświat za wsparcie w przeprowadzanych eksperymentach.

Bibliografia

1. Wilkinson J.L., Boxall A.B., Kolpin D.W., Leung K.M., Lai R.W., Galbán-Malagón C., ... & Teta C.: Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(8), 2022, e2113947119.
2. Ojogoro J.O., Scrimshaw M.D., Sumpter J.P.: Steroid hormones in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 792, 2021, p. 148306.
3. Niss F., Rosenmai A.K., Mandava G., Örn S., Oskarsson A., Lundqvist J.: Toxicity bioassays with concentrated cell culture media – a methodology to overcome the chemical loss by conventional preparation of water samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 2018, p. 12183-12188.

4. Yu Y., Wu B., Jiang L., Zhang X.X., Ren H.Q., Li M.: Comparative analysis of toxicity reduction of wastewater in twelve industrial park wastewater treatment plants based on battery of toxicity assays. *Scientific reports*, 9(1), 2019, p. 1-10.
5. Klein S.G., Steckbauer A., Alsolami S.M., Arossa S., Parry A.J., Li M., Duarte C.M.: Toward best practices for controlling mammalian cell culture environments. *Frontiers in cell and developmental biology*, 10, 2022, 788808.
6. Fiorelli G., Picariello L., Martineti V., Tonelli F., Brandi M.L.: Functional estrogen receptor β in colon cancer cells. *Biochemical and biophysical research communications*, 261(2), 1999, p. 521-527.
7. Lu C.C., Chu P.Y., Hsia S.M., Wu C.H., Tung Y.T., Yen G.C.: Insulin induction instigates cell proliferation and metastasis in human colorectal cancer cells. *International journal of oncology*, 50(2), 2017, p. 736-744.
8. Kuo C.T., Lee W.S.: Progesterone receptor activation is required for folic acid-induced anti-proliferation in colorectal cancer cell lines. *Cancer letters*, 378(2), 2016, p. 104-110.
9. Kot-Wasik A., Jakimska A., Śliwka-Kaszyńska M.: Occurrence and seasonal variations of 25 pharmaceutical residues in wastewater and drinking water treatment plants. *Environmental monitoring and assessment*, 188(12), 2016, p. 1-13.
10. Dudziak M., Luks-Betlej K.: Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych – w wybranych wodach rzecznych w Polsce. *Ochrona Środowiska*, R26(1), 2004, s. 21-24.
11. Magkos F., Fabbrini E., Patterson B.W., Mittendorfer B., Klein S.: Physiological interindividual variability in endogenous estradiol concentration does not influence adipose tissue and hepatic lipid kinetics in women. *European Journal of Endocrinology*, 187(3), 2022, p. 391-398.
12. Kim Y.J., Kim Y.Y., Kim D.W., Joo J.K., Kim H., Ku S.Y.: Profile of microRNA expression in endometrial cell during in vitro culture according to progesterone concentration. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 14(5), 2017, p. 617-629.
13. Simons Jr S.: What goes on behind closed doors: physiological versus pharmacological steroid hormone actions. *Bioessays*, 30(8), 2008, p. 744-756.
14. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych

części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych.

15. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.

2. ZWIĄZKI POLI- I PERFLUOROALKILOWE (PFAS) W ŚRODOWISKU WODNYM

2.1. Wprowadzenie

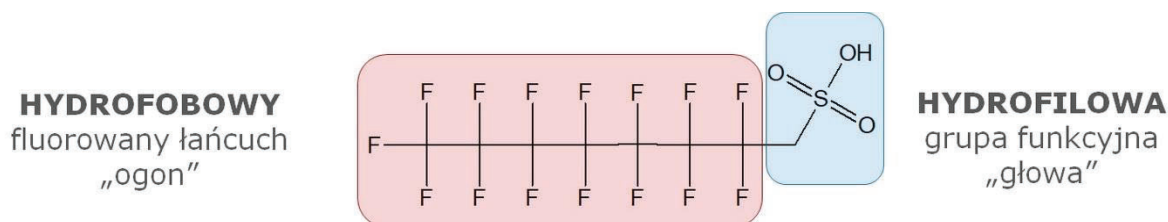
Związki poli- i perfluoroalkilowe (PFAS) to obszerna grupa liniowych, rozgałęzionych i cyklicznych związków syntetycznych [1]. Odkryte w latach czterdziestych ubiegłego stulecia podczas przypadkowej syntezy poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE), przez ponad sześć dekad zachwycały swymi specyficznymi właściwościami wykorzystanymi między innymi w projekcie Manhattan czy podczas rewolucji kulinarnej. Dzięki swojej niezwyklej trwałości i mobilności związki z grupy PFAS gromadzą się jednak zarówno w środowisku, jak i w organizmach, szkodliwie oddziałując na zdrowie. Z tego powodu wielu naukowców określa je mianem „wiecznych chemikaliów”, których monitorowanie jest niezbędne. Analiza związków perfluoroalkilowych przysparza wielu problemów i stanowi potężne wyzwanie analityczne. Dlatego stworzenie metod pozwalających na oznaczanie tych trwałych zanieczyszczeń w środowisku powinno znaleźć się na liście priorytetowych działań badaczy. Pozwoli to na lepsze zrozumienie zagrożeń dla zdrowia ludzkiego i środowiska, wywoływanych związkami z grupy PFAS.

2.2. Substancje poli- i perfluoroalkilowe

2.2.1. Budowa i klasyfikacja

PFAS charakteryzują się hydrofilową grupą funkcyjną oraz hydrofobowym, fluorowanym łańcuchem alkilowym (rys. 2.1) o różnej długości, zwykle od 2 do 16 atomów węgla, który może być całkowicie fluorowany (perfluorowane substancje alkilowe) lub częściowo fluorowany z co najmniej dwoma w pełni fluorowanymi węglami (polifluorowane substancje alkilowe). Według Bucka i in. [2] PFAS to związki

mające perfluoroalkilowe ugrupowanie C_nF_{2n+1} , przy czym łańcuch węglowy może być zarówno prosty, jak i rozgałęziony, co wpływa na różne właściwości ich izomerów [3].

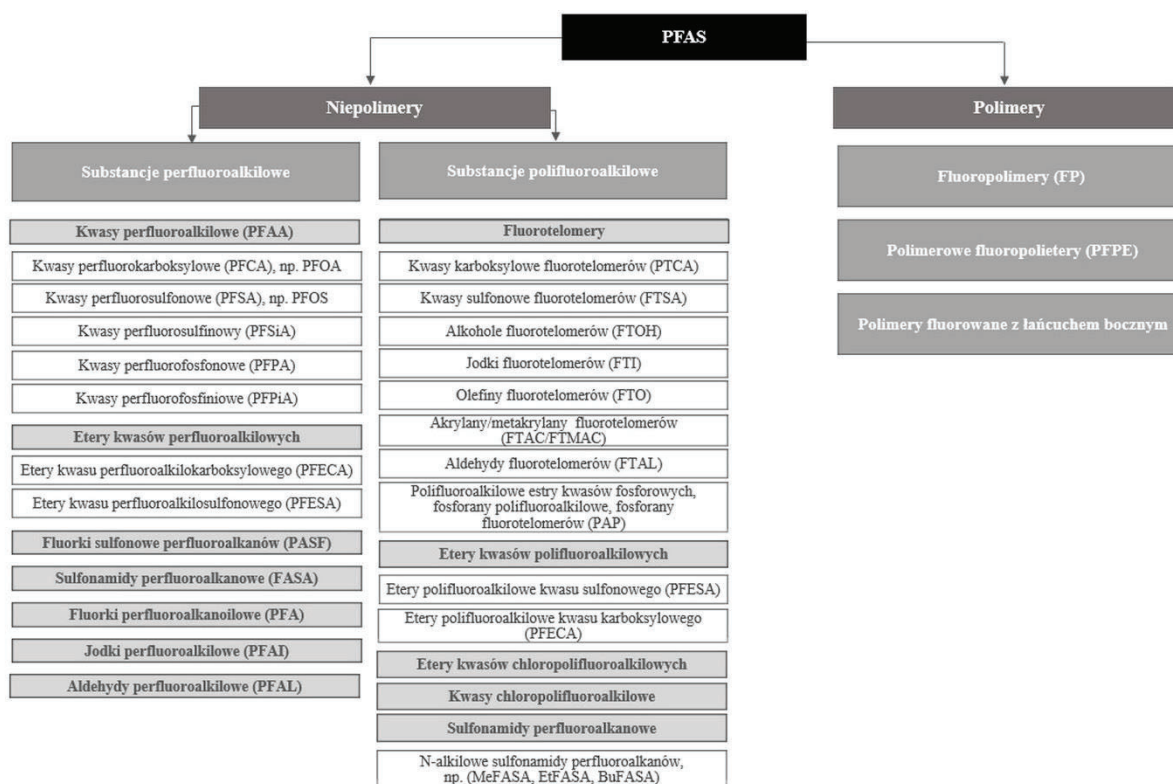


Rys. 2.1. Struktura chemiczna PFOS
Fig. 2.1. Chemical structure of PFOS

Perfluorowane związki organiczne to ogromna rodzina związków, obejmująca ponad 4000 substancji [1], które można podzielić na dwie klasy: substancje niepolimerowe i polimerowe (rys. 2.2). W obrębie substancji niepolimerowych jedną z najbardziej rozpowszechnionych i zbadanych grup związków perfluorowanych są kwasy perfluoroalkilowe (PFAA), do których należą perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCA) i sulfonowe (PFSA). Związki perfluoroalkilowe to także perfluorowane etery kwasów karboksylowych (PFECA) i sulfonowych (PFESA) czy sulfonamidy (FASA), fluorki (PFA) oraz aldehydy (PFAL). Substancje polifluorowane obejmują między innymi alkohole fluorotelomerowe (FTOH), fluorotelomery kwasu sulfonowego (FTSA) oraz polifluorowane alkilofosforany (PAP). Z kolei w klasie polimerów wyszczególnić można fluoropolimery (FP), polimerowe fluoropolietyry (PFPE) oraz polimery fluorowane z bocznym łańcuchem.

Związki perfluorowane otrzymuje się na drodze dwóch podstawowych procesów: fluorowania elektrochemicznego Simsona (ECF) oraz telomeryzacji. Rzadziej używaną metodą otrzymywania jest bezpośrednia fluoryzacja w fazie płynnej [4]. Do 2001 roku produkcja PFAS odbywała się głównie w wyniku procesu ECF, wiążącego się z powstawaniem kwasu perfluorosulfonowego (PFOS). W związku z obawami związanymi z ochroną środowiska głównym sposobem syntezy PFAS stała się telometyzacja, w wyniku której nie powstaje PFOS ani jego prekursorzy.

Ze względu na długość łańcucha węglowego związki perfluoroalkilowe podzielić można na krótko- i długołańcuchowe, co determinuje ich zachowanie w środowisku i w organizmach. PFAS krótkołańcuchowe wykazują większą rozpuszczalność i mobilność w glebie, wyższy potencjał bioakumulacyjny w roślinach oraz mają krótsze okresy półtrwania. Z kolei długołańcuchowe PFAS bardziej adsorbują do osadów i gleby, mają wyższy potencjał bioakumulacyjny u zwierząt, wykazują większą oczekiwaną toksyczność oraz mają dłuższe okresy półtrwania.



Rys. 2.2. Związki z rodziny PFAS
Fig. 2.2. PFAS family compounds

2.2.2. Właściwości i zastosowanie

Hydrofobowo-hydrofilowa budowa PFAS oraz obecność w ich budowie jednego z najsilniejszych w chemii organicznej wiązań węgiel–fluor powodują, że związki te charakteryzują się niezwykle trwałością. Dodatkowo im dłuższy jest łańcuch węglowy, a jednocześnie większa jest liczba wiązań C–F, tym substancje te wykazują lepsze właściwości powierzchniowo czynne [5], co sprawia, że wykorzystuje się je w szerokiej gamie wyrobów. Znajdują powszechne zastosowanie do produkcji pianotwórczych środków gaśniczych (typu AFFF), używanych na lotniskach, w rafineriach, magazynach i innych obiektach, w których wykorzystuje się duże ilości łatwopalnych substancji. PFAS wykazują właściwości zarówno lipo-, jak i hydrofobowe, a co za tym idzie, mają zdolność odpychania zarówno oleju, jak i wody. Ta cecha doprowadziła do ich wykorzystania w produktach chroniących dywany i miękkie meble przed plamami. Są składnikami śliskich i nieprzywieralnych powłok tkanin (np. Gore-Tex) czy naczyń kuchennych (teflon, tefal). Odporność na wchłanianie tłuszczu sprawia, że wykorzystuje się je również w produkcji opakowań na żywność typu fast food. Stosowane są także w przemyśle środków kosmetycznych, farbiarskim, nawozów sztucznych,

katalizatorów, półprzewodników oraz pestycydów. Ważną podgrupę PFAS stanowią perfluorowane organiczne środki powierzchniowo czynne, wśród których najbardziej popularne są dwa związki o ośmiu atomach węgla: kwasy perfluorooktanowy (PFOA) oraz kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS). Początkowo cenione za swoje właściwości, po 60 latach obecności na rynku to właśnie one najwcześniej zaczęły wzbudzać obawy i być obiektem regulacji prawnych.

2.2.3. Źródła

Pomimo ich obecności w próbkach środowiskowych i biologicznych na całym świecie źródła skażenia PFAS nie są dobrze poznane. Bezpośrednie i pośrednie źródła są przypisywane do większości obserwowanych zanieczyszczeń. W skali globalnej za bezpośrednie źródła PFAS w środowisku uważa się:

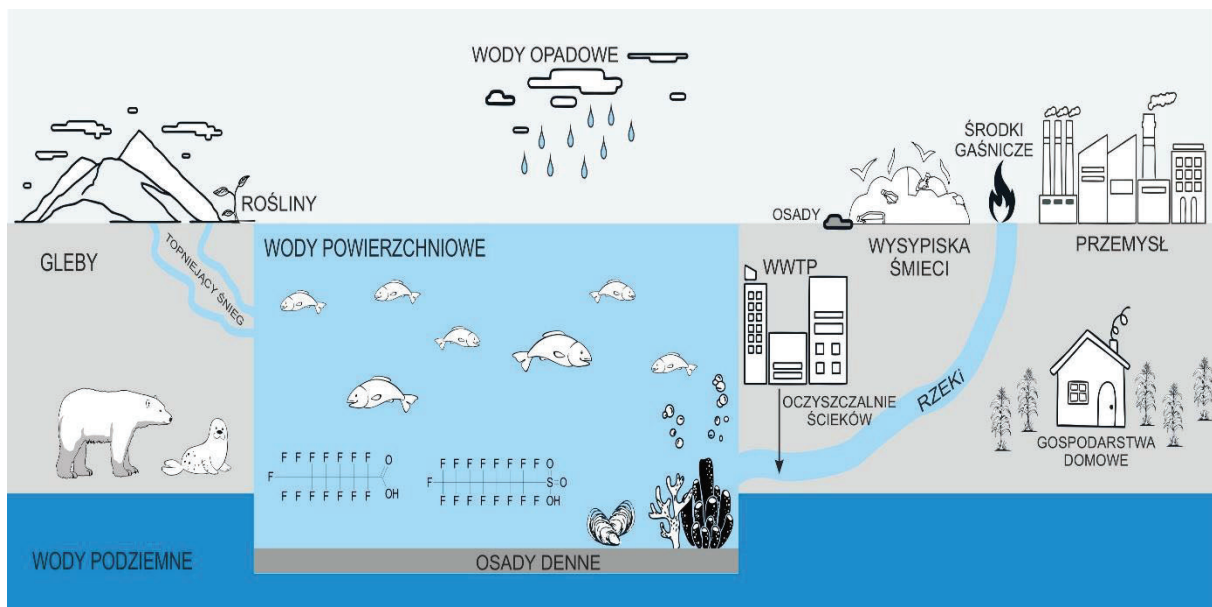
- obiekty przemysłowe, które produkują lub przetwarzają PFAS,
- obszary, na których przechowywano lub stosowano środki gaśnicze zawierające fluor, między innymi środki pianotwórcze tworzące film wodny (AFFF) na terenach wojskowych,
- wysypiska odpadów,
- pozostałości z oczyszczania ścieków oraz obszary produkcji i stosowania stałej materii organicznej odzyskiwanej w procesie oczyszczania ścieków i wykorzystywanej jako nawóz.

Gdy PFAS powstają w wyniku rozkładu lub przekształcenia związków prekursorowych (prekursorów), określa się to mianem źródła pośredniego. Głównymi szlakami, w których powstają pośrednie źródła PFAS, są reakcje atmosferyczne i przemiany biologiczne (biotransformacja).

2.2.4. Losy w środowisku i wpływ na zdrowie

Stworzone by być trwałymi, takimi też są po wprowadzeniu do środowiska. Odporne na degradację zarówno termiczną, jak i chemiczną, są mobilne, dzięki czemu pokonują ogromne odległości w atmosferze, glebie i wodach, w których to właśnie odnotowuje się ich największe poziomy. Obecność PFOS w tkankach niedźwiedzi polarnych i różnych gatunków fok zamieszkujących bardziej odległe i mniej zurbanizowane miejsca, takie jak Arktyka i północny Pacyfik, była przedmiotem jednej z pierwszych publikacji [6], która zwróciła uwagę świata na ogromną mobilność tych związków.

Długość łańcucha węglowego i rodzaj grupy funkcjonalnej cząsteczki determinują występowanie i rozmieszczenie substancji perfluoroorganicznych w środowisku, przy czym hydrofilowe krótkołańcuchowe PFAS ($C \leq 8$) występują zazwyczaj w wodach powierzchniowych, podczas gdy hydrofobowe PFAS o długim łańcuchu ($C > 8$) wykazują tendencję do bioakumulacji w tkankach ryb i osadach. Ze względu na wysoką rozpuszczalność w wodzie i trwałość niektórych PFAS ocean, wody gruntowe i powierzchniowe są głównymi globalnymi pochłaniaczami tych związków. Ugrupowania perfluoroalkilowe w cząsteczkach PFAS są bardzo odporne na degradację biotyczną i abiotyczną, jednak niektóre substancje polifluoroalkilowe mogą ulec degradacji do kwasów perfluoroalkilowych (PFAA), co doprowadza do nagromadzenia produktów ich rozpadu (perfluoroalkilowych kwasów sulfonowych i karboksylowych) w środowisku. Tego rodzaju związki polialikowe określane są mianem prekursorów PFAA, a same PFAA nazywane są terminalnymi PFAS. Odprowadzane ze ściekami do środowiska, kumulują się w tkankach roślin i zwierząt, zamieszkujących ekosystemy wodne, a także w osadach dennych. Obecne w wodach powierzchniowych, mogą przedostawać się do wód podziemnych, dwóch głównych źródeł wody pitnej na całym świecie. Raz wprowadzone do środowiska, pozostają już w nim, gdyż standardowe procedury oczyszczania ścieków nie radzą sobie z ich usuwaniem. Ścieżki transportu i źródła związków perfluoroalkilowych w środowisku wodnym przedstawiono na rys. 2.3.



Rys. 2.3. PFAS w środowisku wodnym
Fig. 2.3. PFAS in aquatic environment

PFAS znajdują się również w żywności, do której trafiają przez migrację z opakowań. Mają długie okresy półtrwania, wynoszące nawet 6 lat w surowicy krwi [7]. Wyższe stężenie PFAS w organizmach wodnych w porównaniu z wodą, którą zamieszkują, wskazuje na ich potencjalną bioakumulację. Z kolei bioakumulacja związków perfluoroalkilowych u ludzi i dzikich zwierząt powoduje wiele zaburzeń metabolicznych, hormonalnych, a także wywołuje choroby tarczycy, jelit i wątroby, nowotwory nerek, jąder i piersi [8]. PFAS wnikają do organizmu przez układ pokarmowy, oddechowy oraz skórę, powodując, że narażenie na te związki jest nieuniknione [9].

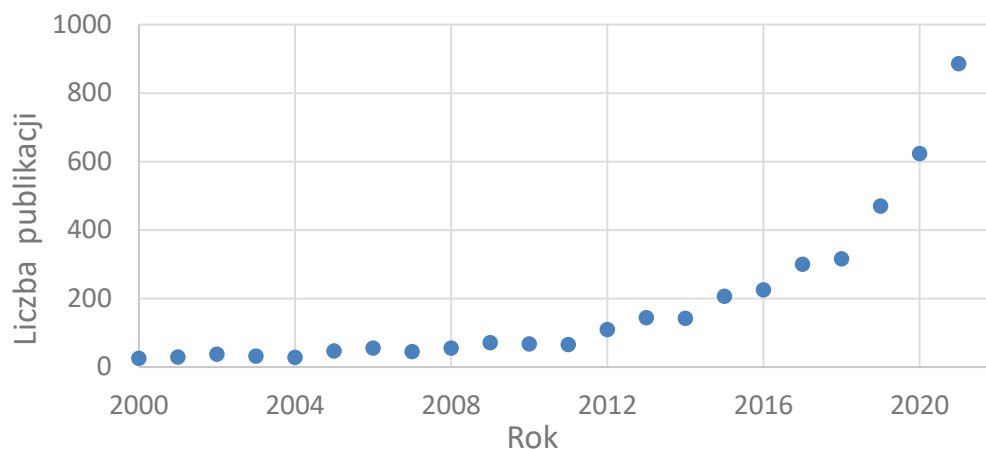
W związku z przedstawionymi faktami zanieczyszczenie środowiska tymi substancjami stało się przedmiotem poważnych obaw i zyskało większą uwagę na całym świecie w ciągu ostatnich 20 lat.

2.2.5. Postęp w badaniach

Pod koniec XX wieku, dzięki osiągnięciom technologicznym prowadzącym do udoskonalenia technik analitycznych, związki z grupy PFAS zaczynają być wykrywane w środowisku na niskich poziomach. Badania nad tymi związkami rozwinęły się na początku 2000 roku, kiedy firma 3M ogłosiła dobrowolne zaprzestanie stosowania PFOS oraz PFOA, zastępując je krótszymi analogami. Stało się to po tym, gdy firma DuPont zawarła ugodę w procesie zbiorowym w Zachodniej Wirginii, dotyczącym negatywnych skutków zdrowotnych wywołanych przez picie wody zawierającej PFOA. Ze względu na znaczny rozwój produkcji PFAS w 2009 roku więcej uwagi zaczęto poświęcać ograniczeniu produkcji tych związków. W konsekwencji wielu naukowców i wiele instytucji zajęło się badaniami PFAS (rys. 2.4).

Zestawienie opublikowanych artykułów w ostatnim czasie (lata 2000–2021) zostało sporządzone na podstawie bazy Scopus przy wykorzystaniu następujących słów kluczowych: PFAS, substancje polifluoroalkilowe, substancje perfluoroalkilowe. Dane w postaci 4625 publikacji wskazują, że w ciągu ostatnich dwóch dekad widać wyraźne wzmocnienie trendu badawczego, dotyczącego prac nad związkami per- i polifluoroalkilowymi. W rezultacie przeprowadzone badania przyczyniły się do znacznie lepszego zrozumienia niekorzystnych skutków zdrowotnych związanych z narażeniem na PFOA i PFOS. Ostatnie postępy w chemii analitycznej umożliwiły badaczom ilościowe oznaczanie PFAS na poziomie pg/L, co jest wyjątkowo ważne, gdyż ekspozycja na nawet tak niskie stężenia może mieć niekorzystny wpływ na

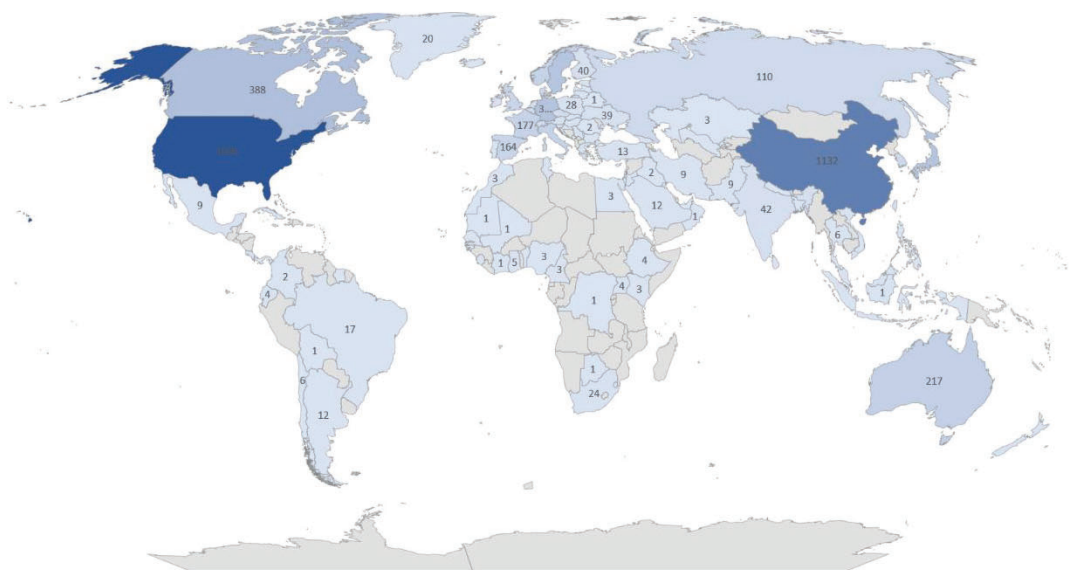
zdrowie człowieka. Postępy w analitycznym wykrywaniu niektórych PFAS w środowisku skłoniły do globalnego monitoringu tych zanieczyszczeń.



Rys. 2.4. Całkowita liczba publikacji dotyczących PFAS od 2000 do 2021 roku (dane pobrane z bazy Scopus, kwiecień 2021)

Fig. 2.4. Total numbers of publications concerning PFAS from 2000 to 2021 (data extracted from Scopus, April 2021)

Dodatkowo kraje rozwinięte (głównie USA i Chiny) zainwestowały w badania nad PFAS znacznie więcej niż inne państwa, co znalazło odzwierciedlenie w liczbie publikacji finansujących badania (rys. 2.5). Niemniej jednak nie wszystkie kraje podzielają te same obawy i zainteresowania, a badania dotyczące PFAS nie znajdują się na liście priorytetów z wielu różnych powodów, między innymi ekonomicznych, przemysłowych czy społeczno-politycznych.



2.2.6. Przepisy prawne

Globalne regulacje dla wody pitnej nie podają ujednoczonej listy zarówno monitorowanych związków (w jednych krajach są to 2 związki, w innych 24), jak i dopuszczalnych poziomów stężeń poszczególnych PFAS (50–500 ppb). Prócz USA kraje na całym świecie elastycznie podchodzą do istniejących metod analitycznych. W 2009 roku na mocy postanowień Konwencji Sztokholmskiej kwas perfluorooktansulfonowy (PFOS) oraz jego sole i pochodne zostały wpisane na listę trwałych zanieczyszczeń organicznych, których produkcja i stosowanie są ograniczone [10]. W 2013 roku mocą Dyrektywy 2013/39/UE [11] PFOS i jego pochodne sklasyfikowano jako substancje priorytetowe w dziedzinie europejskiej polityki wodnej i określono środowiskowe normy jakości. Pierwsze wymagania dotyczące wartości parametrycznych wykorzystywanych do oceny jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zdefiniowane zostały dopiero Dyrektywą 2020/2184 z 2020 roku [12], podającą maksymalne wartości całkowitego PFAS (0,5 µg/L) oraz sumy 20 indywidualnych PFAS (0,1 µg/L), którą stanowią perfluorowane kwasy karboksylowe i sulfonowe o długości łańcucha od 4 do 13 atomów węgla (tabela 2.1).

Obecnie nie ma zwalidowanych metod oznaczania PFAS w próbach środowiskowych. Biorąc pod uwagę fakt, że najpóźniej do 2024 roku Komisja Europejska ustanowi wytyczne dotyczące metod analitycznych monitorowania substancji per- i polifluoroalkilowych, a do 2026 roku państwa członkowskie będą zobowiązane do zapewnienia, aby woda przeznaczona do spożycia przez ludzi spełniała określone wartości parametryczne, istotne i niezbędne wydaje się opracowanie nowych metod umożliwiających oznaczanie tej grupy zanieczyszczeń w próbkach wód.

2.2.7. Trudności analityczne

Pobór i przygotowanie próbek bez ich wtórnego zanieczyszczenia pod kątem analizy PFAS jest wyzwaniem z powodu ich powszechnego występowania w wielu produktach konsumenckich, odczynnikach, rozpuszczalnikach i systemowych rozwiązaniach aparatury. By uniknąć zanieczyszczeń krzyżowych, laboratoria i personel powinny uwzględnić podane w tabeli 2.2 wskazówki.

Analiza PFAS stanowi bardzo duże wyzwanie analityczne. Utrudnienia i problemy występują niemalże na każdym etapie opracowywania metody. Głównym z nich jest brak możliwości stosowania szkła oraz polietylenu o niskiej gęstości (LDPE), gdyż PFAS adsorbują na ich powierzchni, zwłaszcza gdy są dłużej przechowywane.

W związku z tym od etapu poboru próby, poprzez pracę z roztworami i samą analizę szklane pojemniki, kolby, kolbki i fiolki muszą być zastąpione odpowiednikami PFAS-free, wykonanymi z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), polipropylenu (PP) lub polieteroeteroketonu (PEEK) wyposażonymi w korki z tych samych tworzyw.

Tabela 2.1

Wyszczególnione w Dyrektywie 2020/2184 związki perfluorowane

| KWASY KARBOKSYLOWE | | Liczba atomów węgla | KWASY SULFONOWE | |
|---------------------------|---------|---------------------|----------------------------------|---------|
| Nazwa związku | Akronim | | Nazwa związku | Akronim |
| Kwas perfluorobutanowy | PFBA | 4 | Kwas perfluorobutanosulfonowy | PFBS |
| Kwas perfluoropentanowy | PFPeA | 5 | Kwas perfluoropentanosulfonowy | PFPeS |
| Kwas perfluoroheksanowy | PFHxA | 6 | Kwas perfluoroheksanosulfonowy | PFHxS |
| Kwas perfluoroheptanowy | PFHpA | 7 | Kwas perfluoroheptanosulfonowy | PFHpS |
| Kwas perfluorooktanowy | PFOA | 8 | Kwas perfluorooktanosulfonowy | PFOS |
| Kwas perfluorononanowy | PFNA | 9 | Kwas perfluoronananosulfonowy | PFNS |
| Kwas perfluorodekanowy | PFDA | 10 | Kwas perfluorodekanosulfonowy | PFDS |
| Kwas perfluoroundekanyowy | PFUnDA | 11 | Kwas perfluoroundekanosulfonowy | PFUnDS |
| Kwas perfluorododekanowy | PFDoDA | 12 | Kwas perfluorododekanosulfonowy | PFDoDS |
| Kwas perfluorotridekanowy | PFTTrDA | 13 | Kwas perfluorotridekanosulfonowy | PFTTrDS |

Problemem również jest pozbycie się tła, które stanowią wszechobecne PFAS zawarte w odczynnikach i rozpuszczalnikach. Związki perfluorowane wymywają się również z teflonowych i innych fluoroorganicznych elementów, stanowiących integralne części budowy aparatów. Według doniesień literaturowych najczęściej stosowaną metodą do analizy związków perfluoroalkilowych jest chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Rozwiązaniem problemu tła w przypadku tego typu analizy jest zaistalowanie kolumny opóźniającej, pozwalającej wychwycić PFAS występujące w systemie i wpuścić je na właściwą kolumnę chromatograficzną z opóźnieniem, by nie zakłócały analizy.

Trudna dostępność i bardzo wysokie koszty zarówno samych wzorców PFAS, jak i ich analogów znakowanych izotopowo stosowanych jako wzorce wewnętrzne, pozwalających zapewnić jak najwyższą jakość przeprowadzonych badań, nie ułatwiają laboratoriom analizy tej grupy związków.

Tabela 2.2

Wskazówki dotyczące postępowania z próbkami podczas analizy związków PFAS

| Etap | Nie używać | Używać |
|--|---|--|
| Pobór | teflonu lub innych materiałów zawierających fluoropolimery | polietylen wysokiej gęstości (HDPE), polieteroeteroketon (PEEK), materiał silikonowy |
| Przechowywanie, konserwowanie | butelek LDPE i szklanych, korków powlekanych teflonem, chemicznych okładów lodowych (np. Blue ice [®]) | pojemniki i korki HDPE lub PP, zwykły lód, torebki z zamykaniem strunowym |
| Środki czyszczące, odkażające | Decton 90 | Alconox [®] lub Liquinox [®] |
| Odzież | ubrań i butów z Gore-Tex [®] lub innych syntetycznych wodo- i plamoodpornych materiałów, materiałów Tyvek, płynów do zmiękczenia tkanin | odzież bawełniana, poliuretanowa, powlekana woskiem; buty z PVC lub poliuretanu |
| Dokumentacja polowa | wodoodpornego, przetworzonego papieru książeczek polowych, plastikowych podkładek do pisania, wodoodpornych markerów, karteczek samoprzylepnych i innych samoprzylepnych produktów papierowych. | luźny zwykły papier, metalowe podkładki, długopisy kulkowe |
| Produkty higieny osobistej w dniu pracy z PFAS | kosmetyków, nawilżaczy, kremów do rąk, kremów do opalania, odstraszczy do owadów | |
| Jedzenie i napoje | folii aluminiowej, paczkowanej żywności, opakowań fast foodów | |

2.3. Podsumowanie

Związki perfluorowane są substancjami wszechobecnymi w różnego rodzaju produktach przemysłowych i konsumpcyjnych. Bardzo stabilne i mobilne w środowisku, mogą ulegać bioakumulacji w organizmach. Jako zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego i żywności, PFAS stanowią potencjalne zagrożenie dla

zdrowia ludzi, przez co stały się przedmiotem działań regulacyjnych. Zrozumienie transportu i losów PFAS jest niezbędne do oceny potencjalnego ryzyka dla zdrowia związanego z obecnością tej grupy związków w naszym otoczeniu. Zalecany poziom dla wody pitnej jest niski i wynosi ng/L. Wraz z rosnącą świadomością istnienia PFAS oraz postępowaniem w zakresie kryteriów regulacyjnych jednostki prowadzące badania udoskonalają techniki analityczne. Spełnienie wymagań nowej dyrektywy w sektorze gospodarki wodno-ściekowej będzie się wiązało z wdrożeniem nowych i kosztownych rozwiązań analitycznych, a co za tym idzie – doposażeniem laboratoriów w dodatkowy sprzęt, a personel w dodatkową wiedzę i nawyki pracy w reżimie sterylności PFAS.

Bibliografia

1. Sunderland E.M., Hu X.C., Dassuncao C., Tokranov A.K., Wagner C.C., Allen J.G.: A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 29, 2019, p. 131-147.
2. Buck R.C., Franklin J., Berger U., Conder J.M., Cousins I.T., de Voogt P., Jensen A.A., Kannan K., Mabury S.A., van Leeuwen S.P.: Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7, 2011, p. 513-541.
3. Lehmler H.-J.: Synthesis of Environmentally Relevant Fluorinated Surfactants – a Review. *Chemosphere*, 58, 2005, p. 1471-1496.
4. Falandysz J., Taniyasu S., Yamashita N., Jêcek L., Gulkowska A., Mostr A., Walczykiewicz E., Zegarowski U., Falandysz J., Zalewski K.: Związki perfluorowane w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 57(2), 2006, s. 113-124.
5. Giesy J.P., Kannan, K.: Peer Reviewed: Perfluorochemical Surfactants in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 36, 2002, p. 146A-152A.
6. Giesy J.P., Kannan K.: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology*, 35, 2001, p. 1339-1342.
7. Li Y., Fletcher T., Mucs D., Scott K., Lindh C.H., Tallving P., Jakobsson K.: Half-Lives of PFOS, PFHxS and PFOA after End of Exposure to Contaminated Drinking Water. *Occupational and Environmental Medicine*, 75, 2018, p. 46-51.

8. Fenton S.E., Ducatman A., Boobis A., DeWitt J.C., Lau C., Ng C., Smith J.S., Roberts S.M.: Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40, 2021, p. 606-630.
9. Wolny A., Krupa K.: Narażenie populacji na perfluorowane związki alifatyczne – świadomość zagrożeń. *Journal of Ecology and Health*, 16 (1), 2012, p. 10-15.
10. Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych. Sztokholm. 2001.05.22. Dz.U.2009.14.76. Dostęp online: <https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzu-dziennik-ustaw/konwencja-sztokholmska-w-sprawie-trwalych-zanieczyszczen-organicznych-17517315> (data dostępu 25.04.2022).
11. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
12. Dyrektywa 2020/2184 w Sprawie Jakości Wody Przeznaczonej Do Spożycia Przez Ludzi (Wersja Przekształcona) – Prawo.Pl. Dostęp online: <https://www.prawo.pl/akty/dz-u-ue-l-2020-435-1,69394323.html> (data dostępu 25.04.2022).

3. WYSTĘPOWANIE WYBRANYCH LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH WEWNĄTRZ POJAZDÓW SAMOCHODOWYCH – STUDIUM PRZYPADKU

3.1. Wprowadzenie

Jakość powietrza w środowisku wewnętrznym jest ściśle związana z występowaniem różnych zanieczyszczeń w postaci gazowej i pyłowej, wśród których lotne związki organiczne (LZO) stanowią największą grupę (50-300 związków) wpływającą negatywnie na zdrowie człowieka, nawet w śladowych ilościach, a benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny (BTEX) są uważane za wskaźniki narażenia ludzi na tę grupę związków [1]. Zazwyczaj stężenia zanieczyszczeń w środowisku wewnętrznym są wyższe niż ich stężenia na zewnątrz [2]. Jest to o tyle istotne, że zdecydowanie więcej czasu spędzamy w pomieszczeniach zamkniętych aniżeli w przestrzeniach otwartych. Szacuje się, że jest to od 70% aż do 90% czasu [3, 4]. Wśród środowisk wewnętrznych możemy wymienić: mieszkania, szkoły, centra handlowe, szpitale, kawiarnie, restauracje, ale również środki transportu, takie jak: autobusy, tramwaje, samoloty czy też samochody osobowe [2, 4]. Przed każdym z tych środowisk stawiane są inne wymagania ze względu na wielkość pomieszczenia, liczbę przebywających w nim osób, rodzaj wykonywanych czynności czy wyposażenie. Przykładowo duże hale magazynowe czy jadalnie wymagają rzadszych wymian powietrza, natomiast palarnie i pralnie należy wietrzyć kilkakrotnie w ciągu godziny. Specjalnym zasadom podlegają sale szpitalne ze względu na konieczność ograniczenia liczby bakterii, gazów anestetycznych i innych zanieczyszczeń w strefach przebywania ludzi [5].

We współczesnym świecie samochody są istotnym elementem w życiu człowieka [2], gdyż stanowią środek transportu, w którym ludzie potrafią spędzać od kilkunastu minut (dojazdy w miejsce zatrudnienia, cele prywatne) do nawet kilkunastu godzin (np. kurier). Dla zawodowych kierowców tirów są wręcz pomieszczeniami mieszkalnymi.

Kierowca, a także pasażerowie narażeni są na działanie substancji szkodliwych, migrujących z zewnątrz, ale również dyfundujących w jego wnętrzu. Spośród

zanieczyszczeń występujących wewnątrz kabiny pojazdu można wyróżnić bakterie, wirusy, tlenki węgla, cząstki stałe, wspomniane wcześniej LZO oraz wiele innych [6]. W przypadku nowych samochodów LZO wydzielają się głównie z materiałów użytych do wyposażenia kabiny. W miarę eksploatacji pojazdu skład powietrza wewnątrz kabiny zmienia się, tzn. maleje stężenie zanieczyszczeń pochodzących z elementów wyposażenia [2] (jednak całkowita eliminacja tych związków jest niemożliwa), natomiast – w przypadku pojazdów napędzanych silnikami spalinowymi – zwiększa się stężenie substancji będących składnikami spalin oraz pochodzących z wycieku i odparowania paliwa. Na użytkowników wszystkich pojazdów mają także wpływ zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, w tym także emitowane przez inne samochody. Spaliny samochodowe stanowią dominujące źródło benzenu, toluenu, ksylenów, w związku z czym związki BTX są traktowane, oprócz etylobenzenu i formaldehydu, jako markery emisji spalin emitowanych z silników pojazdów.

Stan środowiska wewnętrznego w środkach transportu należy rozpatrywać w sposób indywidualny, ponieważ wewnątrz pojazdu temperatura może zmieniać się w szerokim zakresie, w zależności od warunków pogodowych. Dzięki wspólnym efektom dużego współczynnika powierzchni okien, promieniowania słonecznego i niskiej izolacji cieplnej temperatura powietrza we wnętrzu pojazdu może dochodzić nawet do 70°C [7]. Podwyższonej temperaturze towarzyszy nie tylko zwiększenie stężenia różnych zanieczyszczeń, w tym LZO, lecz także istotnie zmienia się skład jakościowy mieszaniny substancji lotnych [7]. Stąd też stężenia LZO mogą być 5–10 razy wyższe niż w powietrzu atmosferycznym i 3 razy wyższe niż w pomieszczeniach publicznych czy budynkach prywatnych [8, 9]. W związku z tym jakość powietrza we wnętrzach pojazdów jest bardzo ważnym obszarem badań, szczególnie ze względu na małą przestrzeń dostępną dla człowieka. Na próżno też szukać informacji o programach monitorujących i weryfikujących rzeczywistą jakość powietrza w środkach transportu. Dlatego podjęto próbę badania jakości powietrza wewnątrz samochodów osobowych z zapłonem iskrowym przez określenie stężenia benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów, wykorzystując pasywną metodę poboru próbek powietrza.

3.2. Metodyka badawcza

Obiekty badań

Obiektem badań było sześć różnych modeli samochodów napędzanych benzyną. Różniły się one rokiem produkcji, rodzajem silnika oraz intensywnością eksploatacji. Szczegółowe informacje dotyczące badanych samochodów zamieszczono w tabeli 3.1. Pomiary były prowadzone w marcu i kwietniu 2021 roku.

Tabela 3.1

Podstawowe informacje dotyczące badanych samochodów

| Samochód | Rok produkcji | Pojemność skokowa silnika [cm ³] | Średnie spalanie [dm ³ /100 km] | Całkowita przejechana odległość [km] | Garażowanie | Liczba tankowań |
|----------|---------------|--|--|--------------------------------------|-------------|-----------------|
| B1 | 1998 | 1596 | 7,4 | 490 | Nie | 1 |
| B2 | 2004 | 1198 | 8,5 | 424 | Tak | 1 |
| B3 | 2006 | 1799 | 6,4 | 788 | Tak | 1 |
| B4 | 2006 | 998 | 5,0 | 1099 | Nie | 3 |
| B5 | 2007 | 1798 | 9,5 | 1433 | Nie | 4 |
| B6 | 2019 | 1998 | 6,0 | 1534 | Nie | 3 |

Pobór i analiza próbek powietrza

Pobór próbek powietrza odbywał się metodą pasywną, w której wykorzystano rurkowe próbniki pasywne ze złożem typu Tenax GR 60/80 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA). Rurki zostały zawieszane we wnętrzu samochodu, w przedniej części kokpitu, na wysokości głowy kierowcy i pasażerów. Pomiary były prowadzone przez okres 5 tygodni, a próbki pobierano co 7 dni. Po poborze próbniki przechowywano w obniżonej temperaturze. Pobrane próbki powietrza wewnątrz pojazdów osobowych poddano analizie chromatograficznej w układzie: desorber termiczny TurboMatrix 100 TD – chromatograf gazowy Clarus 500 wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny FID (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA). Wszelkie szczegóły dotyczące pasywnej metody poboru próbek powietrza, kalibracji, walidacji metody i parametry desorpcji oraz analizy chromatograficznej zostały dokładnie opisane w publikacji [10].

3.3. Wyniki badań i ich omówienie

W kabinach nowych pojazdów samochodowych można wykryć nawet 200 związków należących do licznej grupy lotnych związków organicznych [11], a ich stężenia w ciągu trzech pierwszych lat od daty produkcji ulegają znacznemu obniżeniu [2]. W niniejszej pracy do badań wybrano starsze samochody (tabela 3.1), tak aby wyeliminować emisję z materiałów wykończeniowych. Skupiono się głównie na benzenie, toluenie, etylobenzenie i ksylenach, które, jak wcześniej wspomniano, są markerami spalin samochodowych i jednocześnie uważane są za wskaźniki narażenia ludzi na LZO. Średnia suma stężeń BTEX wahała się w szerokich granicach (tabela 3.2) od $5,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (B6) do $54,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (B2). W porównaniu z latami dziewięćdziesiątymi ubiegłego wieku są to wartości niskie. W tym czasie w Korei Południowej w kabinach samochodowych suma stężeń BTEX przekraczała $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [12]. Nie zaobserwowano zależności pomiędzy liczbą przejechanych kilometrów a stężeniem sumy BTEX (rys. 3.1), ale były to różnej marki samochody, o różnych pojemnościach skokowych silnika, w różny sposób użytkowanych itd. (tabela 3.1), dlatego nie można wyciągać pochopnych wniosków. Faber i in. prowadzili badania wewnątrz samochodów nowych i używanych (z różnym przebiegiem) tej samej marki. W samochodach używanych stężenie sumy BTX wzrastało wraz z przejechaną odległością, jednak w pewnym momencie stężenie to się ustabilizowało i pozostawało na podobnym poziomie około $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [13]. We wszystkich samochodach najwyższe średnie stężenie odnotowano dla toluenu ($3,5\text{--}36,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), które stanowi 62-80% (rys. 3.2). Podobne wyniki otrzymali Faber i in. również dla samochodów używanych [13]. Generalnie w środowiskach wewnętrznych toluen jest związkiem dominującym spośród wszystkich BTEX [1, 14, 15], przykładowo w biurach może stanowić nawet 84% sumy BTEX [10].

Średnie stężenie najbardziej szkodliwego benzenu mieściło się w granicach od $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (B5) do $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (B2), przy czym maksymalne stężenie wynoszące $7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ odnotowano w kabinie pojazdu B2 (tabela 3.2). Jest to wartość niepokojąca, zważywszy na fakt, że samochód nie był mocno eksploatowany.

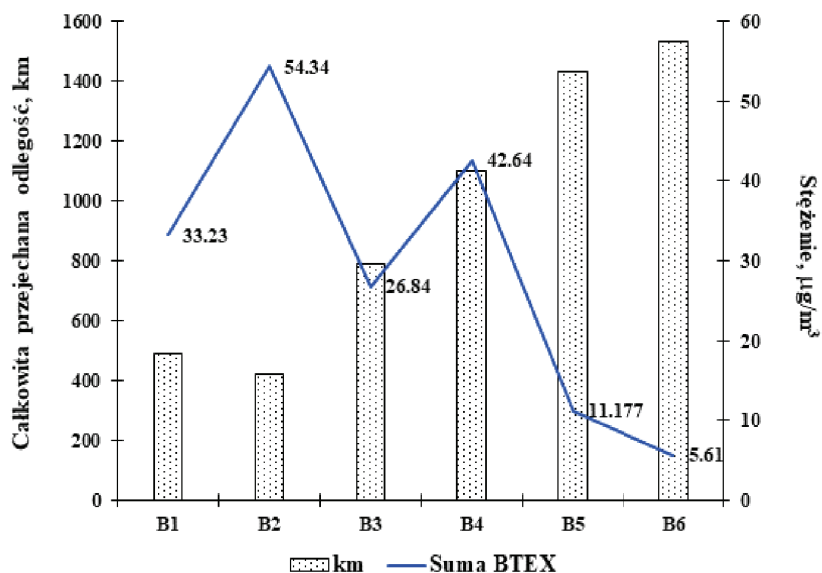
Należy jednak zwrócić uwagę, że tak wysokie stężenie benzenu odnotowano w tygodniu, kiedy samochód był tankowany. W nowych samochodach stężenia benzenu są wyższe, mogą osiągać wartość $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w używanych z przebiegiem ponad 20 tys. km stężenie tego związku może dochodzić nawet do $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [13]. Udział procentowy benzenu w sumie BTEX stanowił 6-8% w samochodach B1-B5, natomiast

w samochodzie B6 wyprodukowanym w 2019 roku było go aż 17%, z tym że jego stężenie wynosiło zaledwie $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

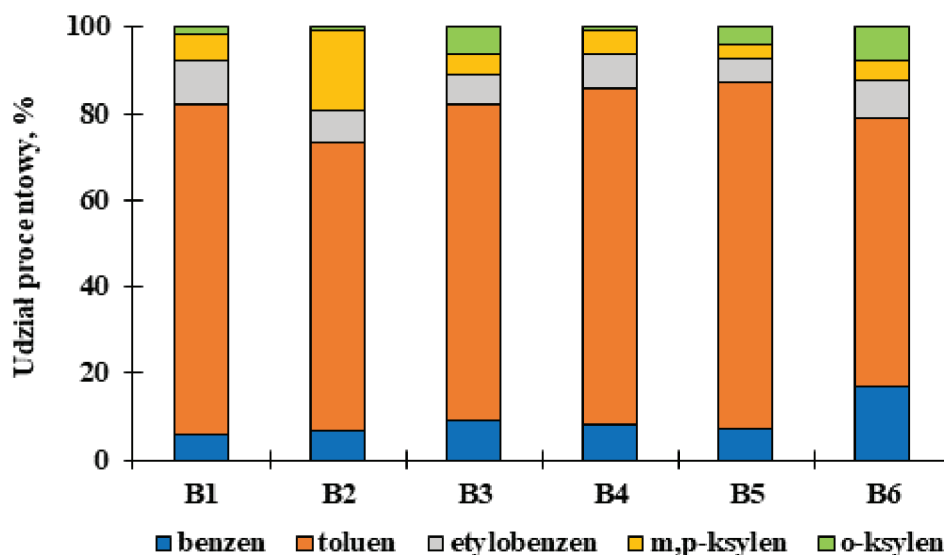
Tabela 3.2

Średnie stężenia (min.–max.) związków z grupy BTEX w kabinach pojazdów, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| Samochód | Benzen | Toluen | Etylobenzen |
|----------|--------------------------|---------------------|----------------------|
| | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | |
| B1 | 2,00 (1,55–2,58) | 25,33 (12,16–52,42) | 3,31 (2,18–4,52) |
| B2 | 3,72 (0,75–7,10) | 36,10 (20,67–71,90) | 3,96 (3,35–5,29) |
| B3 | 2,40 (2,00–2,93) | 19,69 (12,98–27,20) | 1,83 (1,58–2,02) |
| B4 | 3,40 (1,91–4,77) | 33,15 (22,49–44,69) | 3,37 (1,57–4,81) |
| B5 | 0,83 (0,58–1,17) | 8,89 (1,20–21,25) | 0,65 (0,34–1,01) |
| B6 | 0,94 (0,51–1,40) | 3,49 (1,30–8,57) | 0,48 (0,33–0,67) |
| | m,p-Ksylen | o-Ksylen | Suma BTEX |
| B1 | 2,01 (2,23–2,80) | 0,58 (0,52–0,61) | 33,23 (18,64–62–93) |
| B2 | 10,15 (2,59–37,90) | 0,41 (0,26–0,59) | 54,34 (27,62–122,78) |
| B3 | 1,2 (0,95–1,38) | 1,72 (0,38–2,35) | 26,84 (17,89–35–88) |
| B4 | 2,47 (1,09–3,70) | 0,25 (0,19–0,32) | 42,64 (27,24–58,29) |
| B5 | 0,37 (0,22–0,72) | 0,44 (0,28–0,54) | 11,18 (2,62–24,69) |
| B6 | 0,27 (0,17–0,36) | 0,43 (0,28–0,51) | 5,61 (2,59–11,51) |



Rys. 3.1. Średnia suma stężeń BTEX w zależności od liczby przejechanych kilometrów
Fig. 3.1. Average BTEX concentrations as a function of vehicle kilometers travelled



Rys. 3.2. Udział procentowy poszczególnych związków z grupy BTEX w ich sumie
 Fig. 3.2. Percentages of individual compounds in the BTEX sum

Średnie stężenie etylobenzenu nie przekraczało $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i było to 6-10% wszystkich BTEX. W nowych samochodach stężenie etylobenzenu osiąga wartości z przedziału $7,5\text{-}72,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [11], a w badaniach Yoshida i Matsunaga nawet $361 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2].

Stężenia ksylenów wewnątrz kabin nowych samochodów mogą sięgać nawet $4000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2]. W przeprowadzonym badaniu we wnętrzach samochodów średnie stężenie m,p-ksylenu nie przekraczało $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ z wyjątkiem B2, a o-ksylenu $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W kabinie samochodu B2 odnotowano najwyższe średnie stężenie m,p-ksylenu wynoszące $10,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ z maksimum $37,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Samochód ten był najmniej użytkowany spośród wszystkich w trakcie pomiarów, ale średnie stężenia oznaczonych związków były w nim najwyższe. Dodatkowo samochód ten był garażowany i najprawdopodobniej w garażu znajdowały się źródła emisji BTEX (smary, oleje), które przy niewłaściwej wentylacji mogły migrować do wnętrza samochodu.

3.4. Podsumowanie

W niniejszych badaniach skupiono się na określeniu poziomu stężenia benzenu, toluenu, etylobenzenu, m,p-ksylenu i o-ksylenu wewnątrz używanych pojazdów. Samochody różniły się od siebie rokiem produkcji, pojemnością silnika oraz intensywnością eksploatacji. Stwierdzono, że uzyskane średnie stężenia BTEX nie odbiegają znacząco od wartości zarejestrowanych w trakcie prowadzenia podobnych

badania, a wręcz są niższe. Należy jednak pamiętać, że podczas prowadzenia badań w marcu i kwietniu 2021 roku w Polsce i na świecie występowała nietypowa sytuacja spowodowana epidemią COVID-19. Wprowadzone przez władze państwa obostrzenia mocno ograniczyły intensywność ruchu drogowego i wykorzystania samochodu jako środka transportu, w związku z czym uzyskane wyniki mogą odbiegać od tych, które zostałyby otrzymane w okresie normalnej eksploatacji pojazdów.

Bibliografia

1. Kumar A., Singh B.P., Punia M., Singh D., Kumar K., Jain V.K.: Determination of volatile organic compounds and associated health risk assessment in residential homes and hostels within an academic institute, New Delhi, *Indoor Air*, 24, 2014, p. 474-483.
2. Yoshida T., Matsunaga I.: A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in the cabin of a new car for private use. *Environment International*, 32, 2006, p. 58-79.
3. WHO Guidelines for Indoor Quality: Selected Pollutants. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen. 2010. Available online: http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf
4. Delgado-Saborit J.M., Aquilina N.J., Meddings C., Baker S., Harrison R.M.: Relationship of personal exposure to volatile organic compounds to home, work and fixed site outdoor concentrations. *Science of the Total Environment*, 409, 2011, p. 478-488.
5. Danielak M.: Alternatywne systemy chłodzenia i klimatyzacji – przewodnik, wyd. II, Grupa Medium, Warszawa 2017.
6. Noordin N.H., Razak A.A., Kushairi S., Mohamad M.F., Kwong Q.J., Salim S.A.Z.S.: Preliminary analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene (BTEX) and formaldehyde inside vehicle cabin. *Journal of Mechanical Engineering*, 5, 2018, p. 80-99.
7. Brodzik K., Faber J., Gołda-Kopek A., Łomankiewicz D., Nowak J., Świątek A.: Wpływ temperatury na emisję lotnych związków organicznych z elementów wyposażenia kabiny samochodu osobowego. *Technika Transportu Szynowego*, 12, 2015, s. 189-194.
8. Guide on Indoor Air Quality Certification Scheme, The Government of the Hong Kong Special Administrative Region, Hong Kong 2003.

9. Yang S., Yang X., Licina D.: Emissions of volatile organic compounds from interior materials of vehicles, *Building and Environment*, 170, 2020, No. 106599.
10. Kozielska B., Kaleta D.: Assessment of indoor benzene and its alkyl derivatives concentrations in offices belonging to University of Technology (Poland). *Atmosphere*, 12, 2021, No. 51.
11. Brodzik K., Faber J., Łomankiewicz D., Gołda-Kopek A.: In-vehicle VOCs composition of unconditioned, newly produced cars. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 2014, p. 1052-1061.
12. Jo W.-K., Park K.-H.: Concentrations of volatile organic compounds in automobiles' cabins while commuting along a Korean urban area, *Environment International*, 24, 1998, p. 259-265.
13. Faber J., Brodzik K., Gołda-Kopek A., Łomankiewicz D.: Benzene, toluene and xylenes levels in new and used vehicles of the same model. *Journal of Environmental Sciences*, 25, 2013, p. 2324-2330.
14. Kozielska B., Brągoszewska E., Kaleta D.: Investigation of indoor air quality in offices and residential homes in an urban area of Poland. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 13, 2020, p. 131-141.
15. Kozielska B., Mainka A., Żak M., Kaleta D., Mucha W.: Indoor air quality in residential buildings in Upper Silesia, Poland. *Building and Environment*, 177, 2020, No. 106914.

4. WPLYW JAKOŚCI POWIETRZA NA SEN UŻYTKOWNIKÓW

4.1. Wprowadzenie

Sen to jeden z najważniejszych aspektów w życiu, który zasadniczo wpływa na stan człowieka w każdym wieku. Jest to proces regeneracji całego organizmu. Niestety ludzie nie przywiązują do niego znaczącej wagi. Niedobór oraz zła higiena snu mogą doprowadzić do skutków w postaci zmęczenia, braku produktywności, złego samopoczucia. Dodatkowo, śpiąc nieefektywnie, zwiększamy możliwość wystąpienia chorób serca, układu pokarmowego, a także zaburzeń psychicznych [1]. Ważnymi czynnikami, które mogą wpływać na strukturę snu, są parametry środowiska wewnętrznego. Łatwiej zasypia się przy odpowiednich warunkach cieplnych, jakości powietrza wewnętrznego (ang. *Indoor Air Quality* – IAQ), akustycznych i wizualnych. Większość badań analizujących jakość snu w zależności od IAQ opiera się na poziomach stężeń dwutlenku węgla (CO₂), ponieważ człowiek jest jego głównym źródłem. W mniejszym stopniu zwraca się uwagę na inne zanieczyszczenia, np. dwutlenek azotu (NO₂), lotne związki organiczne (LZO) oraz pył zawieszony (PM), emitowane podczas użytkowania pomieszczeń. Warto podkreślić, że osoby mieszkające na obszarach o wysokim poziomie zanieczyszczeń na zewnątrz są o 60% bardziej narażone na zły sen niż mieszkańcy regionów o mniejszym zanieczyszczeniu [2].

Ponieważ zanieczyszczenia zarówno wewnętrzne, jak i zewnętrzne mogą istotnie wpływać na jakość środowiska wewnętrznego (ang. *Indoor Environment Quality* – IEQ), więc zasadne jest podejmowanie badań uwzględniających wpływ parametrów środowiskowych na sen użytkowników w różnym wieku, szczególnie w regionach o niskiej jakości powietrza atmosferycznego. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu poziomów stężeń zanieczyszczeń oraz warunków wewnętrznych na samopoczucie i jakość snu użytkowników budynków wielorodzinnych i jednorodzinnych poddanych procesowi termomodernizacji. Analizę oparto na pomiarach stężeń CO₂, NO₂, LZO, PM, temperatury i wilgotności powietrza, ankietach uwzględniających subiektywne odczucia względem warunków panujących w sypialni

oraz opaskach, które monitorowały czas trwania poszczególnych faz snu, a także prezentowały ogólną jakość snu użytkowników.

4.1.1. Sen

Encyklopedyczne definicje określają sen jako stan okresowego wypoczynku umysłowego i fizycznego, przeciwny do stanu czuwania, charakteryzujący się zmniejszoną wrażliwością na bodźce, obniżoną przemianą materii, spowolnieniem czynności serca, czasowym zanikiem świadomości oraz utratą kontaktu z otoczeniem [3]. Badania naukowe jasno dowodzą, że sen jest niezbędny w każdym wieku. Według wytycznych Narodowej Fundacji ds. Snu (ang. *National Sleep Foundation* – NSF) zdrowi dorośli powinni spać od 7 do 9 godzin na dobę [4].

Sen jest stanem niejednorodnym. Można go podzielić na 2 główne fazy: NREM (ang. *non-rapid eye movement*) oraz REM (ang. *rapid eye movement*). Pierwszą z nich dzieli się na 4 stadia, mianowicie sen płytki (stadia 1 i 2) oraz sen głęboki (stadia 3 i 4, określane również jako sen delta). Człowiek w trakcie nocy przechodzi od 4 do 6 cykli snu, gdzie jeden cykl składa się z 4 etapów i trwa około 90 minut [5].

4.1.2. Dwutlenek węgla (CO₂)

Według normy PN-EN 16798-1:2019 jakość powietrza w sypialni można podzielić na 4 kategorie, kierując się różnicą pomiędzy stężeniem dwutlenku węgla w pomieszczeniu i na zewnątrz [6]:

- kategoria I – wysoka jakość ($\Delta\text{CO}_2 < 380$ ppm),
- kategoria II – średnia jakość ($\Delta\text{CO}_2: 380\text{--}550$ ppm),
- kategoria III – umiarkowana jakość ($\Delta\text{CO}_2: 550\text{--}950$ ppm),
- kategoria IV – niska jakość ($\Delta\text{CO}_2 > 950$ ppm).

Dwutlenek węgla nie wpływa negatywnie na organizm do momentu, gdy jego stężenie jest w dopuszczalnych granicach. Gdy zostaną one przekroczone w pomieszczeniu zamkniętym, CO₂ zastępuje tlen, którego organizm potrzebuje do oddychania. Według WHO oraz ASHRAE (Amerykańskie Stowarzyszenie Inżynierów Ogrzewnictwa, Chłodnictwa i Klimatyzacji, ang. *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*) zalecane stężenie dwutlenku węgla w pomieszczeniach wynosi 1000 ppm i jest to tzw. minimum higieniczne. Według ASHRAE ilość powietrza, jaka jest niezbędna do utrzymania wartości 1000 ppm CO₂

w pomieszczeniu, w którym przebywają osoby niepalące, wynosi 25 m³/h na osobę [7]. Przy stężeniach powyżej 2000 ppm zauważa się spadek koncentracji, pogorszenie samopoczucia, bóle głowy i zmęczenie. Bardzo ważne jest zachowanie optymalnej wartości stężenia CO₂ w nocy podczas snu, gdyż ma on wpływ na rytm snu i zdolności poznawcze. Badanie przeprowadzone przez grupę Strøm-Tejsena i in. udowodniło, że poziom CO₂ ma znaczący wpływ na sen oraz na funkcjonowanie organizmu w następnym dniu. Grupa osób śpiąca przy otwartym oknie z dopływem świeżego powietrza miała lepszy sen oraz lepsze wyniki w testach poznawczych niż grupa śpiąca w zamkniętych sypialniach, gdzie stężenie CO₂ było wyższe [8]. Świadczy to o istotnej roli wywietrzenia pokoju przed pójściem spać oraz jego wpływie na wydajność w ciągu następnego dnia.

4.1.3. Dwutlenek azotu (NO₂)

Tlenki azotu (NO, NO₂, N₂O) są grupą zanieczyszczeń, które mogą występować w pomieszczeniu. Najbardziej toksyczny jest dwutlenek azotu, ponieważ już w niskich stężeniach rzędu 20 µg/m³ może wywoływać skutki zdrowotne [9]. NO₂ to gaz brunatny o charakterystycznym ostrym zapachu. Jest niepalny oraz bardzo aktywny biologicznie. W pomieszczeniach mieszkalnych największym źródłem emisji NO₂ jest kuchenka gazowa, wydzielająca cząstki dwutlenku azotu. Badania przeprowadzone na zwierzętach i ludziach pokazały, że najniższe stężenie dla krótkotrwałej ekspozycji, przy którym zauważalne już są objawy działania NO₂, to stężenie równe 940 µg/m³, co odpowiada 0,5 ppm. Zaleca się, aby stężenia jednogodzinowe nie przekraczały zakresu 190-320 µg/m³ częściej niż 1 raz w miesiącu. W porównaniu z powietrzem atmosferycznym stężenia dwutlenku azotu w pomieszczeniach mieszkalnych nie są normowane. W celu określenia stężenia NO₂ w mieszkaniu można się posłużyć zaleceniami Lamberta i współautorów [10]. Proponują oni następujące poziomy stężeń: NO₂ <25 ppb (niskie), 25-50 ppb (średnie) oraz >50 ppb (wysokie).

4.1.4. Lotne związki organiczne (LZO)

Lotnych związków organicznych, które mogą występować w sypialni, jest bardzo wiele, ale do najbardziej rozpowszechnionych zaliczyć można:

- benzen i toluen – składniki rozpuszczalników i farb,

- formaldehyd – składnik materiałów budowlanych (farby, panele podłogowe) oraz wyposażenia (meble z płyt wiórowych, pilśniowych), substancja znajdująca się w dymie papierosowym,
- ksyleny – składniki lakierów do mebli i podłóg,
- limonen – środek zapachowy w środkach czyszczących, odświeżaczach powietrza, kosmetykach, perfumach, składnik farb,
- pinen – składnik perfum oraz środków do mycia podłóg.

Badania przeprowadzone na całym świecie pokazują, że w mieszkaniach z nieskutecznie działającą wentylacją stężenia zanieczyszczeń, w tym LZO, znacznie przekraczają zalecenia WHO. Według tych zaleceń całkowite stężenie TVOC (ang. *Total Volatile Organic Compounds*) powinno wynosić 0,2-0,3 mg/m³ i jest to higieniczna, pożądana wartość docelowa. Stężenie LZO poniżej 100 µg/m³ jest nieszkodliwe dla zdrowia, od 200 do 300 µg/m³ może zacząć wpływać negatywnie na zdrowie, natomiast stężenia od 300 do 5000 µg/m³ są bardzo szkodliwe i charakteryzują się nieprzyjemnym zapachem [11]. Podczas snu ludzie prawdopodobnie narażeni są na wdychanie wyższych stężeń lotnych związków organicznych. Jest to związane z niższą wydajnością wentylacji w sypialni, zazwyczaj na noc drzwi do niej są zamykane, co zmniejsza możliwości przepływu powietrza do kratki wentylacyjnej oraz mieszania się z powietrzem z innych pomieszczeń. Śpiąc, mamy bliski kontakt z materacem oraz pościelą, które także są źródłem emisji LZO. Oz i współpracownicy wykonali badanie [12], mające na celu sprawdzenie, jaki poziom LZO emituje kilka rodzajów materacy. Przeanalizowali również wpływ temperatury oraz wilgotności na emisję LZO. Stwierdzono, że wszystkie z ośmiu testowanych materacy dla niemowląt, dzieci i nastolatków uwalniały podobne ilości LZO, a ich emisja rosła wraz ze wzrostem temperatury. Stężenia tych związków były niższe od poziomów referencyjnych ryzyka kancerogenezy. Jednocześnie podkreśla się konieczność wykonywania dalszych badań nad możliwymi skutkami zdrowotnymi przewlekłego narażenia na stężenia LZO na niskich poziomach [12].

4.1.5. Pył zawieszony (PM)

Pyły zawieszone (PM), inaczej aerozole atmosferyczne, są substancjami różnego pochodzenia. Należą do nich siarczany, amoniak, tlenki glinu, żelaza, węgla oraz sole. Pyły zawieszone mają zdolność przenoszenia się na duże odległości, przez co wpływają na poziom zanieczyszczeń w obszarach znacznie oddalonych od źródła emisji. Pył

zawieszony klasyfikuje się pod względem wielkości, między innymi wyróżniamy pył PM10, PM2.5 oraz PM1 o średnicach cząstek odpowiednio poniżej 10 μm , 2,5 μm i 1 μm . Najbardziej niebezpieczne są pyły o małych średnicach, ponieważ mogą z łatwością przenikać od organizmu człowieka i negatywnie wpływać na jego zdrowie. Bezpośrednie źródła emisji pyłów zawieszonych to między innymi prace budowy, pola uprawne, spalanie paliw kopalnych i pożary. Jednak mniejsze cząstki powstają w wyniku reakcji chemicznych substancji takich jak dwutlenek siarki oraz dwutlenek azotu, które są emitowane ze źródeł spalania przemysłowych, indywidualnych oraz komunikacyjnych. Poziom PM w powietrzu zewnętrznym ma wpływ na jego poziom w powietrzu wewnętrznym. Pył zawieszony potrafi przedostać się do wnętrza budynku bez względu na rozmiar frakcji przez okna i drzwi. Z kolei wewnątrz pomieszczeń znajduje się kilka jego źródeł, np. palenie tytoniu, świece, kadzidełka, a także emisja z dywanów, mebli tapicerowanych i ubrań. W Polsce średniodobowe i średnioroczne stężenia dopuszczalne dla PM10 to 50 i 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a dla PM2,5 obowiązuje tylko stężenie średnioroczne, które wynosi 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [13].

4.1.6. Temperatura i wilgotność powietrza

Utrzymanie komfortu cieplnego jest parametrem podstawowym, ponieważ mechanizm snu jest ściśle związany z otaczającą temperaturą. Optymalna wartość ogólna to 20–22°C w zimowej lub przejściowej porze roku, latem zaś nawet przy 25°C warunki w pomieszczeniu mogą być komfortowe. Z kolei dla snu przyjmuje się, że najlepszy przedział temperaturowy to 15–19°C [14]. Gdy w sypialni jest podwyższona temperatura, odczuwalny jest dyskomfort oraz występują problemy z zasypianiem przez pojawienie się pocenia się oraz lekkiego odwodnienia. Wysoka temperatura w nocy zakłóca termoregulację organizmu, powoduje także zmęczenie. Temperatura ciała ma wpływ nie tylko na początek snu, lecz także na jego jakość i długość w późniejszych fazach. Wysoka temperatura powoduje zmniejszenie jakości fazy REM [1].

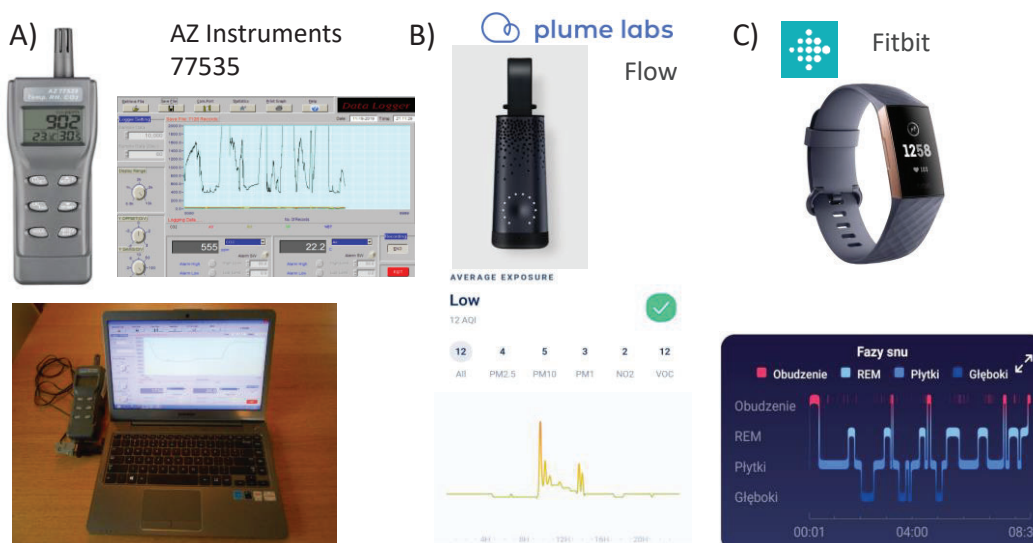
Wilgotność względna wpływa na mikroklimat w pomieszczeniu, a dodatkowo jest powiązana z temperaturą – im wyższa temperatura, tym niższa wilgotność i na odwrót. Komfortowe wartości oscylują od 40% do 60%. Wartość minimalna to 30%, poniżej której nie powinno się schodzić [14]. Wysoka zawartość pary wodnej w powietrzu może zakłócać cykl snu oraz procesy, jakie zachodzą w poszczególnych jego fazach [1]. Tak samo jak wysoka temperatura w nocy, duża wilgotność może powodować nadmierne pocenie się. Jest to uciążliwe w momencie zasypiania oraz w trakcie snu [1]. W celu

zapewnienia odpowiedniej wilgotności można wyposażyć pomieszczenie w urządzenia do kontrolowania, nawilżania lub osuszania powietrza.

4.2. Metodyka i wyniki badań

Pomiary przeprowadzono w sezonie grzewczym 2021/2022 (w miesiącach grudzień-marzec) w budynkach wielorodzinnych i jednorodzinnych poddanych termomodernizacji. W każdym budynku pomiary prowadzono przez okres dwóch tygodni. W pierwszym tygodniu drzwi do sypialni były zamknięte, gdyż zazwyczaj użytkownicy spali przy drzwiach zamkniętych, a w drugim tygodniu, otwarte. Interwencja miała na celu sprawdzenie zmiany poziomów stężeń zanieczyszczeń na skutek poprawy wymiany powietrza z pozostałą częścią mieszkania. Pomiary wykonano także dla powietrza zewnętrznego, aby określić zależność między stężeniem zanieczyszczeń wewnątrz i na zewnątrz badanego pomieszczenia. Osoby uczestniczące w badaniu podzielono na dwie grupy wiekowe: 20-30 lat oraz 40-60 lat. Uczestnicy badania rano, po przebudzeniu, oraz wieczorem, przed pójściem spać, wypełniali ankiety dotyczące warunków panujących w sypialni (jakość powietrza, hałas, oświetlenie itp.) i samopoczucia, diety oraz aktywności w trakcie dnia. Osoby biorące udział w badaniu mieszkały w budynkach wielorodzinnych oraz jednorodzinnych. Po zakończeniu pomiarów przeprowadzono analizę ankiet, wyników pomiarów z czujników oraz danych zebranych z zegarków w celu wskazania, czy i w jakim stopniu jakość powietrza w badanych sypialniach miała wpływ na jakość snu osób badanych.

Do pomiaru stężeń dwutlenku węgla oraz temperatury i wilgotności względnej powietrza wykorzystano miernik AZ 77535 firmy AZ Instruments (rys. 4.1A). Urządzenie ma sensor NDIR (czujnik absorbujący promieniowanie podczerwone) pozwalający na dokładny pomiar stężenia CO₂. Zakres pomiarowy to 0–5000 ppm w przedziale podstawowym oraz 5001–9999 ppm w przedziale rozszerzonym. Dokładność pomiaru dla zakresu podstawowego wynosi 30 ppm ±5%. Istnieje możliwość ustawienia progu alarmowego stężenia CO₂, aby kontrolować przekroczenie ustalonej wartości. Miernik ma również pojemnościowy sensor Rotronic, który umożliwia pomiar wilgotności względnej. Zakres pomiarowy to 0,1-99,9% RH, dokładność pomiaru wynosi zaś ±3% dla 10-90% RH przy 25°C oraz ±5% dla innych przedziałów. Temperatura mierzona jest w zakresie od -10°C do +60°C z dokładnością ±0,6°C [15]. Wyniki zapisywano dzięki połączeniu urządzenia z laptopem mającym program HandHeld Meter's Data Logger (wersja 2.0).



Rys. 4.1. Sprzęt pomiarowy: CO₂ (A), miernik Flow do pomiarów stężeń NO₂, LZO i PM (B), opaska monitorująca jakość snu Fitbit (C)

Fig. 4.1. Measuring equipment: CO₂ (A), Flow for NO₂, VOC and PM measurements (B), Fitbit sleep tracker band (C)

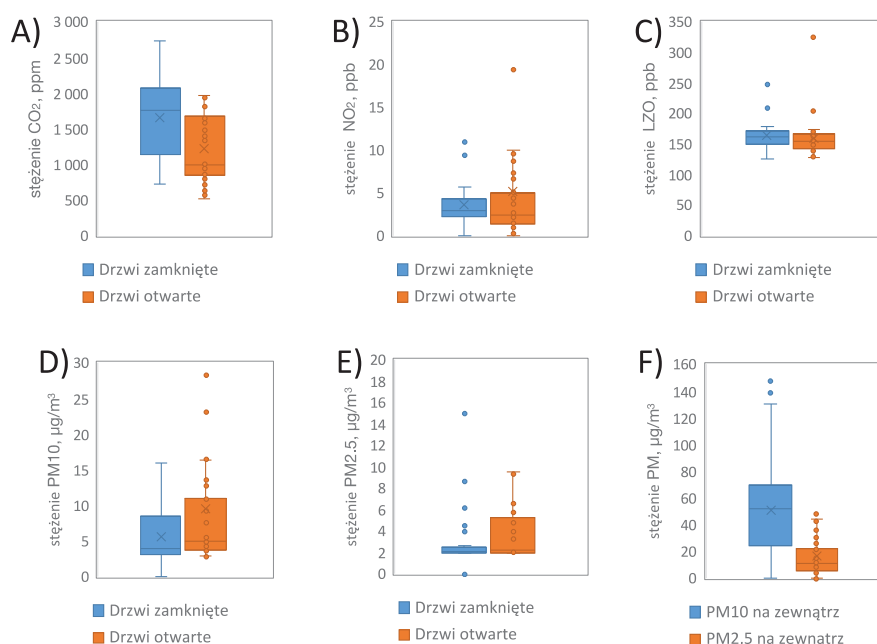
Pomiary stężeń NO₂, LZO, PM10, PM2,5 i PM1 wykonano za pomocą urządzenia Flow 2 firmy PlumeLabs (rys. 4.1B). Urządzenie ma licznik laserowy rozpraszający światło, który mierzy stężenie cząstek stałych, oraz czujnik tlenku metalu, który mierzy stężenie gazów. Współpraca z aplikacją na telefonie umożliwiła rejestrowanie wyników w postaci wykresów i przesyłanie szczegółowych danych. Stężenia NO₂ oraz LZO uzyskiwano w ppb, a stężenia PM10, PM2,5 i PM1 w $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sygnalizacja świetlna w aplikacji oraz wartość AQI (ang. *Air Quality Index*) informowały o dobrej lub złej jakości powietrza [16].

Pomiar parametrów snu umożliwiły zegarki firmy Fitbit (rys. 4.1C), które badani zakładali przed położeniem się do łóżka. Zegarek jest wyposażony w specjalny czujnik, który śledzi ruch oraz tętno użytkowników w trakcie snu. Zakres pracy temperaturowej to od -10°C do +40°C. Urządzenie kooperowało z aplikacją na smartfonie, dzięki czemu uzyskano dane o długości wypoczynku oraz dane godzinowe i procentowe o czasie trwania poszczególnych faz snu (obudzenia, REM, sen płytki oraz głęboki). Na tej podstawie uzyskiwano ogólną ocenę snu [17].

4.2.1. Drzwi sypialni zamknięte lub otwarte

Na rys. 4.2 przedstawiono poziomy stężeń zanieczyszczeń CO₂, NO₂, LZO oraz frakcji pyłu PM10 i PM2,5. Jedynie w przypadku stężeń CO₂ nastąpił istotny spadek ich

poziomu, gdy drzwi do sypialni zostały otwarte (rys. 4.2A). W przypadku lotnych związków organicznych (rys. 4.2C) nie stwierdzono istotnego wpływu otwarcia drzwi do sypialni na noc, natomiast jeśli chodzi o NO_2 (rys. 4.2B) oraz stężenia pyłu (rys. 4.2D, E), otwarcie drzwi sypialni zaowocowało podwyższeniem poziomów stężeniu tych zanieczyszczeń, jednakże zmiana nie była statystycznie istotna. Wzrost stężeń NO_2 oraz PM wewnątrz mógł być spowodowany zarówno źródłami wewnętrznymi, jak i infiltracją z zewnątrz, gdyż stężenia PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ na zewnątrz budynków kilkakrotnie przekraczały wartości dopuszczalne (rys. 4.2F).



Rys. 4.2. Poziomy stężenie CO_2 (A), NO_2 (B), LZO (C), PM_{10} (D), $\text{PM}_{2,5}$ (E) w sypialniach budynków wielorodzinnych i jednorodzinnych oraz stężenia PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ na zewnątrz badanych budynków (F)

Fig. 4.2. Concentration levels of CO_2 (A), NO_2 (B), VOCs (C), PM_{10} (D), $\text{PM}_{2,5}$ (E) in the bedrooms of multifamily and single-family buildings, and PM_{10} and $\text{PM}_{2,5}$ concentrations outside the studied buildings (F)

4.2.2. Porównanie jakości snu użytkowników w zależności od grupy wiekowej

W tygodniu z drzwiami zamkniętymi pod względem warunków panujących w sypialni wykazano istotne różnice dla temperatury, wilgotności względnej oraz stężenia CO_2 . Młodszy użytkownicy spali w sypialniach, gdzie występowały wyższe temperatury (wykraczające ponad zakres 15–19°C) oraz niższe wartości wilgotności względnej. Pod względem stężeń CO_2 w sypialniach osób starszych panowała gorsza jakość powietrza. Zauważono również, że średnie stężenia NO_2 oraz PM były wyższe

w pomieszczeniach młodszych użytkowników, ale w przypadku obu grup wiekowych zauważono wysokie wartości maksymalne dla stężeń PM. Stężenia LZO oscylowały na podobnym poziomie.

Analizując obiektywną ocenę snu, stwierdzono istotne różnice dla 3 faz snu: liczba obudzeń wśród młodych osób była większa, faza snu płytkiego była wyższa dla osób starszych, faza snu głębokiego była zaś wyższa dla młodszej grupy wiekowej. W kwestii subiektywnej oceny snu nie stwierdzono istotnych różnic. Wszyscy użytkownicy ocenili komfort termiczny, hałas oraz wyspanie podobnie: warunki cieplne były neutralne, hałas nie przeszkadzał, badani w ciągu dnia byli zaś trochę śpiący. Osoby młodsze oceniły jakość powietrza jako neutralną, natomiast osoby starsze między neutralnie a trochę sucho, jednak nie jest to różnica istotna statystycznie.

Stwierdzono również, że młodsza grupa wiekowa zachowywała lepszą higienę snu – starsze osoby zaniedbały aktywność fizyczną oraz praktykowały regularne drzemki. Pod względem powiązań danych parametrów w sypialniach osób młodszych stwierdzono więcej korelacji środowiskowych niż w pomieszczeniach, gdzie spały osoby starsze. W pokojach młodszej grupy wiekowej stwierdzono dodatnie korelacje stężenia dwutlenku węgla ze stężeniami LZO i NO_2 , dodatnią korelację dla temperatury i stężenia PM_{10} oraz dodatnią korelację pomiędzy stężeniami NO_2 i LZO. W sypialniach osób starszych zauważono dodatnią korelację stężeń LZO i PM_{10} . W sypialniach obu grup wiekowych stwierdzono również dodatnią korelację między stężeniem CO_2 i wilgotnością względną.

Analizując wpływ parametrów środowiskowych na fazy snu, stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy fazą REM a wilgotnością względną dla osób młodszych. Dla obu grup wiekowych zauważono wpływ stężeń PM na subiektywną ocenę jakości powietrza – użytkownicy oceniali warunki jako bardziej nieświeże, gdy stężenia PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ były wyższe.

Podsumowując, w pierwszym tygodniu pomiarów, kiedy drzwi sypialni były zamknięte, starsi użytkownicy spali w lepszych warunkach środowiskowych niż młodszy. Mimo to młodsza grupa wiekowa regenerowała się bardziej efektywnie – udział fazy snu płytkiego był niższy, sen głęboki stanowił zaś większą część snu. Można stwierdzić tu wpływ fizjologii człowieka. Na subiektywną ocenę obu grup wiekowych wpływały najbardziej stężenia PM. Można zauważyć, że w sypialniach osób zarówno młodszych, jak i starszych wystąpiły dodatnie korelacje parametrów środowiskowych ze stężeniem PM, zatem użytkownicy mogli odczuwać obniżoną jakość powietrza.

W tygodniu z drzwiami otwartymi zauważono istotną poprawę ze względu na stężenia CO_2 dla obu grup wiekowych, a młodszy użytkownicy ponownie spali

w lepszych warunkach. Stwierdzono również istotną różnicę ze względu na stężenia PM_{2,5} – w pomieszczeniach młodszej grupy wiekowej występowały istotnie wyższe wartości. W porównaniu z drzwiami zamkniętymi w sypialniach osób młodszych zauważono wyższe wartości średnich stężeń PM oraz wyższe wartości maksymalne dla stężeń NO₂ i LZO. Z kolei w pokojach osób starszych otwarcie drzwi spowodowało wyższą temperaturę (powyżej komfortu), wyższe wartości stężenia PM₁₀ oraz obniżenie stężenia LZO.

Pierwsza grupa wiekowa (młodsza) spała powtórnie w gorszych warunkach środowiskowych, zaobserwowano wyższe stężenia pozostałych zanieczyszczeń oprócz CO₂. Wobec obiektywnej oceny snu stwierdzono istotną różnicę między ocenami snu (osoby starsze uzyskały niższe wartości, ale dla obu grup wiekowych zauważamy większą liczbę obudzeń, niższy udział snu płytkiego oraz wyższy udział snu głębokiego). Istotne różnice pomiędzy grupami wiekowymi stwierdzono dla fazy snu REM (dla młodszych użytkowników wyższy udział) oraz dla fazy snu płytkiego (wyższy udział dla starszej grupy wiekowej). Ponownie młodszy użytkownicy uzyskali lepsze wyniki ze względu na udział fazy snu głębokiego.

Ze względu na ocenę subiektywną zauważono znaczące obniżenie ocen komfortu cieplnego u osób starszych – oceniali warunki jako chłodniejsze. Z kolei młodsza grupa wiekowa oceniała warunki pomiędzy parametrami: neutralnie a trochę ciepło. Ocena jakości powietrza i wyspania polepszyła się u wszystkich użytkowników, w pomieszczeniach ponownie zaś panowała cisza. Po raz kolejny starsza grupa wiekowa zachowała gorszą higienę snu – osoby zaniedbały aktywność fizyczną i praktykowały regularne drzemki.

Analiza korelacji wykazała dodatnie powiązania stężenia CO₂ z wilgotnością względną i stężeniem LZO dla sypialni wszystkich użytkowników. Dla obu grup stwierdzono również korelację między stężeniami NO₂ i LZO, ale w przypadku pomieszczeń młodszych użytkowników była to korelacja ujemna. W sypialniach grupy starszej zauważono dodatkowo powiązania wilgotności względnej ze stężeniami LZO i PM₁₀. Wyższe stężenie PM wpływało na większą liczbę obudzeń osób zarówno młodszych, jak i starszych. Młodszy użytkownicy oceniali również warunki jakości powietrza tym gorzej, im wyższa była wilgotność względna. Z kolei starsze osoby oceniały jakość powietrza tym bardziej nieświeżo, im wyższe było stężenie LZO.

W drugim tygodniu badań zauważamy istotny wpływ poprawy wydajności wentylacji na zmniejszenie stężenia CO₂, ale także napływ zanieczyszczeń do sypialni przez otwarcie drzwi (zauważono wyższe stężenia PM w porównaniu z drzwiami zamkniętymi). W przypadku sypialni osób starszych stężenie zarówno NO₂, jak i LZO

było niższe niż przy drzwiach zamkniętych. Osoby młodsze spały w gorszych warunkach środowiskowych, ale regenerowały się bardziej efektywnie. Pomimo wzrostu udziału snu głębokiego u osób starszych ich ocena snu istotnie zmalała. Może to wynikać z większej podatności na bodźce zewnętrzne – np. uczucie chłodniejszego powietrza przy otwartych drzwiach. W drugim tygodniu badań wyższe wartości stężeń PM wpłynęły na większą liczbę obudzeń wszystkich użytkowników. W pomieszczeniach, w których spały osoby starsze, zauważono istotny wpływ stężenia LZO na gorsze subiektywne oceny jakości powietrza.

Porównując jakość snu użytkowników w zależności dla grup wiekowej, stwierdzono:

- istotne korelacje pomiędzy stężeniem CO₂ a wilgotnością względną, stężeniem CO₂ i LZO, a także pomiędzy stężeniami LZO i NO₂;
- znaczący wpływ wysokiego stężenia PM zarówno na obiektywne, jak i subiektywne oceny snu. Podwyższone stężenia powodowały obniżoną ocenę dotyczącą jakości powietrza oraz wyższą liczbę obudzeń wśród obu grup wiekowych;
- wpływ stężenia zewnętrznego na stężenia wewnętrzne – wyższe stężenie CO₂ na zewnątrz wpływa na podwyższenie stężeń CO₂ i LZO wewnątrz pomieszczenia, wyższe stężenie LZO na zewnątrz jest zaś powiązane z wyższym stężeniem CO₂ wewnątrz;
- przy drzwiach zamkniętych stężenia CO₂ są istotnie wyższe niż przy drzwiach otwartych – interwencja w postaci otwarcia drzwi powoduje poprawę wydajności wentylacji. Potwierdzają to również wyższe subiektywne oceny uczestników badań;
- potwierdzono wpływ fizjologii człowieka na zaburzenia rytmu snu. Osoby młodsze regenerowały się w ciągu całych badań bardziej efektywnie oraz uzyskiwały lepsze oceny snu z zegarków monitorujących jakość snu;
- potwierdzono większą podatność osób starszych na bodźce zewnętrzne – przy otwarciu drzwi zauważono gorsze oceny dotyczące komfortu termicznego oraz gorsze oceny snu z zegarka.

4.2.3. Porównanie jakości snu użytkowników w zależności od typu budynku

Tę samą grupę osób przeanalizowano w zależności od typu budynku, w którym mieszkały. Ich jakość snu została określona zarówno na podstawie ocen uzyskanych z zegarków Fitbit, jak i odpowiedzi udzielonych w ankietach. Stwierdzono istotne statystycznie różnice ($p < 0,05$) między ocenami jakości snu osób śpiących w budynkach

wielorodzinnych i jednorodzinnych. Średnia ocena snu dla użytkowników budynków jednorodzinnych to 92 ± 11 , co świadczy o bardzo dobrej jakości snu tych osób. W budynkach wielorodzinnych średnia ocena wyniosła 81 ± 7 . W budynkach tych użytkownikom częściej przeszkadzał hałas dochodzący ze środowiska zewnętrznego, różnica ta jest statystycznie istotna ($p < 0,05$). Hałas i gorsza jakość powietrza wewnętrznego w budynkach wielorodzinnych mogły przyczynić się do złej jakości snu badanych osób. Warto zwrócić uwagę na fakt, że użytkownicy budynków wielorodzinnych rzadziej odczuwali senność w ciągu dnia niż użytkownicy budynków jednorodzinnych. Na podstawie informacji z ankiet wiadomo, że użytkownicy budynków wielorodzinnych w ciągu dnia czuli się bardziej wyspani niż osoby z budynków jednorodzinnych. Przed snem jednak obie grupy czuły się senne.

W przypadku dwutlenku węgla widać znaczne różnice pomiędzy stężeniami w budynkach. W budownictwie wielorodzinnym tylko w okresie, kiedy drzwi do sypialni były otwierane na noc, można było zauważyć spadek stężeń poniżej minimalnej wartości higienicznej 1000 ppm. W pozostałym czasie wartość ta była przekroczona. Jeśli chodzi o pozostałe zanieczyszczenia (tj. NO_2 , LZO, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ oraz PM_1), budownictwo wielorodzinne również charakteryzowało się wyższymi stężeniami niż budownictwo jednorodzinne. W przypadku frakcji pyłu (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ oraz PM_1) w okresach z drzwiami otwartymi na noc stwierdzono wzrost stężeń zarówno w budynkach wielorodzinnych, jak i jednorodzinnych. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest prawdopodobne wystąpienie źródeł wewnętrznych pyłów zawieszonych, a także infiltracja z zewnątrz. Niestety nie można jednoznacznie określić, czy większy wpływ na to miały stężenia tych zanieczyszczeń z powietrza zewnętrznego, czyli infiltracja, czy emisja ze źródeł wewnętrznych. Zapewne oba te czynniki przyczyniły się do występujących wyższych stężeń przy drzwiach otwartych. Na podstawie stężeń dwutlenku węgla można uznać, że wentylacja grawitacyjna działała niewystarczająco skutecznie w obu typach budynków. Pomiary zostały wykonane w okresie grzewczym, kiedy temperatury na zewnątrz były niższe od temperatur wewnętrznych, co powinno gwarantować skuteczną pracę wentylacji. Jednakże w obu typach budynków przekroczona była wartość minimum higienicznego (1000 ppm CO_2). Zarówno w budynkach wielorodzinnych, jak i jednorodzinnych zauważalny był spadek CO_2 w nocy, gdy drzwi pozostawały otwarte. Otwarte drzwi zapewniały lepszą wymianę powietrza z pozostałą częścią budynków oraz możliwość usunięcia zanieczyszczonego powietrza przez kratki wentylacyjne. Kategorie jakości powietrza wewnętrznego wskazują na lepszą jakość powietrza w budynkach jednorodzinnych, były one na

poziomie II lub III, natomiast w budownictwie wielorodzinnym zawsze panowała najniższa, IV kategoria jakości powietrza wewnętrznego.

Na podstawie ocen subiektywnych, tj. ankiet dotyczących jakości powietrza oraz komfortu cieplnego w nocy i tuż przed snem, widać, że użytkownicy budynków jednorodzinnych rzadziej oceniali powietrze jako nieświeże i rzadziej przeszkadzała im zbyt wysoka temperatura w pomieszczeniach. Z kolei osoby śpiące w budynkach wielorodzinnych w pierwszym tygodniu pomiarów, kiedy drzwi do sypialni były zamykane, pomimo gorszej jakości powietrza (według przeprowadzonych pomiarów) wyżej oceniały swój sen. Może to wskazywać na to, że osoby śpiące na co dzień w budynkach wielorodzinnych są bardziej przyzwyczajone do gorszych warunków środowiskowych, lecz teza ta z pewnością wymaga dalszych badań.

Parametrem, który pozwala na obiektywne porównanie jakości snu, były oceny generowane przez zegarek. Ogólnie lepsza jakość snu wystąpiła u użytkowników budynków jednorodzinnych. Średnie wartości ocen u użytkowników budynków jednorodzinnych wskazują na sen doskonałej jakości, natomiast wartość średniej oceny snu użytkowników budynków wielorodzinnych, wskazuje na sen dobrej jakości.

Warto podkreślić, że doprowadzenie świeżego powietrza obniżyło stężenie CO₂, natomiast spowodowało wzrost innych zanieczyszczeń, tj. NO₂, LZO oraz pyłu. Ciekawe jest, że niektóre osoby lepiej spały w tygodniu z wyższymi stężeniami CO₂, a inne spały gorzej przy wyższych stężeniach pozostałych zanieczyszczeń. Ankiety użytkowników oraz dane z zegarków wskazują na lepszą jakość snu u osób śpiących w budynkach jednorodzinnych. Jednakże w badaniu brały udział osoby w różnym wieku oraz różnej płci, prowadzące odmienny styl życia, i każda z nich może inaczej reagować na warunki powietrza wewnętrznego oraz zmiany, jakie w nim zachodzą.

Przedstawione wyniki pokazują, że wyższe stężenia zanieczyszczeń wystąpiły w budownictwie wielorodzinnym. Jednakże różnice pomiędzy stężeniami w budynkach są statystycznie istotne ($p < 0,05$) jedynie dla LZO, a także parametrów fizycznych powietrza, tj. temperatury i wilgotności.

Podsumowując, można stwierdzić, że wyższa jakość snu w budynkach jednorodzinnych może wynikać z lepszej jakości powietrza. Potwierdza to fakt, że osoby wyżej oceniały jakość snu w tygodniach przy otwartych drzwiach. W budynkach tych jednocześnie wystąpiła niższa temperatura wewnętrzna, która wpływa na lepszą jakość snu. Osobom zamieszkującym w budownictwie wielorodzinnym lepiej spało się przy drzwiach zamkniętych, co może świadczyć o przyzwyczajeniu do wysokich stężeń CO₂.

Najważniejsze wnioski z przeprowadzonej analizy ze względu na typ budynku to:

- wyższe stężenia zanieczyszczeń występowały w budownictwie wielorodzinnym, różnice statystycznie istotne ($p < 0,05$) zaistniały dla LZO, temperatury i wilgotności oraz pod względem kategorii jakości powietrza wewnętrznego, która jest lepsza w budownictwie jednorodzinym,
- poziomy stężenie CO_2 były istotnie niższe ($p < 0,05$) w tygodniach interwencyjnych (z drzwiami otwartymi w porównaniu z tygodniami, kiedy drzwi były zamykane),
- wyższe stężenia pyłu zawieszonego w sypialniach z drzwiami otwartymi mogły być spowodowane infiltracją z zewnątrz lub innych pomieszczeń,
- u użytkowników budynków jednorodzinnych zegarki monitorowały lepszą jakość snu niż u użytkowników budynków wielorodzinnych,
- w budownictwie jednorodzinym wyższa subiektywna ocena jakości snu pokrywa się z lepszą jakością powietrza (niższe stężenie CO_2) w nocy z drzwiami otwartymi do sypialni, natomiast w budynkach wielorodzinnych pomimo niższych stężeń CO_2 użytkownicy nie oceniali wyżej swojego snu.

4.2.4. Porównanie z innymi wynikami badań

Zagadnienie dotyczące wpływu jakości powietrza wewnętrznego w sypialniach na jakość oraz długość snu jest na tyle istotne, że stało się przedmiotem badań wielu naukowców. Wargocki i in. [18] skupili się na badaniu wpływu zachowań związanych z wietrzeniem na poziomy zanieczyszczeń powietrza w duńskich sypialniach podczas snu. Badanie miało cel zbliżony do niniejszej pracy, czyli określenie, jak zmienia się stężenie zanieczyszczeń w sypialni w zależności od intensywności wymiany powietrza (drzwi zamknięte do sypialni oraz interwencja w postaci otwartych drzwi, okien bądź obu jednocześnie). Poziomy stężenie CO_2 wskazują na przekroczenie wartości minimum higienicznego (1000 ppm) w większości badanych sypialni w czasie snu. Średnie stężenie wynosiło 1305 ppm (427–4804 ppm), przy czym wyższe stężenia występowały przy drzwiach zamkniętych [18]. Dodatkowo zauważono, że współczynnik wymiany powietrza był znacznie wyższy w momencie otwierania drzwi lub okien. W moich badaniach średnie stężenie wynosiło odpowiednio 1004 i 1135 ppm dla budynków jedno- i wielorodzinnych (zakresy: 526–2204 ppm, 857–2738 ppm). Stężenia pozostałych mierzonych zanieczyszczeń w Kopenhadze wyniosły dla NO_2 : 3,4 ppb, PM_{10} : 11,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2,5}$: 2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, LZO: 166 ppb, z kolei w moich badaniach wartości te były równe odpowiednio – zakresy w budynkach wielorodzinnych:

0,1–25,4 ppb, 2,9–55,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2–54,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 129,6–325,9 ppb; zakresy dla budynków jednorodzinnych: 0–17,8 ppb, 0–32,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0–31,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0–166,5 ppb.

Jak widać, badania wykonane w Danii przedstawiają zbliżone poziomy stężeń zanieczyszczeń w sypialniach w sezonie grzewczym. Podobieństwo polega na tym, że stężenia CO_2 malały wraz z umożliwieniem wymiany powietrza z pozostałą częścią mieszkania, w związku z tym w obu doświadczeniach pojawia się zależność stężenia i wentylacji. W przypadku NO_2 oraz LZO zauważono wzrost stężeń podczas interwencji i możliwy wpływ źródeł wewnętrznych. Jedyna różnica wystąpiła pomiędzy stężeniami pyłu zawieszonego; badania przeprowadzone w Danii pokazują spadki stężeń przy zamkniętych drzwiach i oknach, natomiast w Polsce stężenia te są wyższe przy drzwiach otwartych. W Polsce stwierdzono wpływ infiltracji z zewnątrz na stężenia PM wewnątrz pomieszczeń, jak również istotną rolę źródeł wewnętrznych.

Inne badania dotyczące jakości powietrza sypialniach osób palących i niepalących wykonane w Portugalii przez Canha i in. [19] wskazują na średnie stężenia CO_2 2029 ± 429 ppm oraz 1123 ± 479 ppm dla grupy palącej i niepalącej. Średnie stężenie LZO wyniosło 1070 ± 140 ppb dla sypialni palaczy i 1010 ± 120 ppb dla osób niepalących. W przypadku pyłu PM_{10} oraz $\text{PM}_{2,5}$ zauważono niższe wartości w sypialniach osób niepalących przy zamkniętych drzwiach: $18,5 \pm 4,7$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz $17,9 \pm 4,5$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (drzwi otwarte: $\text{PM}_{10} = 27,9 \pm 4,6$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2,5} = 26,3 \pm 4,3$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Większość badań dot. wpływu jakości powietrza wewnętrznego na sen opiera się głównie na pomiarach stężeń CO_2 . Wcześniejsze badania wykonane w Danii [8] wskazują na średni poziom stężeń CO_2 2585–660 ppm (wentylacja sypialni przez otwarte okno) oraz 2395–835 ppm (wentylacja przez włączany wentylator w nawiewniku). Badane osoby zauważały lepszą jakość snu oraz lepsze samopoczucie przy niższych stężeniach CO_2 . Takie same zależności zauważyli naukowcy z Szanghaju [20]. Jakość snu ulegała pogorszeniu, kiedy stężenie CO_2 wzrastało oraz wystąpiła dodatnia korelacja między opóźnieniem początku snu a stężeniem CO_2 . Innym badaniem wskazującym na wyższe stężenia przy zamkniętych drzwiach jest badanie wykonane w Holandii [21]. Tam średnie stężenie przy zamkniętych drzwiach wyniosło 1150 ppm, z kolei przy otwartych drzwiach 717 ppm.

Podziękowania

Praca sfinansowana przez Politechnikę Śląską w ramach badań statutowych Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki.

Bibliografia

1. Walker M.: Dlaczego śpimy. Wydawnictwo Marginesy, Warszawa 2019.
2. Poslusny C.: How does indoor air quality impact sleep. Molekule Blog, 2021, dostęp online: <https://molekule.science/how-does-indoor-air-quality-impact-sleep/>
3. Cichoń I., Chadzińska M.: Czy układ odpornościowy reguluje nasz sen? Wszechświat, tom 114, nr 13/2013, s. 44-49.
4. Hirshkowitz M., Whiton K. et al.: National sleep foundation's sleep time duration recommendations: Methodology and results summary. Sleep Health, nr 1, 2015, p. 40-43.
5. Patel A., Reddy V., Araujo J.: Physiology, Sleep Stages. StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), Floryda, USA 2022.
6. PN-EN 16798-1:2019 Charakterystyka energetyczna budynków – Wentylacja budynków.
7. Murkowski A., Skórska E.: Czy zwiększona zawartość dwutlenku węgla w powietrzu ma wpływ na sprawność intelektualną człowieka? KOSMOS, tom 65, nr 4 (313), 2016, s. 631-636.
8. Strøm-Tejsen P., Zukowska D., Wargocki P., Wyon D.P.: The effects of bedroom air quality on sleep and next-day performance. Indoor Air, 26, 2016, p. 679-686.
9. World Health Organization, Health risks of air pollution in Europe – HRAPIE project. World Health Organization 60, 2013.
10. Lambert W.E., Samet J.M., Stidley C.A., Spengler J.D.: Classification of Residential Exposure to Nitrogen Dioxide. Atmospheric Environment, 26A, 1992, p. 2185-2192.
11. Zabiegała B.: Jakość powietrza wewnętrznego – lotne związki organiczne jako wskaźnik jakości powietrza wewnętrznego. Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. T. 2, 2009, s. 303-315.
12. Oz K., Merav B., Sabach S., Dubowski Y.: Volatile Organic Compound Emissions from Polyurethane Mattresses under Variable Environmental Conditions. Environmental Science & Technology, 53, 2019, p. 9171-9180.
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu, Dz.U. 2018 poz.1031.
14. Dolezal B.A., Neufeld E.V., Boland D.M., Martin J.L., Cooper C.B.: Interrelationship between Sleep and Exercise: A Systematic Review. Advances in Preventive Medicine, 2017, 1364387.

15. www.aisko.pl.
16. www.plumelabs.com.
17. www.fitbit.com.
18. Liao C., Fan X., Bivolarova M.P., Mainka A., Sekhar Ch., Laverge J., Lan L., Akimoto M., Wargocki P.: Effects of airing behaviours on bedroom air pollutants during sleep, *Clima 2022*, REHVA 14th HVAC World Congress, Rotterdam, The Netherlands.
19. Canha N., Lage J., Coutinho J.T., Alves C., Almeida S.M.: Comparison of indoor air quality during sleep in smokers and nonsmokers: bedrooms: A preliminary study. *Environmental Pollution*, 249, 2019, p. 248-256.
20. Xu X., Lian Z., Shen J., Cao T., Zhu J., Lin X., QingK., Zhang W., Zhang T.: Experimental study on sleep quality affected by carbon dioxide concentration. *Indoor Air* 31, 2021, p. 440-453.
21. Mishra A.K, van Ruitenbeek A.M., Loomans M.G.L.C., Kort H.S.M.: Window/door opening-mediated bedroom ventilation and its impact on sleep quality of healthy, young adults. *Indoor Air*, 28, 2018, p. 339-351.

5. OCENA JAKOŚCI POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO W SZKOLE PODSTAWOWEJ W OKRESIE OBOSTRZEŃ SANITARNYCH

5.1. Wprowadzenie

Większość budynków szkolnych w Polsce ma wentylację grawitacyjną, która charakteryzuje się bardzo niską skutecznością wymiany powietrza [1, 2]. Słaba wentylacja pomieszczeń negatywnie wpływa na samopoczucie i zdrowie dzieci, jak również na efektywność uczenia się [1, 3–6]. Dodatkowo dzieci oddychają większymi ilościami powietrza w stosunku do masy ciała niż dorośli, a ich tkanki i narządy aktywnie rosną, co skutkuje większą podatnością dzieci na zanieczyszczenia środowiska [7]. Istnieją również szczególne obawy dotyczące dzieci chorych na astmę, których nadreaktywne drogi oddechowe mogą dodatkowo nasilać niekorzystne skutki zdrowotne [8]. Podczas dni szkolnych dzieci spędzają w szkołach nawet jedną trzecią czasu, a ich ekspozycja na zanieczyszczenia powietrza w środowisku szkolnym może stanowić istotny ułamek całkowitego narażenia [9, 10].

Parametrem jakości powietrza wewnętrznego (IAQ – ang. *indoor air quality*), będącym wskaźnikiem zanieczyszczeń pochodzących od ludzi (bioefluentów), jest ditlenek węgla. Von Pettenkofer [11] jako pierwszy zaproponował, by CO₂, główny nieorganiczny bioefluent, był wykorzystywany jako wskaźnik powietrza zanieczyszczonego przez ludzkie bioefluenty, a tym samym jako wskaźnik wydajności wentylacji. Poziom CO₂ wynoszący 1000 ppm powiązано ze stężeniem bioefluentów, który byłby wyczuwalny przez osoby w danym pomieszczeniu [12]. Badania te stały się podstawą współczesnych standardów wentylacji [13, 14]. Norma EN 16798-2 [14] rekomenduje, by wzrost stężenia CO₂ w klasach nad stężenie powietrza zewnętrznego nie przekraczał 567–722 ppm w zależności od klasy czystości materiałów wykończeniowych, które zostały wykorzystane w budynku. Wymagania te dotyczą II kategorii jakości środowiska, która odpowiada typowym poziomom stosowanym podczas projektowania oraz eksploatacji systemów HVAC. Jednakże I kategoria jakości środowiska, zalecana do wykorzystywania w obiektach, w których przebywają osoby

o wyższych wymaganiach, między innymi dzieci, wymaga, by naddatek CO₂ w klasie nad stężenie w powietrzu zewnętrznym nie przekraczał wartości 397–505 ppm.

Prowadzone w szkołach badania pokazują, że rejestrowane wartości stężenia CO₂ często przekraczają nawet kilkukrotnie dopuszczalne normy, co oznacza, że uczniowie oraz nauczyciele oddychają powietrzem o bardzo słabej jakości. Stężenia CO₂ zmierzone w 42 salach lekcyjnych w 8 szkołach z wentylacją naturalną w Andaluzji (Hiszpania) wykazały średnie stężenie na poziomie 1878 ppm oraz powyżej 2000 ppm przy zamkniętych oknach [15]. Inne pomiary przeprowadzono w 10 szkołach w Kopenhadze (Dania), które reprezentowały budynki o różnym wieku, różnej konstrukcji i odmiennych systemach wentylacyjnych [16]. Średnie zarejestrowane stężenie CO₂ wyniosło 1300 ppm (min. 500 ppm, maks. 2600 ppm) powyżej poziomu na zewnątrz. Stężenie CO₂ było wyjątkowo wysokie w dwóch budynkach z wentylacją naturalną. Badania przeprowadzone w Polsce wykazały stężenia CO₂ znacznie przekraczające maksymalne zalecane poziomy i osiągające prawie 3400 ppm ze zwiększeniem zarejestrowanych stężeń po przeprowadzonych procesach termomodernizacyjnych [17]. Wszystko to przekłada się na spadek koncentracji i efektywności uczenia się [18, 19], jak również zwiększone ryzyko występowania alergii i astmy u dzieci oraz częstszą absencją dzieci w szkole [7].

Dochodzą do tego także zanieczyszczenia pyłowe (PM_{2,5} i PM₁₀), których wysokie stężenia rejestrowane są głównie w okresie jesienno-zimowym [20, 21], oraz zanieczyszczenia mikrobiologiczne (wirusy, bakterie, grzyby i pleśnie) [2]. Badania prowadzone w szkole podstawowej w Pradze (Czechy) wykazały, że zmierzone stężenia PM_{2,5} wewnątrz i na zewnątrz przekraczały zalecany przez WHO limit 24-godzinny odpowiednio w 42% i 49% dni pomiarowych [22]. Wyniki wyraźnie pokazują, że narażenie na pył zawieszony w szkole jest wysokie. Podwyższone stężenia PM zimą i ich korelacja z wysokimi stężeniami CO₂ wskazują, że nieodpowiednia wentylacja odgrywa główną rolę w powstawaniu złej jakości powietrza w pomieszczeniach szkolnych [22, 23]. Narażenie człowieka na PM wiąże się z wieloma niekorzystnymi skutkami zdrowotnymi, takimi jak zwiększona liczba hospitalizacji czy częstość występowania chorób sercowo-naczyniowych, astmy, przewlekłej obturacyjnej choroby płuc i zapalenia płuc [19, 20].

Nieodpowiednio zaprojektowane i niewłaściwie funkcjonujące systemy wentylacyjne w budynkach edukacyjnych mogą być dodatkowo czynnikiem ryzyka związanym z występowaniem bioaerozoli. Głównym źródłem tych zanieczyszczeń w pomieszczeniach obiektów edukacyjnych są uczniowie i nauczyciele, a także powietrze dostarczane przez nieodpowiednio czyszczone kanały wentylacyjne [2].

Termin „bioaerazol” definiuje się jako układ dwufazowy, składający się z mieszaniny zarówno żywych, jak i martwych komórek mikroorganizmów (bakterii i grzybów), ich fragmentów oraz związków przez nie wytwarzanych (endotoksyn, mykotoksyn itd.) zawieszonych w powietrzu. Cząstki aerozoli biologicznych mogą być różnej wielkości. Średnica komórek bakteryjnych wynosi od 1 do 2 μm , z kolei średnica grzybów mikroskopijnych (w zależności od gatunku) od 2 do 8 μm [24, 25].

Większość cząstek biologicznych nie stanowi zagrożenia zdrowotnego. Jednak część z nich może wykazywać właściwości chorobotwórcze, alergizujące lub toksyczne [26]. Obecne w powietrzu bioaerozole mogą wywoływać wiele różnych chorób, przykładem może być zapalenie płuc czy gruźlica, wywoływane przez bakterie wnikające do układu oddechowego. Bakterie i mikrogrzyby mogą być przyczyną astmy, kataru siennego, zapalenia oskrzeli, zapalenia zatok i spojówek [27].

Nowe zagrożenie, tj. ryzyko zarażenia SARS-COV2, bezdyskusyjnie pokazało, jak istotna jest prawidłowa wentylacja pomieszczeń w czasie przebywania dzieci w szkole. W okresie największego wzrostu zachorowań wprowadzono w szkołach obostrzenia związane z ograniczeniem w przemieszczaniu się uczniów pomiędzy salami i w wychodzeniu na korytarz przy jednoczesnym zaleceniu intensywniejszego wietrzenia sal lekcyjnych. Rozwiązania takie są mało wydajne, szczególnie w okresie jesienno-zimowym, kiedy intensywne wietrzenie sal jest możliwe jedynie w czasie nieobecności dzieci w klasach. Dodatkowo w czasie intensywnego wietrzenia pomieszczeń przy złej jakości powietrza na zewnątrz w klasie możemy osiągnąć chwilowe obniżenie stężenia CO₂ oraz bioaerozoli, jednak kosztem zwiększenia stężenia zanieczyszczeń pyłowych [28, 29].

Celem przeprowadzonych badań była analiza i ocena IAQ w wybranej szkole podstawowej w okresie zimowym w czasie zajęć odbywających się w reżimie sanitarnym. Celem badań była również ocena środowiska wewnętrznego z punktu widzenia mikrobiologicznego. Ma to szczególne znaczenie w pomieszczeniach źle wietrzonych, co może przyczyniać się w znacznym stopniu do pogorszenia mikrobiologicznej jakości powietrza wewnętrznego. Wiele budynków szkolnych to obiekty stare, nie zawsze poddawane wystarczającym remontom, co może nasilać problemy związane z obecnością szkodliwych czynników biologicznych. W ramach analiz przeprowadzono również badania ankietowe wśród uczniów i nauczycieli mające ocenić odczuwalną IAQ w klasach, jak również zwyczaje dotyczące wietrzenia sal lekcyjnych.

5.2. Metodyka badań

W ramach badań zrealizowano pomiary IAQ w szkole podstawowej zlokalizowanej w Knurowie (woj. śląskie). Szkoła, w której prowadzono badania, mieści się w 90-letnim budynku, od początku użytkowanym jako obiekt edukacyjny. Szkoła jest obiektem dwupiętrowym wraz z suteroną, w której zlokalizowane są szatnie, stołówka oraz sala lekcyjna. Szkoła ma dobudowane w latach 90. skrzydło z zapleczem sportowym, w tym dużą salą gimnastyczną i dodatkowe pomieszczenia przeznaczone do zajęć sportowych, świetlicę oraz zaplecze sanitarne.

Przeprowadzone badania obejmowały pomiary parametrów IAQ, tj. stężenia CO₂, temperatury i wilgotności względnej powietrza, oraz pomiary mikrobiologiczne. W pomiarach jakości powietrza wewnętrznego wykorzystano czujniki PS33 (Sensotron, Polska) o dokładności pomiarowej przedstawionej w tabeli 5.1. Czujniki umieszczono w większości klas w tylnej części sali na szafce na wysokości powyżej 1,5 m, w miejscu przewiewnym i nieosłoniętym, z ograniczonym dostępem dla dzieci. Czujniki rejestrowały parametry powietrza z 1-minutowym krokiem czasowym. Pomiary prowadzone były w dwóch seriach w sposób ciągły przez 2 tygodnie (od 2.03.2022 do 16.03.2022 r. oraz od 30.03.2022 do 13.04.2022 r.).

Tabela 5.1

Dokładność czujników pomiarowych PS33

| Parametr | Zakres pomiarowy | Dokładność |
|-------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| Stężenie dwutlenku węgla | 0–5000 ppm | ±20 ppm +3% mierzonej wartości |
| Wilgotność względna powietrza | 0–100% RH | ±3,5% RH |
| Temperatura powietrza | 10–45°C | ±0,5°C |
| Ciśnienie barometryczne | 900–1100 hPa | ±3 hPa |

Pomiary mikrobiologicznej jakości powietrza wykonano przy użyciu 6-stopniowego impaktora typu Andersena (ze średnicami odcięcia 7,0; 4,7; 3,3; 2,1; 1,1 i 0,65 μm). Badania mikrobiologiczne przeprowadzono w dwóch seriach pomiarowych na początku I serii pomiarowej i na końcu II serii pomiarowej. Próbkę aerozoli biologicznych pobierano z powietrza wewnętrznego oraz z powietrza atmosferycznego w celu wyznaczenia współczynnika Indoor/Outdoor. Natężenie przepływu impaktora typu Andersena ustalone zostało zgodnie z zaleceniami na wartość 28,3 dm³/min i było sprawdzane każdorazowo przed przystąpieniem do poboru próbek przy użyciu

kalibrowanego rotametu. Pobór za pomocą impaktora Andersena trwał 10 minut. Jest to optymalny czas poboru, gdyż po dłuższym czasie następuje utwardzanie powierzchni agaru na skutek jej wysychania, a to z kolei powoduje zaniżenie wyznaczonego stężenia aerozolu bakteryjnego.

Po poborze szalki Petriego umieszczano w ciepłarkach laboratoryjnych (bakterie w temperaturze $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ przez 48 h; mikrogrzyby zaś w temperaturze $26\pm 1^{\circ}\text{C}$ przez 5 dni). Za wyróżnik stężenia bioaerozolu przyjęto liczbę wyrosłych kolonii na podłożach stałych odniesioną do jednostki pobranej objętości powietrza CFU/m³ (Colony Forming Units – jednostki tworzące kolonie w 1 m³ powietrza). Założenie, że każda kolonia rozwija się z pojedynczej komórki lub agregatów komórek zdolnych do wzrostu na odpowiedniej pożywce agarowej w postaci oddzielnych kolonii, korygowano, mnożąc liczbę kolonii przez współczynnik korekcyjny zgodnie z instrukcją obsługi dołączonej do impaktora Andersena.

W trzech klasach przeprowadzono jednorazowe badania ankietowe wśród dzieci i nauczycieli dotyczące odczuć i satysfakcji użytkowników z panujących warunków jakości środowiska wewnętrznego oraz samopoczucia uczniów. Język zastosowany w ankiecie oraz skale odpowiedzi zostały dopasowane do wieku badanej grupy. Na potrzeby prowadzenia badań ankietowych w szkole uzyskano pozytywną opinię Komisji ds. Etyki Badań Naukowych Prowadzonych z Udziałem Ludzi, działającej przy Politechnice Śląskiej (Uchwała z dn. 11 kwietnia 2022, nr 2/2022).

5.3. Wyniki badań

Badania przeprowadzono w 4 wytypowanych klasach szkolnych, po jednej sali na każdej kondygnacji, zaczynając od sali w suterenie – sala nr 7, sala na parterze – sala nr 19, na piętrze – sala nr 43 i na II piętrze – sala nr 56. Prace przygotowawcze do pomiarów uwzględniały inwentaryzację pomieszczeń pod kątem oceny zawilgocenia ścian, odczuwalnej jakości powietrza po wejściu do sali, instalacji centralnego ogrzewania i wentylacji. W klasie nr 7 zlokalizowanej w suterenie przebywało około 20 uczniów w wieku między 9 a 12 lat. Powietrze w klasie miało zapach stęchlizny wynikającej z zawilgocenia ścian, które można było zaobserwować w postaci zacieków na ścianach zarówno zewnętrznych, jak i wewnętrznych. W wielu miejscach na ścianach odpadały tynk i farba. W klasie nr 19 na parterze uczy się około 20-osobowa grupa 9-latków, w tym dzieci niepełnosprawne o szczególnych wymaganiach. W klasie tej nie odnotowano żadnych wstępnych problemów z jakością powietrza. Klasa jest regularnie

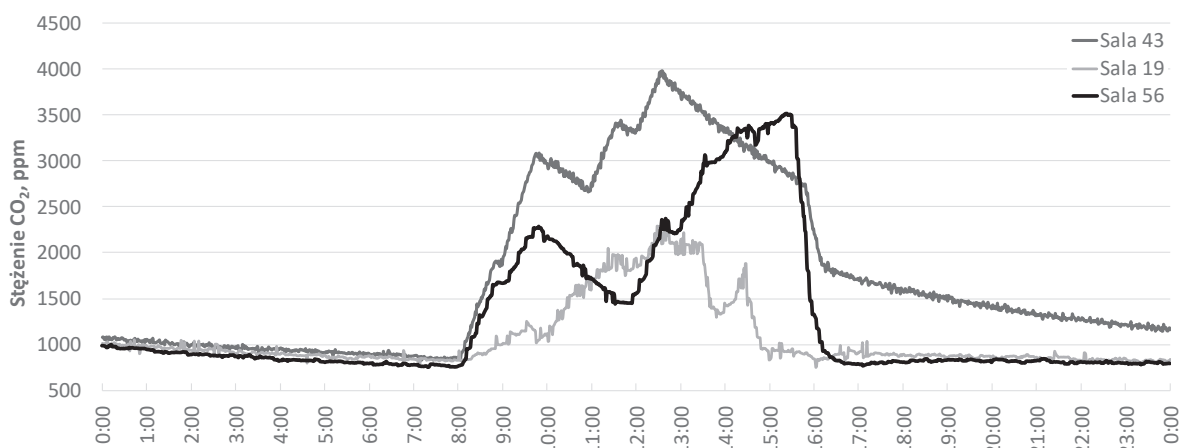
wietrzona. Klasa nr 43 na piętrze jest pomieszczeniem, w którym uczą się dzieci 9-letnie. Liczebność grupy wynosi około 30 osób. W klasie nr 43 można było odczuć zaduch spowodowany najprawdopodobniej rzadkim wietrzeniem klasy. Ostatnią zbadaną klasą była klasa muzyczna nr 56 usytuowana na drugim piętrze. Klasa ta jest pomieszczeniem w narożu budynku, w której uczą się dzieci w wieku 12–14 lat. W klasie tej nie zaobserwowano problemów z jakością środowiska wewnętrznego na podstawie wstępnych oględzin sali. Każda sala wyposażona jest w grzejniki centralnego ogrzewania umieszczone we wnęce podokiennej. Instalacja centralnego ogrzewania zasilana jest z wymiennikowni umieszczonej w suterenie budynku w sąsiedztwie sali nr 7. Źródłem ciepła dla budynku jest miejska sieć ciepłna. W szkole działa wentylacja naturalna. Sale mają okna plastikowe wyposażone w nawiewniki okienne.

5.3.1. Jakość powietrza wewnętrznego w klasach szkolnych

Na rys. 5.1 przedstawiono czasowe przebiegi stężenia CO₂ w poszczególnych salach lekcyjnych dla przykładowego dnia pomiarowego (8.03.2022, wtorek). We wszystkich klasach zmiany wilgotności względnej były skorelowane ze zmianami stężenia CO₂. Wzrost stężenia CO₂ w salach rozpoczynał się od około godziny 7:45, gdy uczniowie wchodzili do klas, natomiast spadek stężenia następował po lekcjach od godziny 15:00 do 16:00. Spadki stężenia CO₂ można zaobserwować na wykresie również w czasie, gdy uczniowie wychodzili na przerwy międzylekcyjne, jak również w czasie wietrzenia klas. Maksymalne stężenie CO₂ zarejestrowano w salach 43 oraz 56 i przekraczało ono wartość 4000 ppm. Maksymalne stężenia CO₂ zarejestrowane w sali 43 w czasie trwania I serii pomiarowej mieściło się w zakresie od 3000 ppm do prawie 4000 ppm. Tylko dla 4 dni pomiarowych stężenie CO₂ utrzymywało się na poziomie 2500 ppm, co i tak znacznie przekracza normy IAQ. Podczas przerw stężenie CO₂ w sali 43 spadało maksymalnie o 500 ppm, do wartości rzędu 1500–2000 ppm, głównie jako efekt otwierania drzwi. W sali 43 w okresie I serii pomiarowej prawdopodobnie rzadko otwierano okna, ponieważ nie zaobserwowano znaczących spadków temperatury na wykresach w tym czasie. W trakcie trwania II serii pomiarowej w klasie 43 zarejestrowano nieznacznie niższe wartości stężenia CO₂ w stosunku do I serii i częstsze wietrzenie sali. W sali 56 (II piętro) stężenie CO₂ w ciągu dnia dochodziło do wartości z przedziału 3000–3500 ppm. W trakcie 3 dni pomiarowych stężenie CO₂ przekroczyło nieznacznie 4000 ppm. W sali 19 (parter) zarejestrowano najniższe poziomy stężenia CO₂ ze wszystkich badanych klas, w zakresie 1500–2000 ppm. Tylko w jednym dniu pomiarowym przekroczyły one nieznacznie wartość 2000 ppm. W sali nr 7 w suterenie

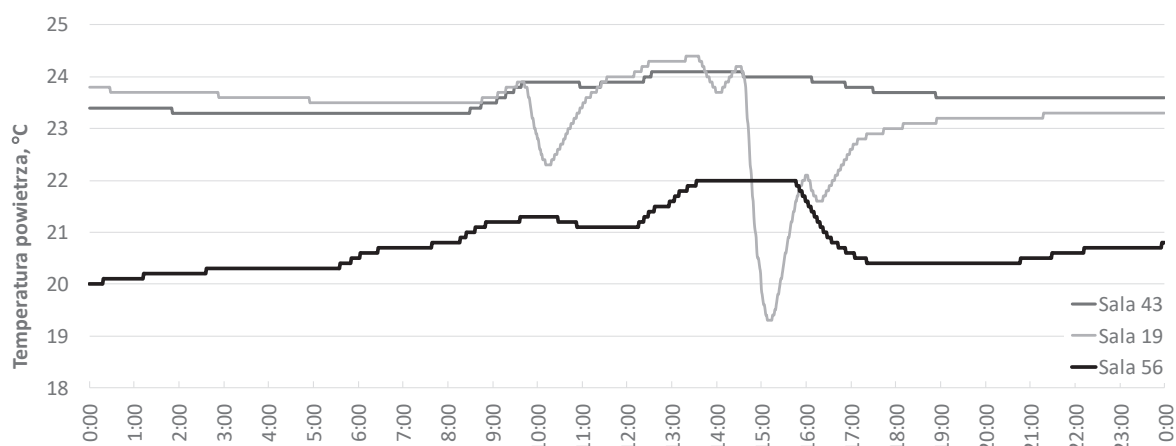
budynku szkoły maksymalna wartość stężenia CO₂ mieściła się w zakresie od 2000 ppm do 2500 ppm. W czasie użytkowania pomieszczeń zaobserwowano pojedyncze okresy wietrzenia sali, wiążące się ze spadkiem temperatury (rys. 5.2).

W sali 56 zarejestrowano najniższe wartości temperatury wśród badanych klas. W czasie nieobecności uczniów temperatura w sali utrzymywała się w przedziale 18–19°C. W czasie zajęć lekcyjnych wzrastała o 2–3°C do wartości 22–22°C, z maksymalną temperaturą nieprzekraczającą 23°C (rys. 5.2). Sala nr 56 jest usytuowana na drugim piętrze, ma dwie ściany zewnętrzne oraz dużą liczbą okien, co mogło znacząco wpłynąć na wartość temperatury. Wilgotność w sali 56 utrzymywała się w zakresie od 35% przed lekcjami do 55% pod koniec zajęć lekcyjnych i była najwyższa w stosunku do pozostałych badanych klas.



Rys. 5.1. Czasowe przebiegi stężenia CO₂ w badanych klasach szkolnych, 8.03.2022

Fig. 5.1. Time courses of CO₂ concentration in the studied classrooms, 8.03.2022



Rys. 5.2. Czasowe przebiegi temperatury w badanych klasach szkolnych, 8.03.2022

Fig. 5.2. Time courses of air temperature in the studied classrooms, 8.03.2022

Najwyższe wartości temperatury powietrza w przedziale 23–25°C zarejestrowano w sali 19, z wartością maksymalną sięgającą prawie 26°C dla jednego z dni pomiarowych. W sali 19 w dniu z najwyższą temperaturą zarejestrowano najniższą wilgotność względną powietrza, poniżej 30%. Wpływ na to miał brak lub bardzo niewielka liczba uczniów w sali, ponieważ przez cały dzień stężenie CO₂ zmieniało się w zakresie 1000–1500 ppm, bez wyraźnego wzrostu krzywej stężenia w czasie trwania lekcji. Analizując wykresy temperatury i stężenia CO₂, w sali 19 można zaobserwować wyraźne efekty wietrzenia sali w ciągu dnia. W trakcie wietrzenia klasy między lekcjami stężenie malało o wartość minimum 500 ppm w stosunku do wartości początkowej, natomiast temperatura spadała do wartości 19°C. Wilgotność względną powietrza w sali nr 19 mieściła się w zakresie 30–45% i była najniższa ze wszystkich analizowanych klas. Temperatura w sali nr 7 była najbardziej stabilna i utrzymywała się w zakresie 22–23°C.

W czasie nieobecności uczniów w szkole (dni wolne, weekendy) stężenie w klasach malało do zakresu 650–700 ppm. Nie mierzono w tym okresie poziomu stężenia tła na zewnątrz budynków ze względu na brak możliwości zabezpieczenia czujnika. Należy się jednak spodziewać, że poziom tła był około 200 ppm niższy od wartości zarejestrowanych w nieużywanych salach lekcyjnych. W tym samym okresie temperatura w salach 43 i 56 utrzymywała się w przedziale 23–24°C, natomiast w sali 56 była dużo niższa, rzędu 18–19°C. Szkoła w tym okresie była jeszcze ogrzewana, dlatego zarejestrowane wartości wilgotności względnej były bardzo niskie, rzędu 30–33% w sali 19 (parter), 35–40% w sali 43 i 35–50% w sali 56.

5.3.2. Ocena środowiska mikrobiologicznego

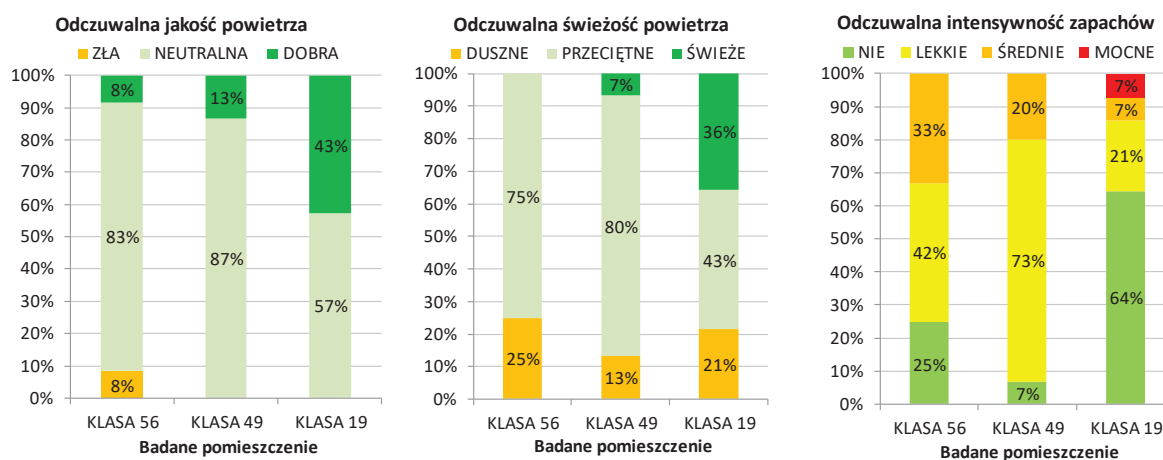
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że średnie stężenie aerozolu grzybowego pobranego wewnątrz pomieszczeń edukacyjnych mieściło się w zakresie od 139 CFU/m³ do 360 CFU/m³, z kolei średnie stężenie aerozolu bakteryjnego wynosiło od 237 CFU/m³ do 416 CFU/m³. Na podstawie zmierzonych poziomów stężeń aerozoli biologicznych wyznaczono wielkości współczynnika I/O – przyjmuje się najczęściej, że jeżeli stosunek I/O jest większy od jedności, można wówczas wnioskować o dużej roli emitatorów wewnętrznych w kształtowaniu jakości powietrza wewnętrznego. W przypadku braku źródeł wewnętrznych przyjmuje się, że I/O jest mniejszy lub równy 1. Najwyższą wartość współczynnika I/O dla aerozolu

bakteryjnego odnotowano w sali nr 19 (I/O = 3,62) oraz w sali nr 56 (I/O = 3,45), z kolei dla grzybów mikroskopijnych – w sali nr 7 (I/O = 1,59).

Dokonano również analizy udziału frakcji respirabilnej (cząstki o średnicy aerodynamicznej $<3,3 \mu\text{m}$), która stanowić może istotny problem zdrowotny, gdyż wraz z wdychanym powietrzem dociera w głąb układu oddechowego. W przypadku aerozolu grzybowego stanowiła ona od 42% do 67% stężenia całkowitego grzybów wyizolowanych z powietrza wewnętrznego analizowanych pomieszczeń edukacyjnych. Z kolei w przypadku aerozolu bakteryjnego zaobserwowano, że udział frakcji najdrobniejszej stanowił od 60% aż do 78%.

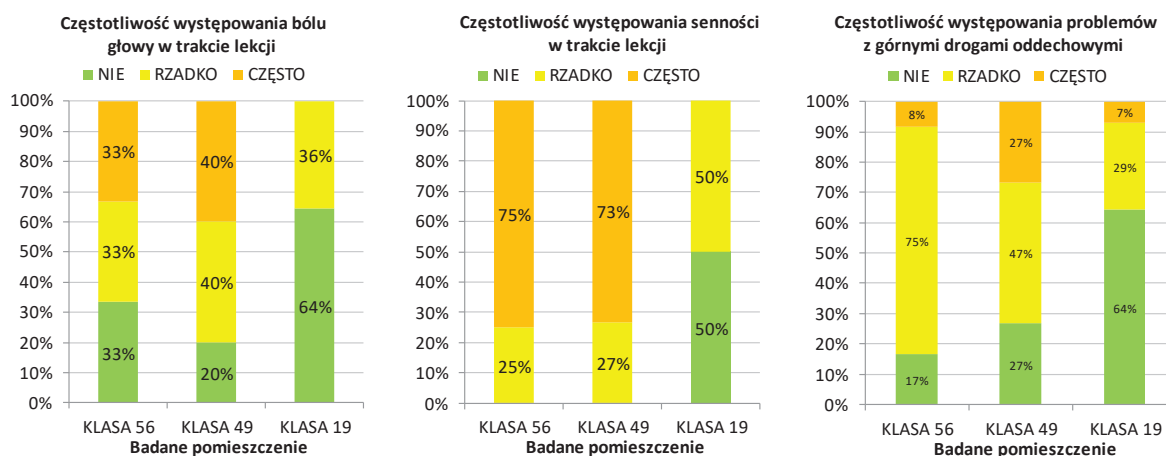
5.3.3. Wyniki badań ankietowych

Rysunek 5.3 przedstawia wyniki ankiet z pytań dotyczących odczuć uczniów względem IAQ. Najlepiej oceniono warunki panujące w klasie 19 – największy procent uczniów określił IAQ jako dobrą (43%), jak również powietrze jako świeże (36%). Pomimo tego, że 7% głosów deklarowało wyczuwanie mocnych zapachów, to jednak 64% uczniów stwierdziło, że nie odczuwa w ogóle zapachów w tym pomieszczeniu. W klasach 49 i 56 największa procentowa liczba odpowiedzi wskazywała na neutralną odczuwalną IAQ oraz przeciętną świeżość powietrza. W klasie 56 więcej uczniów odczuwało powietrze jako duszne (25%) oraz czuło zapachy o średniej intensywności (33%). Ogólna częstotliwość wyczuwalnych zapachów była najwyższa w klasie 49, gdzie 73% deklarowało odczuwanie zapachów o lekkiej intensywności oraz 20% o średniej intensywności.



Rys. 5.3. Wyniki badań ankietowych dotyczących parametrów IAQ
Fig. 5.3. Survey results regarding IAQ parameters

Wyniki badań dotyczących częstotliwości występowania u uczniów symptomów chorego budynku przedstawiono na rys. 5.4. Problemy z bólami głowy, sennością, a także z górnymi drogami oddechowymi, tj. katar, kaszel oraz kichanie, występowały w klasie 19. Przynajmniej 50% uczniów w tej sali lekcyjnej nie odczuwało niniejszych symptomów. W klasach 56 oraz 49 szczególnie często narzekano na uczucie senności (73–75%). Uczniowie tych klas dość często deklarowali również bóle głowy.



Rys. 5.4. Wyniki badań ankietowych dotyczących samopoczucia uczniów
Fig. 5.4. Survey results regarding students' wellbeing

5.4. Podsumowanie i wnioski

Zarejestrowane stężenia CO₂ w trakcie lekcji kilkakrotnie przekraczały zalecane wartości w normach jakości powietrza wewnętrznego. Przekroczenia dotyczą również sali nr 19, w której odnotowano najniższe stężenia spośród badanych klas i która była najczęściej wietrzona. Jakość powietrza wewnętrznego była odczuwana przez uczniów na poziomie neutralnym, jednak wysokie stężenia dwutlenku węgla mają przełożenie w odczuciach uczniów dotyczących ich samopoczucia. Większość uczniów w klasach 56 oraz 49, gdzie zmierzono najwyższe wartości stężenia CO₂, deklarowała problemy z sennością, którą odczuwają w trakcie lekcji, jak również z bólem głowy.

Podsumowując uzyskane wyniki dotyczące analizy ilościowej aerozoli biologicznych, można stwierdzić, że narażenie na bioaerozole obecne w badanym obiekcie edukacyjnym nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia jego użytkowników. Jednakże długotrwała inhalacja mikroorganizmów może wywoływać negatywne skutki zdrowotne, szczególnie u osób wrażliwych na mikrobiologiczne zanieczyszczenia powietrza. Objawiać się to może większą podatnością na choroby

górných dróg oddechowych, bólem głowy, łzawieniem oczu, swędzeniem skóry czy też kaszlem.

Bibliografia

1. Seppanen O., Fisk W., Mendell M.: Ventilation Rates and Health. *ASHRAE Journal*, 44, 2002, 56-58.
2. Pośniak M., Jankowska E., Kowalska J., Gołofit-Szymczak M., Jankowski T.: *Kształtowanie jakości powietrza w pomieszczeniach szkolnych*, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy: Warszawa, Poland, 2010, ISBN 978-83-7373-095-3.
3. Seppanen O., Fisk W.: Some Quantitative Relations between Indoor Environmental Quality and Work Performance or Health. *HVAC&R Research*, 12, 2006, 957-973.
4. Wyon D., Wargocki P.: How Indoor Environment Affects Performance. *ASHRAE Journal*, 55, 2013, 46-52.
5. Annesi-Maesano I., Baiz N., Banerjee S., Rudnai P., Rive S., Group, on behalf of the S.: Indoor Air Quality and Sources in Schools and Related Health Effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 16, 2013, 491-550.
6. Toyinbo O., Shaughnessy R., Turunen M., Putus T., Metsämuuronen J., Kurnitski J., Haverinen-Shaughnessy U.: Building Characteristics, Indoor Environmental Quality, and Mathematics Achievement in Finnish Elementary Schools. *Building and Environment*, 104, 2016, 114-121.
7. Mendell M.J., Heath G.A.: Do Indoor Pollutants and Thermal Conditions in Schools Influence Student Performance? A Critical Review of the Literature. *Indoor Air*, 15, 2005, 27-52.
8. Pope C.A.: Epidemiology of Fine Particulate Air Pollution and Human Health: Biologic Mechanisms and Who's at Risk? *Environmental Health Perspectives*, 108, 2000, 713-723.
9. Gall E.T., Chen A., Chang V.W.-C., Nazaroff W.W.: Exposure to Particulate Matter and Ozone of Outdoor Origin in Singapore. *Building and Environment*, 93, 2015, 3-13.
10. *OECD How Much Time Do Students Spend in the Classroom?*, OECD: Paris, 2021.
11. von Pettenkofer M.: *Über Den Luftwechsel in Wohngebäuden*, Cotta, 1858.
12. Persily A.: Indoor Carbon Dioxide Concentrations in Ventilation and Indoor Air Quality Standards. In *Proceedings of the Proceedings of 36th AIVC Conference*

- “Effective ventilation in high performance buildings”. Madrid, Spain, September 23, 2015.
13. ANSI/ASHRAE 62.1 Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2016.
 14. CEN/TR 16798-2 Energy Performance of Buildings – Ventilation for Buildings – Part 2: Interpretation of the Requirements in EN 16798-1 – Indoor Environmental Input Parameters for Design and Assessment of Energy Performance of Buildings Addressing Indoor Air Quality, Thermal Environment, Lighting and Acoustics (Module M1-6), European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2019.
 15. Fernández-Agüera J., Campano M.Á., Domínguez-Amarillo S., Acosta I., Sendra J.J.: CO₂ Concentration and Occupants’ Symptoms in Naturally Ventilated Schools in Mediterranean Climate. *Buildings*, 9, 2019, 197.
 16. Thorstensen E., Hansen C., Pejtersen J., Clausen G.H., Fanger P.O.: Air Pollution Sources and Indoor Air Quality in Schools. *Proceedings of Indoor Air*, 90, 1990, 531-536.
 17. Mainka A., Zajusz-Zubek E.: Determination on Carbon Dioxide Levels in School Buildings: The Effect of Thermal Efficiency Improvement. *Engineering and Protection of Environment*, 21, 2018, 155-162.
 18. Wargocki P., Porras-Salazar J.A., Contreras-Espinoza S., Bahnfleth W.: The Relationships between Classroom Air Quality and Children’s Performance in School. *Building and Environment*, 173, 2020, 106749.
 19. Snow S., Boyson A.S., Paas K.H.W., Gough H., King M.-F., Barlow J., Noakes C.J., Schraefel, M.C.: Exploring the Physiological, Neurophysiological and Cognitive Performance Effects of Elevated Carbon Dioxide Concentrations Indoors. *Building and Environment*, 156, 2019, 243-252.
 20. Rim D., Gall E.T., Kim J.B., Bae G.-N.: Particulate Matter in Urban Nursery Schools: A Case Study of Seoul, Korea during Winter Months. *Building and Environment*, 119, 2017, 1-10.
 21. Fromme H., Twardella D., Dietrich S., Heitmann D., Schierl R., Liebl B., Rüdén H.: Particulate Matter in the Indoor Air of Classrooms – Exploratory Results from Munich and Surrounding Area. *Atmospheric Environment*, 41, 2007, 854-866.
 22. Braniš M., Šafránek J., Hytychová A.: Indoor and Outdoor Sources of Size-Resolved Mass Concentration of Particulate Matter in a School Gym – Implications for Exposure of Exercising Children. *Environ Sci Pollut Res*, 18, 2011, 598-609.

23. Bartyzel J., Smoleń K.: Ocena wpływu zanieczyszczeń pyłowych na zewnątrz budynków na jakość powietrza wewnątrz pomieszczeń. Działanie w ramach projektu „Wdrażanie Programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego – Małopolska w zdrowej atmosferze” (LIFE14 IPE PL 021/LIFE IP MALOPOLSKA), Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH: Kraków, Poland, 2017.
24. Nasir Z.A., Colbeck I.: Assessment of Bacterial and Fungal Aerosol in Different Residential Settings. *Water Air Soil Pollut*, 211, 2010, 367-377.
25. Fabian M.P., Miller S.L., Reponen T., Hernandez M.T.: Ambient Bioaerosol Indices for Indoor Air Quality Assessments of Flood Reclamation. *Journal of Aerosol Science*, 36, 2005, 763-783.
26. Pastuszka J.S.: Narażenie na aerozole ziarniste, włókniste i biologiczne (bakterie i grzyby mikroskopijne) populacji generalnej Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Monografie* 2001, 7-131.
27. Aydogdu H., Asan A., Tatman Otkun M.: Indoor and Outdoor Airborne Bacteria in Child Day-Care Centers in Edirne City (Turkey), Seasonal Distribution and Influence of Meteorological Factors. *Environ Monit Assess*, 164, 2010, 53-66.
28. Stabile L., Dell’Isola M., Russi A., Massimo A., Buonanno G.: The Effect of Natural Ventilation Strategy on Indoor Air Quality in Schools. *Science of The Total Environment*, 595, 2017, 894-902.
29. Chen A., Gall E.T., Chang V.W.C.: Indoor and Outdoor Particulate Matter in Primary School Classrooms with Fan-Assisted Natural Ventilation in Singapore. *Environ Sci Pollut Res*, 23, 2016, 17613-17624.

6. ANALIZA EMISJI GAZÓW CIEPLARNIANYCH W CYKLU ŻYCIA DOMU JEDNORODZINNEGO

6.1. Wprowadzenie

W ostatnim czasie można zaobserwować coraz większe zainteresowanie zarówno społeczeństwa, jak i przedsiębiorstw wpływem ich działalności na otaczające środowisko. Każda działalność człowieka pozostawia po sobie ślad w otaczającym nas ekosystemie. Jednym z zauważalnych w ostatnim czasie przykładów bezpośredniego wpływu działalności człowieka na środowisko jest wzrost średniej temperatury powierzchni Ziemi o ponad 1°C względem okresu przed erą rewolucji przemysłowej [1]. W wyniku tych zmian w ostatnich latach obserwuje się coraz częstsze pojawianie się gwałtownych zjawisk atmosferycznych nawet w regionach świata, w których wcześniej one nie występowały. Przykładem może być fala upałów w Karaczi w 2015 roku, w wyniku której śmierć poniosło wiele osób [2]. Zgodnie z raportem IPCC [3], w którym przedstawiono wszystkie scenariusze RCP (Representative Concentration Pathways), do 2100 roku średnia temperatura Ziemi wzrośnie o co najmniej 1°C (tabela 6.1).

Tabela 6.1

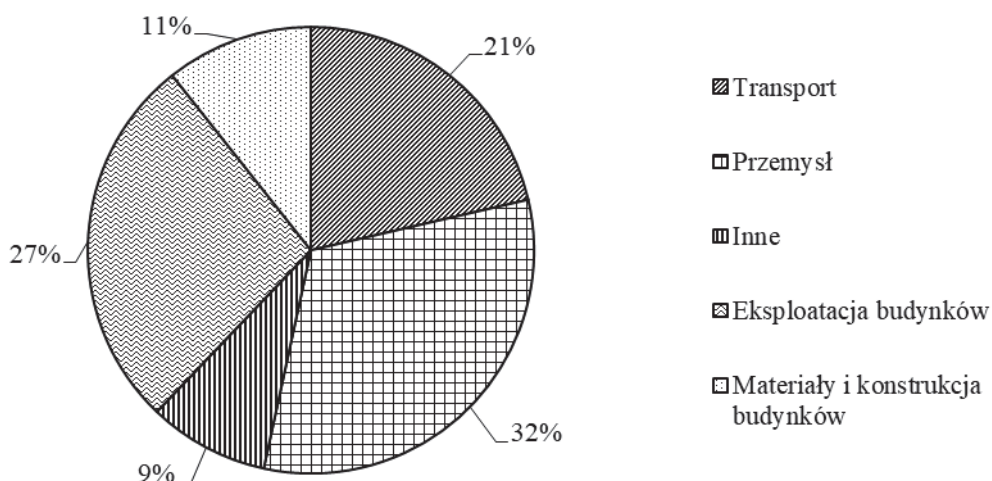
Prognozowane zmiany średniej temperatury powierzchni Ziemi dla połowy i końca XXI w. względem okresu bazowego 1986–2005 [3]

| | | 2046–2065 | | 2081–2100 | |
|--|------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| | Scenariusz | Średnia | Prawdopodobny zakres | Średnia | Prawdopodobny zakres |
| Zmiana średniej światowej temperatury powierzchni [°C] | RCP2.6 | 1,0 | 0,4–1,6 | 1,0 | 0,3–1,7 |
| | RCP4.5 | 1,4 | 0,9–2,0 | 1,8 | 1,1–2,6 |
| | RCP6.0 | 1,3 | 0,8–1,8 | 2,2 | 1,4–3,1 |
| | RCP8.5 | 2,0 | 1,4–2,6 | 3,7 | 2,6–4,8 |

Jednym z głównych gazów cieplarnianych odpowiedzialnych za wzrost średniej temperatury Ziemi jest ditlenek węgla. W chwili obecnej na skalę międzynarodową

dokonuje się wszelkich starań mających na celu ograniczenie jego emisji przez wprowadzanie stosownych regulacji prawnych.

W odniesieniu do informacji zawartych w raporcie Międzynarodowej Agencji Energii (IEA) [4] można stwierdzić, że sektor budowlany odpowiada za aż 39% emisji CO₂ w ujęciu globalnym – 11% związane jest z procesem produkcji materiałów oraz wznoszenia obiektów, natomiast 28% powiązane jest z eksploatacją budynku (rys. 6.1).



Rys. 6.1. Globalna emisja CO₂ w podziale na sektory [4]
Fig. 6.1. Global CO₂ emissions by sectors [4]

Podczas analizy powyższych danych nasuwa się pytanie – jak można ograniczyć emisję CO₂ związaną z sektorem budownictwa? Wielu inwestorów nie zdaje sobie sprawy, jaki wpływ może mieć wybór technologii budowy na środowisko naturalne, dlatego celem przedstawionych badań jest analiza wpływu na środowisko najbardziej popularnych w Polsce technologii budowy domu jednorodzinnego pod kątem emisji ditlenku węgla w fazie budowy i eksploatacji związanej z ogrzewaniem.

6.2. Metoda

Wpływ środowiskowy oceniono za pomocą wskaźnika potencjału globalnego ocieplenia GWP (ang. *Global Warming Potential*). Jest to jeden ze wskaźników stosowany w ocenie cyklu życia LCA (ang. *Life Cycle Assessment*), będącej ważnym narzędziem wspierającym procesy decyzyjne i wykorzystywanej w kontekście gospodarowania odpadami do identyfikacji alternatyw o niewielkim wpływie na środowisko [5]. Wskaźnik GWP to względna miara ilości ciepła zatrzymanego przez

gazy cieplarniane w atmosferze, podawany jako ekwiwalent ditlenku węgla (CO_{2e}). Dzięki wprowadzeniu tej jednostki możliwe jest przeliczenie emisji innych gazów cieplarnianych (np. metanu czy tlenku diazotu) w odniesieniu do CO_2 . Zgodnie z modelami EPA [6] czynniki GWP dla przykładowych gazów przyjmują następujące wartości: metan CH_4 – 25, tlenek diazotu N_2O – 298, ditlenek węgla CO_2 – 1. Wynika z tego, że emisja 1 tony CH_4 odpowiada emisji 25 ton CO_2 .

Z punktu widzenia LCA budynki są wyrobami, a więc analizę środowiskową przeprowadza się dla całych obiektów. W tym celu analizuje się wszystkie pojedyncze wyroby oraz procesy, co w konsekwencji pozwala na uzyskanie efektu środowiskowego. Analizę przeprowadza się dla całego życia budynku – „od kołyski aż po grób”, dlatego oprócz procesów wytworzenia poszczególnych elementów budynku uwzględnia się również jego użytkowanie, remonty oraz utylizację [7, 8].

Obliczenia wpływu na środowisko przeprowadzono, korzystając z programu One Click LCA (2015) [9]. To oprogramowanie jest w pełni zgodne z normą PN EN 15978:2012 [10]. Na podstawie wprowadzonych materiałów program wykorzystuje zaimplementowane bazy danych i oblicza ilość ekwiwalentu CO_{2e} powstałego w ciągu całego cyklu życia rozpatrywanego budynku. W prezentowanych badaniach obliczenia przeprowadzono dla 25-letniego okresu użytkowania budynku (jedno pokolenie użytkowników), biorąc pod uwagę wszystkie materiały konstrukcyjne budynku w stanie surowym zamkniętym (budynek z pełną konstrukcją nośną, stropami, dachem, oknami i drzwiami, a także izolacją, ściankami działowymi i tynkiem wewnętrznym i zewnętrznym) oraz zużycie energii na cele ogrzewania. Pozostałe składowe, tj. energia elektryczna i ciepła woda użytkowa, nie zmieniały się w poszczególnych wariantach i zostały pominięte w tej analizie. Ze względu na stosunkowo krótki czas analizy (25 lat) nie rozpatrywano wymiany elementów konstrukcyjnych oraz rozbiórki budynku.

6.2.1. Rozpatrywany obiekt

Wpływ środowiskowy obliczono dla sześciu wariantów tego samego budynku o powierzchni 153 m^2 zlokalizowanego w Warszawie. Różnice w poszczególnych wariantach polegały na założeniu dwóch różnych typów konstrukcji – szkieletowej drewnianej oraz murowanej, przy różnych standardach ocieplenia przegród zewnętrznych. Przyjęte wartości współczynników przenikania ciepła U zestawiono w tabeli 6.2.

Budynek ma zwarty, regularny kształt, jest dwukondygnacyjny, przeznaczony do zamieszkania przez 4 osoby. Na rys. 6.2 przedstawiono rzuty kondygnacji wraz

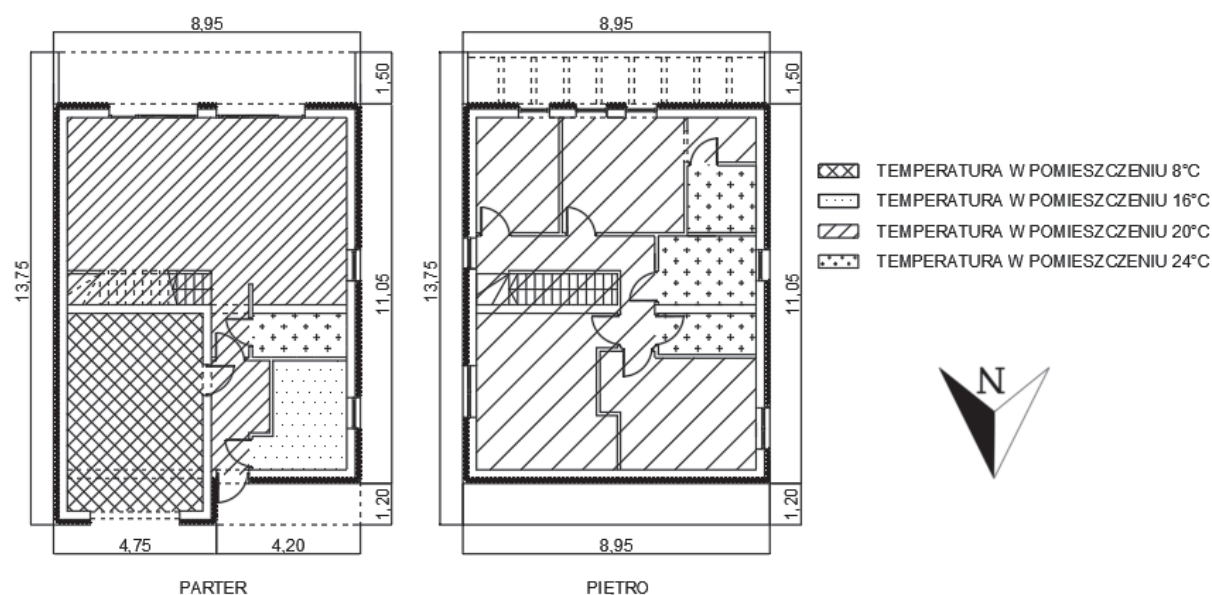
z podziałem na strefy temperaturowe. W pierwszym wariantcie konstrukcyjnym żelbetowy strop jest oparty na ścianach nośnych z pustaków Porotherm. Drugi wariant projektowy to konstrukcja drewniana lekka (z płyt OSB), w której strop składa się z drewnianych belek. Ściany nośne zostały wykonane z drewnianych słupów z wypełnieniem wełną mineralną. W obu wariantach zaprojektowano dach w konstrukcji drewnianej, żelbetową płytę podłogi na gruncie oraz fundamenty w postaci żelbetowych ścian i ław fundamentowych.

Tabela 6.2

Zestawienie współczynników przenikania ciepła dla poszczególnych wariantów konstrukcji

| Lp. | Rodzaj przegrody budowlanej | Współczynnik przenikania ciepła U [W/m^2K] | | | | | |
|-----|-----------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | B2017 | B2021 | BPASS | W2017 | W2021 | WPASS |
| 1. | Ściana zewnętrzna | 0,23 | 0,20 | 0,10 | 0,23 | 0,20 | 0,10 |
| 2. | Podłoga na gruncie | 0,29 | 0,29 | 0,11 | 0,29 | 0,29 | 0,11 |
| 3. | Stropodach | 0,18 | 0,15 | 0,11 | 0,18 | 0,15 | 0,11 |
| 4. | Okno | 0,85 | 0,85 | 0,90* | 0,85 | 0,85 | 0,90* |

* okno o wyższym współczynniku przepuszczalności energii promieniowania słonecznego



Rys. 6.2. Rzut budynku; zaznaczono strefy o jednakowej temperaturze wewnętrznej
Fig. 6.2. Building plan; zones of the same indoor temperature are marked

Na potrzeby niniejszego opracowania przyjęto następujące oznaczenia:

- **B2017** Budynek o konstrukcji murowanej, U_{max} przyjęte zgodnie z Warunkami Technicznymi na 2017 rok [11].
- **B2021** Budynek o konstrukcji murowanej, U_{max} przyjęte zgodnie z Warunkami Technicznymi na 2021 rok [11].

- **BPASS** Budynek o konstrukcji murowanej, U_{\max} przyjęte zgodnie z wytycznymi dla budynku pasywnego [12].
- **W2017** Budynek o konstrukcji drewnianej, U_{\max} przyjęte zgodnie z Warunkami Technicznymi na 2017 rok [11]
- **W2021** Budynek o konstrukcji drewnianej, U_{\max} przyjęte zgodnie z Warunkami Technicznymi na 2021 rok [11]
- **WPASS** Budynek o konstrukcji drewnianej, U_{\max} przyjęte zgodnie z wytycznymi dla budynku pasywnego [12].

6.2.2. Zużycie energii

Obliczenia cieplne zostały wykonane w programie OpenStudio, którego silnikiem obliczeniowym jest program Energy Plus (EP) [13, 14]. OpenStudio to zestaw narzędzi programowych do wspierania modelowania energii w całym budynku. Obliczone roczne zapotrzebowanie na ciepło zostało przeliczone na zużycie energii dla przyjętych sprawności całego systemu grzewczego.

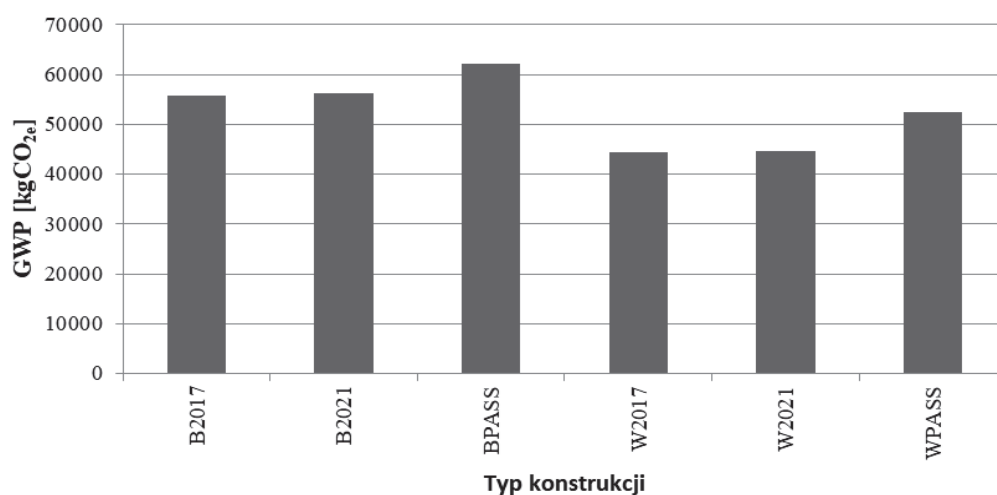
Symulacje cieplne budynku przeprowadzane były z krokiem 15-minutowym dla pełnego roku kalendarzowego i klimatu standardowego dla Warszawy [15, 16]. Przyjęto założenia określające godziny przebywania domowników, czas włączenia urządzeń oraz działanie oświetlenia w budynku. Harmonogramy bytowania ludzi zostały określone na podstawie zwyczajów polskiego społeczeństwa oraz normy EN16798-1:2019 [17] z podziałem na dni tygodnia i weekendy. Oświetlenie było włączane, gdy natężenie światła w pomieszczeniu spadało poniżej 200–300 lx w zależności od typu pomieszczenia (moc światła zależała od natężenia oświetlenia naturalnego). Zyski od urządzeń przyjęto zgodnie ze standardem ASHRAE [18]. W modelu przewidziano rośliny pnące (zrzucające liście na zimę) nad oknami w salonie na szerokości całego budynku od strony południowej. Aby zapobiec nadmiernemu nagraniu wnętrza budynku, zastosowano model działania żaluzji wewnętrznych. Przyjęto model wentylacji naturalnej o zmiennym strumieniu powietrza wentylacyjnego w zależności od prędkości wiatru, uwzględniający wpływ otwierania okien przez mieszkańców. Model cieplny oraz model wentylacji zostały dokładnie opisane we wcześniejszych publikacjach [19, 20].

Przyjęte założenia dotyczące temperatury pokazano na rys. 6.2. Założono, że od czerwca do sierpnia ogrzewanie jest wyłączone, co jest typową praktyką w polskich warunkach klimatycznych. Do analiz wybrano 5 źródeł ciepła: kocioł elektryczny,

tradycyjny kocioł węglowy (na ekogroszek), pompę ciepła (powietrze-woda) wraz ze współpracującymi z nią ogniwami fotowoltaicznymi, kocioł na biomasę (pelet), kocioł gazowy kondensacyjny. Założono jedynie zmianę źródła ciepła bez zmiany pozostałych elementów wchodzących w skład instalacji wewnętrznej.

6.3. Wyniki

Na rys. 6.3 przedstawiono wskaźnik potencjału globalnego ocieplenia GWP związany z konstrukcją budynku. Przyjęte do oceny deklaracje środowiskowe wszystkich zastosowanych materiałów budowlanych zestawiono w artykule Grygierka i in. [19].



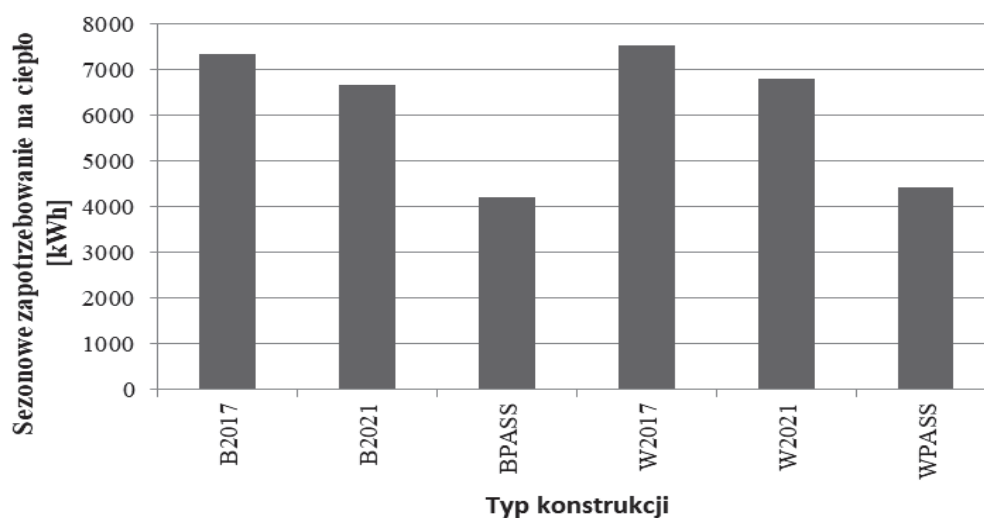
Rys. 6.3. Emisja gazów cieplarnianych w zależności od konstrukcji budynku (budynek w stanie surowym zamkniętym)

Fig. 6.3. Greenhouse gas emissions depending on the building structure (closed building's shell)

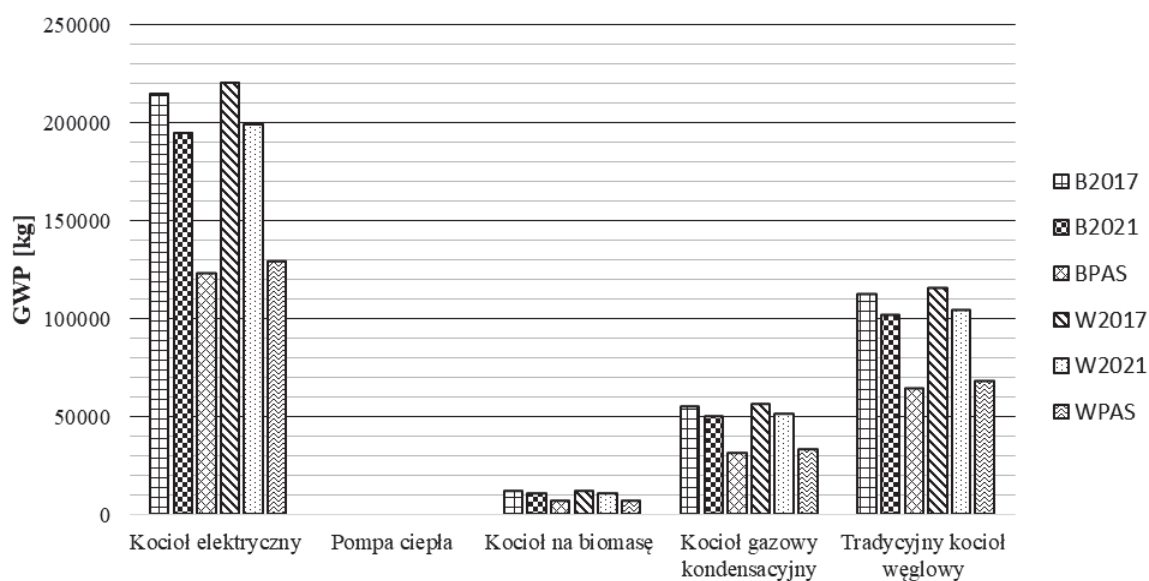
Dodatkowo w ramach niniejszego opracowania oceniono zapotrzebowanie na ciepło budynku i emisję gazów cieplarnianych związaną z jego ogrzewaniem w zależności od sposobu wytwarzania ciepła na te cele. Każdy z ocenianych budynków, ze względu na różną izolacyjność cieplną przegród, charakteryzuje się innym zapotrzebowaniem na ciepło. Na rys. 6.4 przedstawiono sezonowe zapotrzebowanie na ciepło do ogrzewania w zależności od typu budynku. Jak można było oczekiwać, najkorzystniejszy wariant to budynek w pasywnym standardzie przegród zewnętrznych. Niezbędna energia jest mniejsza o około 40% w stosunku do budynku spełniającego standard 2017. Budynek wykonany w technologii drewnianej cechuje się nieznacznie większym sezonowym

zapotrzebowaniem na ciepło w skali roku – średnio jest to około 3%. Wynika to ze zdecydowanie mniejszej akumulacyjności drewnianych przegród budynku.

Uwzględniając sprawności systemu ogrzewania i źródeł ciepła oraz jednostkową emisję CO_{2e} związaną ze zużyciem paliw dla źródeł ciepła, obliczono wskaźnik GWP podczas 25-letniej eksploatacji poszczególnych urządzeń grzewczych. Na potrzeby niniejszego opracowania przyjęto, że całość energii zużytej przez pompę ciepła pochodzić będzie z dodatkowej instalacji fotowoltaicznej. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 6.5.



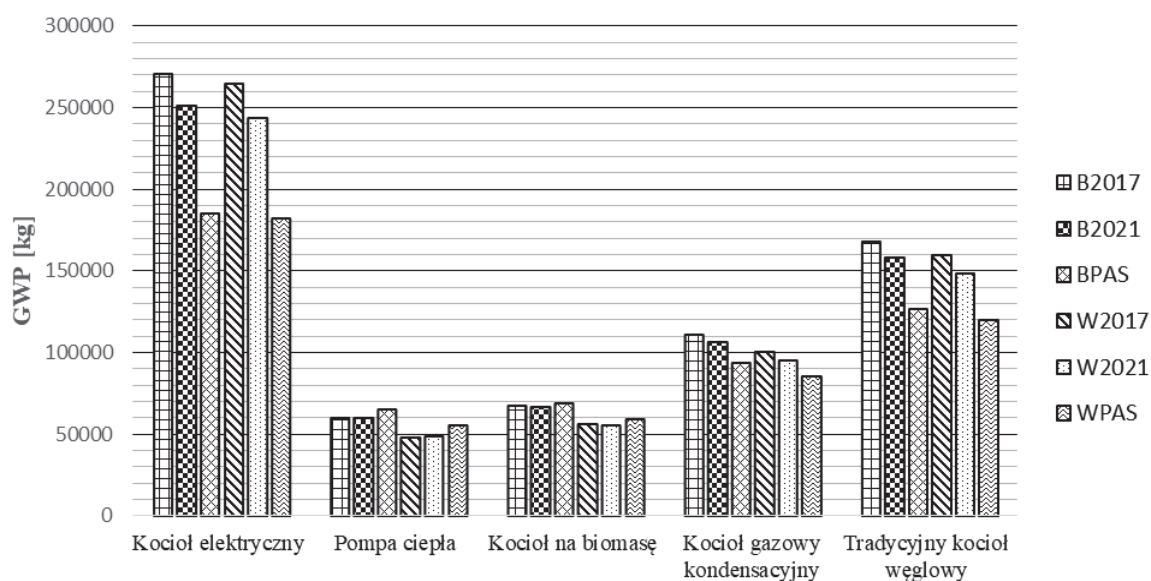
Rys. 6.4. Sezonowe zapotrzebowanie na ciepło
Fig. 6.4. Seasonal heat demand



Rys. 6.5. Emisja gazów cieplarnianych związanych z ogrzewaniem budynku w zależności od źródła ciepła
Fig. 6.5. Greenhouse gas emissions related to building heating depending on the heat source

Najmniejszą emisją charakteryzuje się, niezależnie od konstrukcji budynku, system ogrzewania z pompą ciepła. W przypadku zastosowania kotła elektrycznego jako źródła ciepła dla rozpatrywanego domu emisja ta będzie miała najwyższą wartość w każdym wariantcie konstrukcyjnym. Sytuacja ta jest wynikiem struktury energetycznej naszego kraju – większość elektrowni wytwarza energię elektryczną z węgla kamiennego lub węgla brunatnego. W połączeniu z przeciętną sprawnością wytwarzania energii w takich obiektach powoduje to dużą emisję CO_{2e} w przeliczeniu na 1 kWh pomimo zastosowania specjalistycznych urządzeń oczyszczających spaliny.

W ostatnich latach zauważyć można spadek liczby użytkowanych tradycyjnych kotłów węglowych na rzecz innych, mniej emisyjnych źródeł ciepła. Pomimo tego stanowią one dalej główne źródło ciepła w polskim budownictwie jednorodzinym [21]. Jak widać na rys. 6.5, stosowanie węgla jako opału jest znacznie mniej emisyjne niż energii elektrycznej pobranej z sieci (o około 50% dla budynku B2017), jednak emisja gazów cieplarnianych jest wciąż większa w porównaniu z pozostałymi paliwami – 2-krotnie w stosunku do kotła gazowego kondensacyjnego oraz aż 9-krotnie w stosunku do kotła na biomasę.



Rys. 6.6. Emisja CO_{2e} z procesów budowlanego oraz eksploatacyjnego (ogrzewanie) z podziałem na źródła ciepła

Fig. 6.6. CO_{2e} emissions from the construction and operational processes (heating), depending on heat sources

W przypadku zastosowania metod LCA procesy budowlany oraz eksploatacyjny należy rozpatrywać jako jedno źródło powstawania emisji gazów cieplarnianych. Dlatego na rys. 6.6 zestawiono ze sobą wyniki emisji z tych procesów. Dodatkowo

w przypadku pompy ciepła uwzględniono emisję powstałą w wyniku produkcji paneli PV.

Emisja powstała w okresie eksploatacji ma znaczący wpływ na całość emitowanego zanieczyszczenia. Nie dotyczy to budynków z pompą ciepła, gdzie ze względu na zastosowany system PV emisja związana z ogrzewaniem jest zerowa. W przypadku użycia kotła na biomasę emisja CO_{2e} związana z ogrzewaniem średnio stanowi tylko 16% całkowitej emisji. Z kolei w przypadku kotła elektrycznego emisja zanieczyszczeń związana z ogrzewaniem w ciągu 25 lat stanowi aż 77% całkowitej emisji.

Jak wynika z analizy, najmniej emisyjną opcją budowlano-eksploatacyjną jest wybór wariantu konstrukcyjnego drewnianego W2017 w zestawieniu z pompą ciepła zasilaną z własnej instalacji fotowoltaicznej. Z kolei najmniej przyjazną środowisku opcją jest wybór konstrukcji murowanej B2017 w połączeniu z kotłem elektrycznym. Różnica w emisji CO_{2e} pomiędzy oboma wariantami wynosi aż 460%, co przekłada się na około 222 ton CO_{2e} w ciągu całego 25-letniego cyklu eksploatacyjnego. Budynki z kotłem gazowym emitują średnio około 1,5 raza więcej CO_{2e} w stosunku do budynków z pompą ciepła.

6.4. Podsumowanie

Jak wynika z przedstawionych wyników badań, wybór zarówno rodzaju konstrukcji budynku, jak i źródła ciepła ma zasadniczy wpływ na wielkość emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Wzniesienie domu w technologii drewnianej, niezależnie od standardu dotyczącego izolacyjności przegród zewnętrznych, zawsze wygeneruje mniejszą ilość CO_{2e}. Zastosowanie konstrukcji drewnianej w połączeniu z pompą ciepła pozwoli na znaczne zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, co w konsekwencji może doprowadzić do wolniejszego ocieplania się klimatu oraz rzadszego występowania gwałtownych zjawisk pogodowych. Polskie domy, nawet te w standardzie pasywnym, wykorzystujące do ogrzewania energię elektryczną pochodzącą z sieci generują największą ilość gazów cieplarnianych.

Jak wynika z danych Głównego Urzędu Nadzoru Budowlanego, w 2018 roku wydano 93 714 pozwoleń na budowę domów jednorodzinnych w Polsce [22]. Przekładając to na różnicę w emisji pomiędzy opcjami B2017 i W2017, w przypadku wyboru przez inwestorów opcji bardziej ekologicznej ilość wyemitowanego CO_{2e} z samego tylko etapu konstrukcyjnego zmniejszyłaby się o około 1064 tys. ton CO_{2e}.

Podziękowania

Badania powstały w ramach projektu studenckiego PBL pt. „Środowiskowa ocena cyklu życia modelowych domów jednorodzinnych” i były wspierane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” oraz przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji na badania. Autorzy dziękują studentom Magdalenie Barwie, Kamili Czerw, Paulinie Gowik, Klaudii Makselan i Klaudii Potyce za ich wkład w badania.

Bibliografia

1. NASA Earth Observatory, World of Change: Global Temperatures. Dostęp online: www.earthobservatory.nasa.gov/world-of-change/global-temperatures, data dostępu: 22.11.2020 r.
2. Matthews T.K.R., Wilby R.L., Murphy C.: Communicating the deadly consequences of global warming for human heat stress. Proceedings of the National Academy of Sciences, Washington 2017.
3. IPCC. Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis; Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge 2013.
4. International Energy Agency (IEA) for the Global Alliance for Buildings and Construction (GlobalABC), Global Status Report 2018. Dostęp online: www.worldgbc.org/sites/default/files/2018%20GlobalABC%20Global%20Status%20Report.pdf, data dostępu: 22.11.2020 r.
5. Mohammad T., Bolton K., Wong J., Pandey A.: Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches. Elsevier, Amsterdam 2019.
6. United States Environmental Protection Agency EPA, How Do I get Carbon Dioxide Equivalent (CO_{2e}) Results for Nonroad Equipment. Dostęp online: www.epa.gov/moves/how-do-i-get-carbon-dioxide-equivalent-co2e-results-nonroad-equipment, data dostępu: 20.11.2020 r.
7. Eleftheriadis S., Duffour P., Mumovic D.: BIM-embedded life cycle carbon assessment of RC buildings using optimised structural design alternatives. Energy and Buildings, 173, 2018, p. 587-600.

8. Fenner A.E., Kibert C.J., Woo J., Morgue S., Razkenari M., Hakim H., Lu X.: The carbon footprint of buildings: A review of methodologies and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 2018, p. 1142-1152.
9. Bionova Ltd, One Click LCA. Dostęp online: <https://www.oneclicklca.com>, data dostępu: 26.11.2020 r.
10. PN EN 15978: 2012 Zrównoważone obiekty budowlane – Ocena środowiskowych właściwości użytkowych budynków – Metoda obliczania. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2012.
11. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 roku w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie, Dz.U. 2002 nr 75 poz. 690 ze zm.
12. Passive House Institute. Passive House requirements 2015. Dostęp online: https://passiv.de/en/02_informations/02_passive-house-requirements/02_passive-house-requirements.htm, data dostępu: 28.11.2020 r.
13. Alliance for Sustainable Energy, OpenStudio. Dostęp online: <https://www.openstudio.net>, data dostępu: 26.11.2020 r.
14. US Department of Energy, Engineering Reference, EnergyPlus™ Version 8.7 Documentation. Dostęp online: https://energyplus.net/sites/all/modules/custom/nrel_custom/pdfs/pdfs_v8.7.0/EngineeringReference.pdf, data dostępu: 27.11.2020 r.
15. Typowe lata meteorologiczne i statystyczne dane klimatyczne dla obszaru Polski do obliczeń energetycznych budynków. Dostęp online: <https://dane.gov.pl/pl/dataset/797,typowe-lata-meteorologiczne-i-statystyczne-dane-klimatyczne-dla-obszaru-polski-do-obliczen-energetycznych-budynkow>, data dostępu: 26.11.2020 r.
16. EnergyPlus Weather File. Dostęp online: https://energyplus.net/weatherlocation/europe_wmo_region_6/POL/POL_Warsaw.123750_IWEC, data dostępu: 26.11.2020 r.
17. PN-EN 16798-1:2019 Charakterystyka energetyczna budynków – Wentylacja budynków – Część 1: Parametry wejściowe środowiska wewnętrznego do projektowania i oceny charakterystyki energetycznej budynków w odniesieniu do jakości powietrza wewnętrznego, środowiska cieplnego, oświetlenia i akustyki – Moduł M1-6. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2019.
18. ASHRAE Handbook, Fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Atlanta 1997.

19. Grygierek K., Ferdyn-Grygierek J., Gumińska A., Baran Ł., Barwa M., Czerw K., Gowik P., Makselan K., Potyka K., Psikuta A.: Energy and environmental analysis of single-family houses located in Poland. *Energies*, 13, 2020, 2740.
20. Grygierek K., Ferdyn-Grygierek J., Gumińska A., Baran Ł., Barwa M., Czerw K., Gowik P., Makselan K., Potyka K., Psikuta A.: Analysis of heat demand and thermal comfort in naturally ventilated single-family houses of various constructions. *Architecture Civil Engineering Environment*, 13, 2020, p. 63-71.
21. GUS, Zużycie energii w gospodarstwach domowych w 2018 roku. Dostęp online: www.stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/zuzycie-energii-w-gospodarstwach-domowych-w-2018-roku,2,4.html?fbclid=IwAR0Nh2S2Wj6VjXucu-U6F7RSn0MH9TwamQFIQl0VtTMEuk6gptCGsRBBWIw, data dostępu: 22.11.2020 r.
22. GUNB, Ruch budowlany w 2018 r. Dostęp online www.gunb.gov.pl/aktualnosc/ruch-budowlany-w-2018-r, data dostępu: 22.11.2020 r.

7. ENERGOOSZCZĘDNE INSTALACJE W BUDYNKACH – SYSTEM KNX

7.1. Wprowadzenie

Jak powszechnie wiadomo, budynki pochłaniają aż 40% energii produkowanej na świecie z różnych źródeł, w tym około 33% to zapotrzebowanie na ogrzewanie. Z pewnością należy podjąć wszelkie działania, aby oszczędzać energię. W zarządzaniu zużyciem i produkcją energii w budynkach bardzo pomocne są inteligentne systemy elektryczne. Jedną z najbardziej znanych elektrycznych instalacji inteligentnych w budynkach pozwalającą na zastosowanie elementów energooszczędnych jest niewątpliwie system KNX. Jest on światowym standardem wśród systemów sterowania, oferującym na rynku najnowsze rozwiązania do wizualizacji oraz systemu pomiarowego. Rosnąca liczba produktów systemu KNX od różnych producentów zapewnia szeroką funkcjonalność instalacji.

7.2. Automatyka budynkowa a energooszczędność budynków

Wraz z nowymi zapisami w dyrektywie EPBD (ang. *Energy Performance of Building Directive*) pojawiło się pojęcie automatyki budynkowej jako środka do obniżenia poziomu gazów cieplarnianych przez efektywność energetyczną. Automatyka budynkowa w systemach technicznych budynków potwierdziła swoją efektywność jako zamiennik dla działań kontrolnych obsługiwanych przez pracowników i serwisantów, w szczególności dla rozległych systemów technicznych w budynkach. Automatyka oferuje ogromny potencjał oszczędnościowy w zakresie kosztów oraz samego zużycia energii zarówno dla konsumentów, jak i działalności biznesowej. Dodatkowo EPBD 2018 nadmienia (za ISO 16484), że automatyka budynkowa i system sterowania oznacza system zawierający sprzęt, oprogramowanie i usługi inżynierskie, które wspierają obsługę systemów technicznych w budynkach przez automatyczną kontrolę,

ułatwiając ręczne zarządzanie tymi systemami w budynkach, i mają ogromny potencjał oszczędnościowy. Ponadto istnieją rozbudowane systemy certyfikacji budynków, które wymuszają poniekąd stosowanie zaawansowanych systemów instalacji elektrycznej oraz BMS.

Najpopularniejsze systemy certyfikacji ekologicznej budynków to BREEAM, LEED, DGNB, HQE czy WELL. Są to narzędzia służące do oceny budynków na podstawie wielu obiektywnych kryteriów oraz jasno określonych parametrów technicznych. Jednym z elementów certyfikatów jest efektywność energetyczna, szczególnie ta bieżąca. Do czynników, które wpływają na efektywność energetyczną (sprawność) budynku, należy niewątpliwie zaliczyć między innymi: automatykę i sterowanie instalacjami technicznymi budynku.

Potrzeba automatyzacji wynika między innymi bezpośrednio z certyfikacji i norm, gdzie jednym z elementów jest automatyczne sterowanie i zarządzanie obiektem. Normy dotyczące systemów automatyki, sterowania i zarządzania budynkami pozostają w ścisłej relacji z dyrektywami europejskimi w zakresie efektywności energetycznej. Norma EN 15232:2017 [1] może być rozpatrywana jako szczegółowa specyfikacja wymagań dla systemów automatyki, sterowania i technicznego zarządzania budynkami w zakresie efektywności energetycznej. W normie tej zawarte są szczegółowe wytyczne dotyczące wpływu systemów automatyki i sterowania oraz technicznego zarządzania budynkami na efektywność energetyczną budynków, a także przedstawione są: metodyka oceny wpływu automatyki na tę efektywność i warunki techniczne, aby ten wpływ był maksymalny.

Zdefiniowano cztery klasy wpływu systemów automatyki i zarządzania budynkiem na efektywność energetyczną (sposoby realizacji instalacji technologicznych):

- klasa D (najgorsza) – dla systemów, które nie wpływają na efektywność energetyczną (bez sterowania automatycznego). Nie należy budować nowych budynków z takimi systemami,
- klasa C – dla standardowych systemów BACS (ang. *Building Automation Control System*). Jest to klasa referencyjna, z automatycznym sterowaniem centralnym,
- klasa B – dla zaawansowanych systemów BACS z niektórymi funkcjami TBM (ang. *Technical Building Management*). Jest to klasa z indywidualnym sterowaniem w pomieszczeniach,
- klasa A (najlepsza) – dla zaawansowanych systemów BACS z pełnymi funkcjami TBM. Jest to klasa z indywidualnym automatycznym sterowaniem w pomieszczeniach, zależnym od zapotrzebowania, podległym centralnemu systemowi.

7.3. Krótka charakterystyka systemu KNX

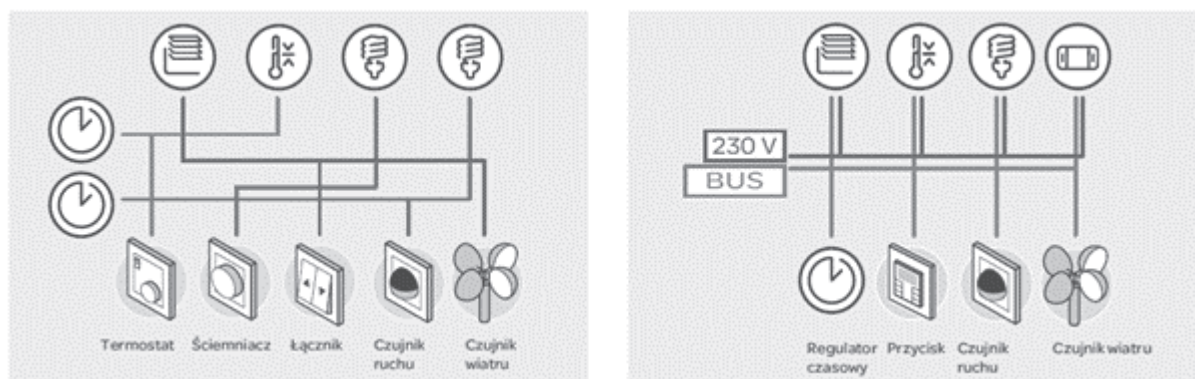
Historia systemu KNX zaczyna się od rozwoju Europejskiej Magistrali Instalacyjnej (ang. *European Installation Bus*, EIB) promowanej od 1990 roku przez stowarzyszenie EIBA (ang. *European Installation Bus Association*). EIB to nazwa systemu wspieranego przez czołowych europejskich producentów systemów i rozwijanego jako otwarta specyfikacja – czyli wielu producentów może budować urządzenia systemowe kompatybilne ze sobą w 100% [4, 5]. W 2002 roku połączono standardy EIB, Batibus oraz EHS (ang. *European Home System*), w wyniku czego powstał jednolity europejski standard KNX, dokładnie opisany w normie EN50090. Wszystkie organizacje odpowiedzialne za połączone technologie utworzyły stowarzyszenie Konnex [2, 4]. Specyfikacja EIB istnieje wewnątrz standardu KNX (KNX/EIB). System KNX to przede wszystkim:

- standard automatyki budynku z ponad 20-letnim stażem,
- system KNX jest systemem rozproszonym zarządzania budynkiem,
- zapewnia dużą elastyczność, bezpieczeństwo, komfort oraz efektywność energetyczną,
- integruje najważniejsze funkcje budynku, w tym instalacje techniczne,
- jest otwarty na inne standardy.

Projektowanie i realizacja instalacji systemu KNX składają się z kilku etapów:

- dobór urządzeń magistralnych,
- opracowanie schematu elektrycznego instalacji wysokoprądowej (230 V),
- projekt rozdzielnic elektrycznej,
- lokalizacja urządzeń magistralnych na rzucie architektonicznym budynku,
- projekt topologii magistrali niskoprądowej KNX,
- okablowanie instalacji elektrycznej wysokoprądowej (230 V) i niskoprądowej KNX (29 V),
- montaż aktorów, sensorów oraz urządzeń systemowych,
- konfiguracja i programowanie urządzeń z poziomu oprogramowania (np. uniwersalnego ETS) zgodnie z założeniami energooszczędności i funkcjonalności systemu (wraz z założeniami użytkownika).

Na rys. 7.1 po lewej stronie pokazano rozwiązanie konwencjonalne, tzn. takie, w którym wiele oddzielnych przewodów oznacza mniejszą elastyczność systemu. Po prawej pokazano system magistralowy, w którym magistrala przekazuje wszystkie sygnały sterujące, zapewniając maksymalną elastyczność [4, 7].



Rys. 7.1. Rozwiązania konwencjonalne oraz inteligentne w systemie KNX [6]

Fig. 7.1. Conventional and intelligent solution in the KNX system [6]

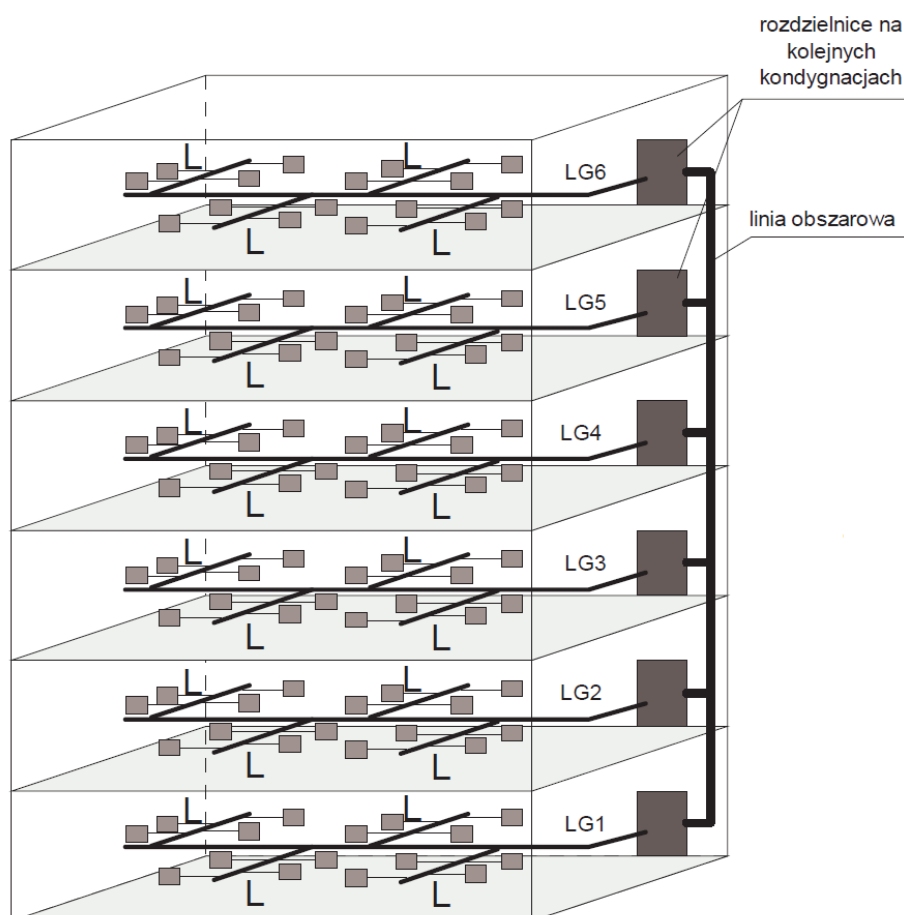
Elementy instalacji KNX składają się z:

- sensorów, będących punktem wyjściowym każdej funkcji, ponieważ gromadzą informacje, które wysyłają za pośrednictwem magistrali w formie telegramów. Przykład takich danych to między innymi czujniki, przyciski, mierniki, czujniki światła, CO₂, temperatury,
- aktorów, które odbierają dane i na ich podstawie wykonują odpowiednie działania. (urządzeń wykonawczych systemu). Aktory mogą sterować roletami, ściemniać oświetlenie, sterować ogrzewaniem czy klimatyzacją,
- urządzeń systemowych zapewniających podstawową funkcjonalność systemu. (takich jak zasilacze, interfejsy sieciowe do programowania instalacji, łączniki segmentów magistrali, bramy).

System obejmuje wszystkie funkcjonalności budynku (ogrzewanie, wentylację, oświetlenie, pomiary energii, system dozoru obiektu).

KNX to rozwiązanie rozproszone, tj. brak jest jednostki centralnej, urządzenia decyzyjne rozproszone są po całym obiekcie, w którym wszystkie elementy podłączone do wspólnej magistrali mają własny procesor i elementy konieczne do samodzielnej pracy, przez co ewentualne awarie dotyczą jedynie pojedynczych urządzeń, a nie całego systemu sterowania, jak to jest w systemach scentralizowanych. Idea wymiany informacji między urządzeniami polega na wysyłaniu tzw. telegramów. Do magistrali KNX potrzebny jest specjalny zasilacz.

Na rys. 7.2 pokazano przykładowe rozplanowanie topologii instalacji w budynku wielokondygnacyjnym (pionowo – linia obszarowa, poziomo LG – linie główne wraz z urządzeniami magistralnymi).



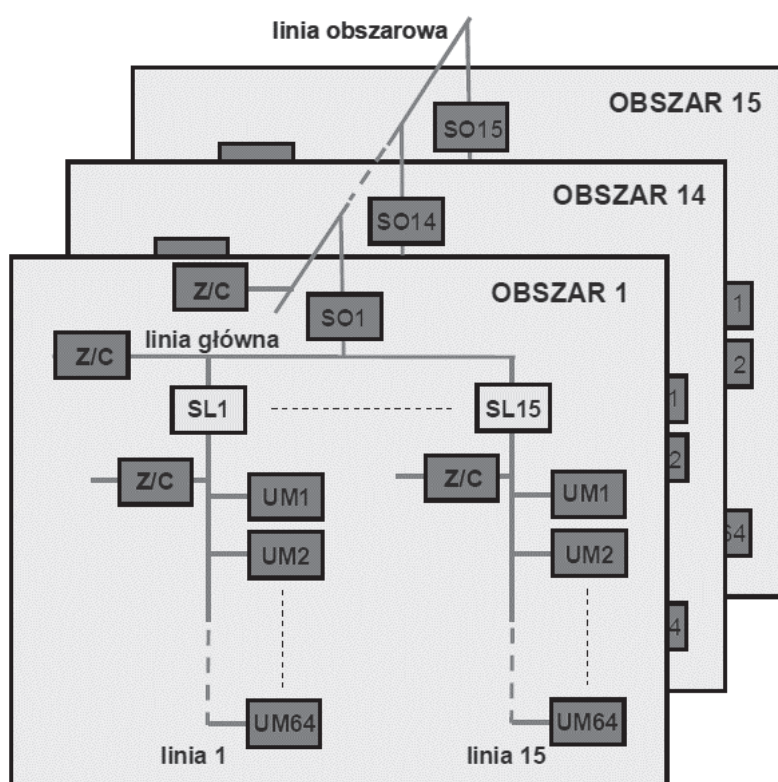
Rys. 7.2. Przykładowa topologia systemu w budynku wielokondygnacyjnym
 Fig. 7.2. System topology in a multi-layer building

Najpopularniejsze media komunikacyjne wykorzystywane w systemie KNX to [6, 7]:

- transmisja danych i zasilanie za pomocą jednej pary przewodów (tzw. skrętka), asynchroniczny, znakowy transfer danych, dwukierunkowa komunikacja typu half duplex, topologia mieszana – TP₀ (BatiBUS), TP₁ (EIB) – Twisted Pair,
- modulacja kluczowana z przesunięciem częstotliwości (ang. *Spread frequency shift keying signalling*), po linii elektrycznej, asynchroniczna transmisja pakietów danych, dwukierunkowa komunikacja typu half duplex, PL₁₁₀ (EIB), PL₁₃₂ (EHS) – Power Line,
- transmisja radiowa – RF (KNX),
- komunikacja z wykorzystaniem protokołu Ethernet (IEEE 802.2).

7.4. Przykładowa struktura systemu i adresowanie urządzeń w systemie

Rozmieszczenie urządzeń w obszarach pokazano na rys. 7.3. Skrótów są następujące: SO, SL – sprzęgła obszarowe, liniowe, LG – linia główna, LO – linia obszarowa, UM – urządzenie magistralne, Z/C – zasilacz (na początku każdego segmentu). Adres fizyczny urządzenia składa się z 3 bloków (obszar/linia/urządzenie), np. 1.1.2. Możemy rozbudować system o maksymalnie 15 linii i 15 obszarów, a w każdym 64 urządzenia – co daje razem 14 400 urządzeń. Jeśli instalację rozbudujemy o segmenty liniowe, uzyskamy 57 600 urządzeń w sieci. Na rys. 7.3 pokazano rozmieszczenie urządzeń w obszarach budynku.



Rys. 7.3. Rozmieszczenie urządzeń w obszarach budynku

Fig. 7.3. Arrangement of devices in building's areas

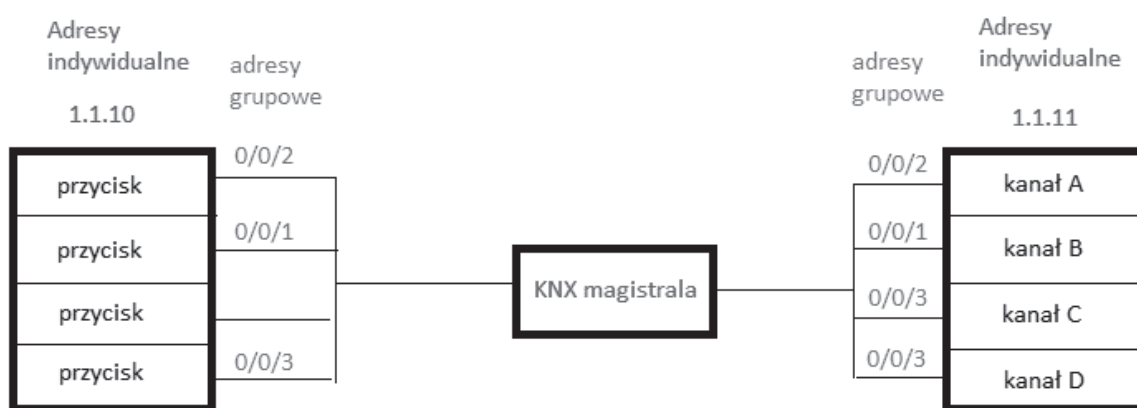
W systemie KNX za logikę działania odpowiadają adresy grupowe. Adres grupowy służy do łączenia obiektów komunikacyjnych urządzeń magistralnych w tzw. grupy adresowe, czyli przypisuje tym obiektom określone funkcje w systemie. Struktura adresu może być 2- lub 3-poziomowa (G/D lub G/S/D):

- G to określona część budynku lub określone pomieszczenia w zależności od wielkości obiektu; przykładowo w budynkach wielokondygnacyjnych może to być

kondygnacja, w budynkach jednorodzinnych mogą to być poszczególne pomieszczenia,

- S to określone funkcje spełniane przez daną grupę urządzeń, np. oświetlenie, ogrzewanie, żaluzje, klimatyzacja, bezpieczeństwo,
- D to polecenie wykonania konkretnej czynności, np. załącz oprawę oświetleniową Y w pomieszczeniu X.

Adresy grupowe mogą dowolnie łączyć urządzenia niezależnie od tego, gdzie znajdują się w topologii systemu i jakie są ich adresy fizyczne. Na rys. 7.4 pokazano przykład działania sensora 4-przyciskowego sterującego aktorem oświetleniowym 4-kanalowym.



Rys. 7.4. Przykład sterowania aktorem wyłącznika oświetlenia
 Fig. 7.4. An example of controlling the light switch actuator

Adresy grupowe tworzące strukturę logiczną magistrali wiążą ze sobą obiekty komunikacyjne urządzeń magistralnych, a nie urządzenia jako odrębne elementy. Obiekty komunikacyjne jednego urządzenia mogą wchodzić w skład wielu różnych adresów grupowych, znajdujących się w różnych miejscach systemu. Jeden obiekt komunikacyjny może wchodzić w skład wielu adresów grupowych. Na przykład obiekt komunikacyjny aktora oprawy oświetleniowej może znajdować się w różnych adresach grupowych obiektów komunikacyjnych łączników, które go załączają z wielu różnych miejsc. Adresy fizyczne dotyczące urządzenia jako całości nie mają znaczenia w tworzeniu logicznej struktury powiązań. Adres fizyczny daje jedynie informację o zlokalizowaniu danego urządzenia w instalacji.

7.5. Potencjalne oszczędności przy wykorzystaniu systemu KNX

Efektywność energetyczna systemu KNX wynika z integracji systemów w budynku takich jak:

- instalacja oświetlenia i inne odbiorniki energii elektrycznej,
- instalacja ogrzewania, klimatyzacji, pomp ciepła, paneli solarnych, wentylacji wraz z rekuperacją,
- instalacja ciepłej wody użytkowej,
- instalacja sterująca osłonami przeciwsłonecznymi, tj. żaluzjami, roletami oraz szybami tzw. samomatowiejącymi (sterowanymi elektrycznie),
- instalacja zarządzająca dystrybucją i pomiarem energii – w tym fotowoltaiki oraz innych mediów.

Mając pod kontrolą wszystkie istotne instalacje, uzyskujemy możliwość optymalnego wykorzystania energii i eliminujemy wzajemną kompensację systemów, np. grzania i chłodzenia. Efektywność energetyczna jest osiągnięta przez sterowanie podsystemami w budynku.

Sterowanie oświetleniem (oszczędność energii do 30%)

Automatyczne włączanie oświetlenia przez czujniki ruchu po wykryciu ruchu i wyłączenie po nastawionym czasie (klatki schodowe, korytarze, garaże, łazienki, toalety, garderoby, oświetlenie zewnętrzne ciągów komunikacyjnych). Załączenie oświetlenia po wykryciu obecności przez czujniki obecności z pomiarem natężenia i dostosowanie do oświetlenia naturalnego (stanowiska pracy w biurach, magazynach, holach komunikacyjnych). Zmniejszenie natężenia oświetlenia za pomocą ściemniaczy (salon TV, korytarz, kuchnia). Korzyści ekonomiczne przy zastosowaniu czujników ruchu, obecności i ściemniaczy mogą sięgnąć aż do 30% kosztów oświetlenia. Przy zastosowaniu ściemniaczy oprócz oszczędności energii uzyskujemy miękki start podsystemów, eliminując duże prądy rozruchowe. Przykładowo zmniejszenie napięcia sieciowego o 10% podwaja żywotność lamp niezależnie od technologii ich wykonania.

Sterowanie żaluzjami

Oszczędność energii przez poprawę izolacji cieplnej podczas mrozów i silnego wiatru dzięki opuszczeniu żaluzji. Pozyskiwanie energii podczas odpowiedniego

nasłonecznienia w zimie przez absorpcję energii naturalnej – słonecznej – do wnętrza budynku dzięki podnoszeniu żaluzji czy sterowaniu szybami tzw. samomatowiejącymi.

Sterowanie komfortem (oszczędność do 40% energii)

Indywidualna kontrola temperatury w poszczególnych strefach grzewczych (grzanie/chłodzenie tylko tam i tylko wtedy, kiedy jest to potrzebne). Specyficzne tryby pracy komfort/czuwanie/noc/tzw. frost-protection z nastawami temperatur na odpowiednio 21/19/17/7 stopni (obniżenie temperatury o 1 stopień przynosi oszczędności rzędu około 6%). Integracja systemu zapewnienia komfortu z czujnikami otwarcia okien (wyłączenie ogrzewania po otwarciu okna). Oszczędności ekonomiczne przy zastosowaniu automatyki do sterowania komfortem mogą przynieść do 40% realnych oszczędności kosztów ogrzewania.

Integracja systemów w budynku (oszczędność do 45% energii)

Integrując wszystkie systemy w budynku: ogrzewanie, klimatyzację, wentylację, rekuperację, oświetlenie, żaluzje/rolety, uzyskujemy możliwość optymalnego wykorzystania energii i eliminujemy wzajemne zwalczanie systemów, np. grzania i chłodzenia. Zintegrowanie systemów w budynku może przynieść do 45% realnych oszczędności ogólnych kosztów budynku.

7.6. Oszczędności energii po zastosowaniu systemu KNX

Niewątpliwie automatyka czyni budynki bardziej efektywnymi. Zestrojenie (integracja) wszystkich systemów może przynieść duże oszczędności. Używanie wspólnej magistrali komunikacyjnej pozwala na optymalną, skoordynowaną kontrolę. Ogrzewanie, klimatyzacja, oświetlenie, rolety i żaluzje mogą np. być zestrojone z warunkami panującymi na zewnątrz budynku i regulowane przez interfejs. Dzięki temu można w pewien sposób ograniczyć zużycie energii. KNX spełnia wymagania najwyższej klasy właściwości energetycznych systemów automatyzacji budynków, które są zawarte w normie EN 15232:2017 [1]. Oznacza to, że KNX jest najlepiej dostosowany do spełnienia wciąż rosnących wymagań, dotyczących zużycia energii przez budynki. Z KNX można osiągnąć oszczędności energii wynoszące nawet 50%. Udowodniono to w licznych badaniach na obiektach rzeczywistych [3]:

- Nowy Budynek „SciTec” w szkole Oundle, Peterborough/Wielka Brytania. Dzięki zintegrowanej kontroli i regulacji zapewnionej przez KNX obniżono w tym projekcie konsumpcję energii o: 78% dzięki użyciu naturalnej wentylacji, 50% przez zastosowanie ogrzewania podłogowego w 16 różnych strefach, 60–70% przez ciągłą regulację światła i sensory ruchu. W sumie 40–60% mniej energii jest zużywane w porównaniu z konwencjonalnym budynkiem szkolnym.
- Centralne sterowanie miejskim oświetleniem za pomocą produktów KNX/Austria. Salzburg zredukował całkowite zużycie energii oświetlenia ulicznego o około 2,5% i tym samym nastąpiło zmniejszenie emisji CO₂ o 750 ton.
- Nowy bioklimatyczny biurowiec w Huesca/Hiszpania. Dzięki zastosowaniu w całym budynku systemu KNX zużycie energii zostało zredukowane o 40%.
- Kompleks biuro „Ceska pojistovna a.s” Praga/Czeska Republika. Systemy ochrony przeciwsłonecznej sterowane za pomocą technologii KNX znacząco pomagają polepszyć bilans energetyczny.
- Budynek firmy INTEL/Izrael. Oszczędność energii na oświetlenie może być zmniejszona do 50% (czujniki natężenia oświetlenia, obecności, bramki DALI-KNX).

Inne obiekty na świecie, w których wykonano badania energooszczędności budynku po instalacji technologii KNX, to:

- niskoenergetyczny budynek jednorodzinny/Austria,
- Uniwersytet w Bremie/Niemcy,
- kompleks biur w Neubiberg/Monachium,
- Guarda Polytechnic Institute w Guarda/Portugalia,
- biurowiec firmy Canon Espana S.A. Madryt/Hiszpania,
- hotel Nerocubo Trentino/Włochy.

Ogólnie wyniki, jakie uzyskano z pomiarów na obiektach i instalacjach, to:

- do 40% oszczędności z kontrolą ściemniania KNX,
- do 50% oszczędności z indywidualną kontrolą pomieszczeń KNX,
- do 60% oszczędności z kontrolą oświetlenia KNX,
- do 60% oszczędności z kontrolą wentylacji KNX.

7.7. Podsumowanie

Czynniki, które w największym stopniu wpływają na niskie koszty instalacji KNX, to koszty eksploatacyjne i w szczególności koszty inwestycji w porównaniu z systemami tradycyjnymi. Kluczowy w tym wypadku jest wymagany zakres funkcji. Koszty systemu KNX zwracają się najszybciej, jeżeli rozwiązanie obejmuje funkcje, które wykraczają poza możliwości tradycyjnych instalacji. Na terenie Polski istnieje Certyfikowane Laboratorium Budynków Inteligentnych. Mieści się ono na Politechnice Wrocławskiej – Wydział Elektroniki – Instytut Informatyki, Automatyki i Robotyki, gdzie można ukończyć certyfikowany kurs dot. przedmiotowej instalacji. Na Politechnice Śląskiej na Wydziale Automatyki, Elektroniki i Informatyki powstało Laboratorium Automatyki Budynkowej, gdzie prowadzi się szkolenia i kursy z zakresu budynkowych instalacji inteligentnych, w tym z systemu KNX. W celu uzyskania dużego wpływu systemów zarządzania budynkiem na efektywność energetyczną budynków instalacje technologiczne muszą umożliwiać indywidualne sterowanie dostawą każdej formy energii do każdego pomieszczenia. Systemy sterowania zarządzaniem budynkiem muszą sterować indywidualnie dostawą każdej formy energii do każdego pomieszczenia według zapotrzebowania. Systemy BMS muszą zapewniać współdziałanie poszczególnych instalacji technologicznych oraz muszą identyfikować zapotrzebowanie na energię w poszczególnych pomieszczeniach

Bibliografia

1. PN-EN 15232-1:2017-07 Energetyczne właściwości użytkowe budynków – Energetyczne właściwości użytkowe budynków – Część 1: Wpływ automatyzacji, sterowania i technicznego zarządzania budynkami – Moduły M10-4,5,6,7,8,9,10. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2017.
2. Duszczyk K., Dubrawski A., Dubrawski A., Pawlik M., Szafranski M.: Inteligentny budynek. Poradnik projektanta instalatora i użytkownika, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2019.
3. Opracowanie Energy Efficiency with KNX, www.knx.org, 2016.
4. Project Engineering for EIB Installations, Basic Principles, European Installation Bus Association, Brussels, Belgium.

5. Sauter T., Dietrich D., Kastner W.: EIB – Installation Bus System. Manual, Publicis Kommunikations Agentur GmbH GWA, Munich, Germany 2000.
6. KNX Association, KNX Advanced Course Documentation, 2009.
7. Klajn A., Bielówka M.: Podręcznik INPE dla elektryków. Zeszyt 10. Instalacja elektryczna w systemie KNX/EIB, Wydawnictwo SEP COSIW, Warszawa 2006.

8. PRZEKSZTAŁTNIK ENERGOELEKTRONICZNY ZASILAJĄCY NISKONAPIĘCIOWE ODBIORNIKI PRĄDU STAŁEGO W TRYBIE OFF GRID – WSPÓŁPRACA Z MAŁĄ TURBINĄ WIATROWĄ I LOKALNYM ZASOBNIKIEM ENERGII

8.1. Wprowadzenie

Nie sposób współcześnie rozpatrywać energetyki bez uwzględnienia udziału w niej odnawialnych źródeł energii (w skrócie OZE). Różnego rodzaju aspekty ekologiczne, ekonomiczne, społeczne czy polityczne przekładają się na ciągłe poszerzanie obszarów ich zastosowań. To z kolei wpływa na rozwój technologii zarówno samych źródeł (takich jak turbiny wiatrowe czy panele fotowoltaiczne), jak i pozostałych elementów systemu, które umożliwiają przekształcanie i odbiór wyprodukowanej energii oraz współpracę OZE z siecią elektroenergetyczną. Rozwiązania standardowe w makroskali, czyli o mocach wyrażanych w setkach kilowatów i większych, są stosowane już od dziesiątek lat, natomiast masowe zastosowanie OZE w skali mikro (czyli rozwiązania o mocach rzędu kilowatów) stało się możliwe dopiero wówczas, gdy udało się spełnić dwa warunki. Jednym jest znaczny wzrost sprawności niewielkich źródeł OZE, a drugim wyraźny spadek kosztów całej instalacji. Niewątpliwą zachętą do inwestowania przez osoby prywatne lub małe podmioty gospodarcze w energię odnawialną są dopłaty ze środków licznych programów rządowych czy samorządowych [1, 2, 7, 8].

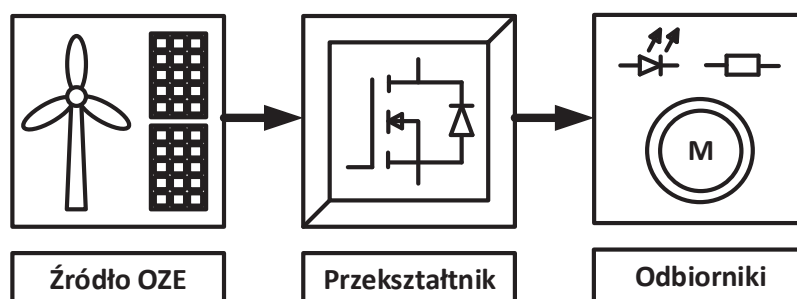
Niniejsze opracowanie stanowi podsumowanie wybranych doświadczeń zdobytych przez autorów w trakcie realizacji projektów przekształtników energoelektronicznych, przeznaczonych do współpracy z OZE. Przekształtniki te charakteryzowały się specyficznymi wymaganiami, czyli pracą wyspową, zasilaniem niskonapięciowych odbiorników prądu stałego (o sumarycznych mocach rzędu kilku kilowatów) oraz współpracą z akumulatorowymi zasobnikami energii. Praca wyspowa jest podyktowana faktem, że rozwiązania takie znajdują zastosowanie głównie do zasilania obiektów o utrudnionym dostępie do sieci elektroenergetycznej. Niskie wartości napięcia na wyjściu przekształtnika przekładają się na zwiększenie poziomu bezpieczeństwa osób

korzystających z tych urządzeń oraz personelu serwisującego. Warto nadmienić, że we wszystkich rozwiązaniach napięcie wyjściowe przekształtników wynosiło 12 V lub 24 V i nie przekraczało napięcia dotykowego dopuszczalnego długotrwale, czyli wartości 50 V dla napięcia stałego. Napięcia wyjściowe przekształtników odpowiadają również typowym wartościom napięć znamionowych akumulatorów, co przekłada się na obniżenie kosztów produkcji oraz serwisowania całego systemu.

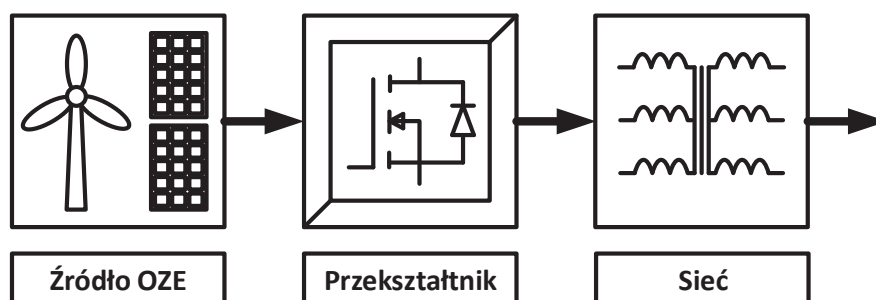
8.2. Klasyczne modele współpracy odnawialnych źródeł energii z odbiornikami energii elektrycznej

8.2.1. Tryby pracy OZE na sieć napięcia przemiennego

Podstawowym modelem współpracy odnawialnych źródeł energii z odbiornikami energii elektrycznej jest praca na sieć napięcia przemiennego. Źródła OZE mogą pracować w sposób wyspowy, zasilając tylko lokalne odbiorniki energii w wydzielonej sieci/installacji elektrycznej. Jest to, pod względem realizacji rozwiązań technicznych, najprostszy sposób wykorzystania OZE [3, 5, 6]. Taką pracę nazywa się trybem *off grid*, a jego ideę zobrazowano schematycznie na rys. 8.1.

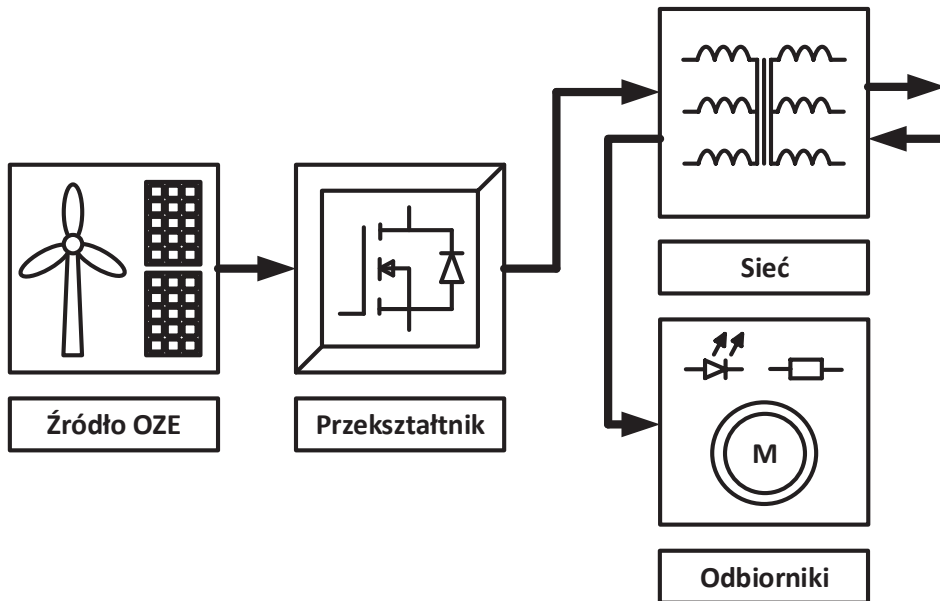


Rys. 8.1. Praca odnawialnych źródeł energii w trybie *off grid*
 Fig. 8.1. Operation of renewable energy sources in the *off grid* mode



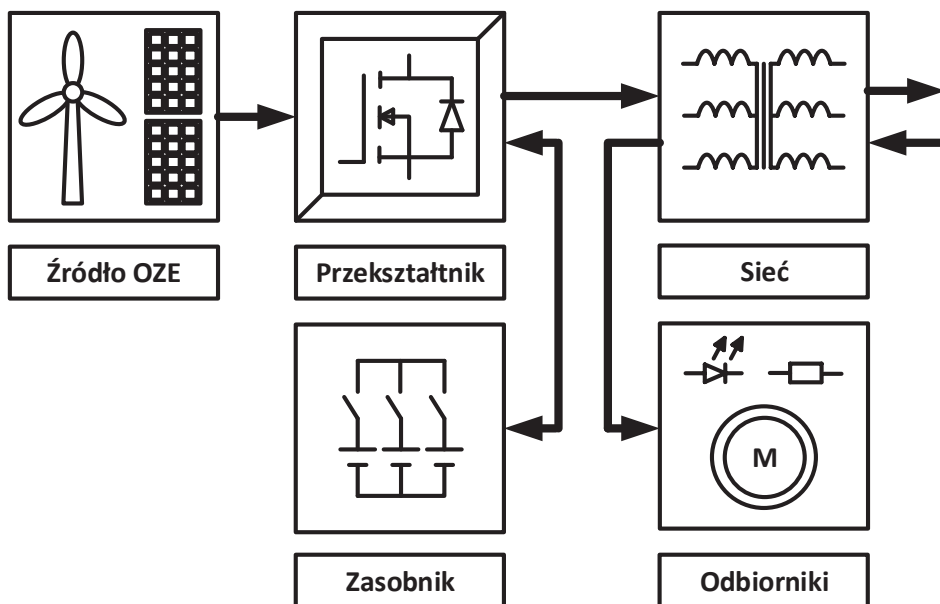
Rys. 8.2. Praca odnawialnych źródeł energii w trybie *on grid*
 Fig. 8.2. Operation of renewable energy sources in the *on grid* mode

Innym klasycznym sposobem pracy OZE jest tryb nazywany *on grid* (rys. 8.2). Polega on na przekształceniu energii pochodzącej ze źródła odnawialnego do energii w postaci napięcia przemiennego o parametrach (napięciu i częstotliwości) sieciowych i oddaniu jej do sieci elektroenergetycznej [4, 5]. Z uwagi na konieczność synchronicznej współpracy przekształtnika energoelektronicznego z siecią elektroenergetyczną ten tryb pracy jest bardziej wymagający pod względem realizacji praktycznej.



Rys. 8.3. Praca odnawialnych źródeł energii w trybie *on/off grid*

Fig. 8.3. Operation of renewable energy sources in the *on/off grid* mode



Rys. 8.4. Praca odnawialnych źródeł energii w trybie *on/off grid* z wykorzystaniem zasobnika energii
Fig. 8.4. Operation of renewable energy sources in the *on/off grid* mode with the use of an energy storage

W rozwiązaniach skali mikro najlepsze rezultaty dają systemy umożliwiające pracę w trybie *on/off grid*. Energia wytworzona przez OZE jest przekształcana i zasila odbiorniki, a jej nadwyżki są oddawane do sieci elektroenergetycznej. W przypadku zwiększonego zapotrzebowania na moc lub braku możliwości jej dostarczenia przez OZE niedobór ten jest uzupełniany energią pobieraną z sieci (rys. 8.3). Część współczesnych rozwiązań *on/off grid* jest również wyposażona w lokalne magazyny energii, co umożliwia bardziej elastyczne zarządzanie energią (rys. 8.4). Rozwiązania takie zapewniają zasilanie odbiorników w sieci lokalnej również w przypadku odłączenia lub awarii sieci elektroenergetycznej przy jednoczesnym spadku mocy wytwarzanej przez OZE [7–9].

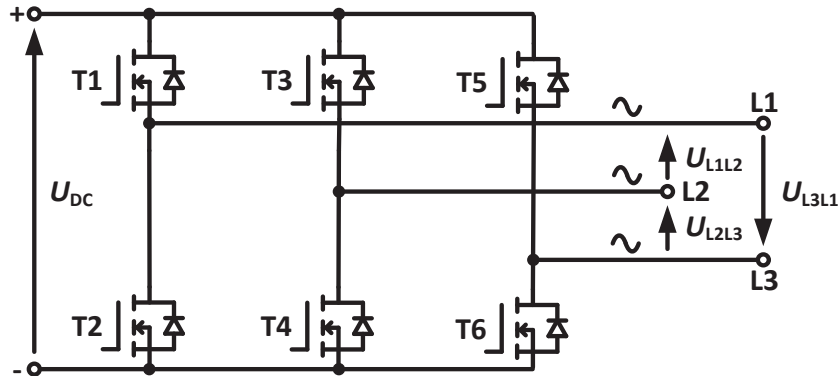
Zarządzanie dwukierunkowym przepływem energii, konieczność synchronizacji pracy przekształtnika z siecią elektroenergetyczną oraz optymalne wykorzystanie zasobnika energii powodują, że techniczna realizacja rozwiązań *on/off grid* jest najtrudniejsza spośród wszystkich możliwych trybów pracy.

8.2.2. Przekształtnik

Wszystkie wyżej wymienione klasyczne modele współpracy OZE z odbiornikami energii elektrycznej w postaci napięcia przemiennego wymagają zastosowania jakiegoś rodzaju przekształtnika. Jest to urządzenie energoelektroniczne, którego zadanie polega na przekształceniu energii elektrycznej dostarczanej przez OZE do energii w postaci sinusoidalnego napięcia przemiennego (o amplitudzie oraz częstotliwości sieciowej) i przekazaniu jej do sieci elektroenergetycznej lub bezpośrednio do odbiorników. Niezależnie od wybranego trybu pracy (*off grid*, *on grid* lub *on/off grid*) oraz bez względu na zastosowane źródło OZE (panele PV lub turbina wiatrowa) głównym podzespołem przekształtnika jest falownik napięcia. Jest on zbudowany z sześciu w pełni sterowalnych zaworów energoelektronicznych, jakimi są tranzystory mocy. Dla zakresu dużych mocy (rzędu setek kilowatów i wyższych) do konstrukcji falownika stosuje się bipolarne tranzystory mocy z izolowaną bramką (IGBT). Z kolei dla mocy małych i średnich (na poziomie kilkunastu/kilkudziesięciu kilowatów) do budowy falownika używa się unipolarnych tranzystorów mocy (MOSFET). Podstawową topologią falownika z tranzystorami MOSFET przedstawiono na rys. 8.5.

Falownik zasilany jest ze źródła napięcia stałego (U_{DC} z rys. 8.5). Oznacza to, że energia odbierana ze źródła OZE musi najpierw zostać przekształcona do postaci napięcia stałego, np. przez klasyczny prostownik diodowy. Falownik, dzięki odpowiedniemu sterowaniu tranzystorami (oznaczonymi od T1 do T6), przekształca

napięcie stałe z wejścia do postaci trójfazowego napięcia przemiennego (U_{L1L2} , U_{L2L3} , U_{L3L1}) na wyjściu. Proces przekształcania energii przez falownik charakteryzuje się wysoką sprawnością, która zazwyczaj osiąga wartości na poziomie rzędu 95%.



Rys. 8.5. Topologia trójfazowego falownika napięcia

Fig. 8.5. Topology of a three-phase voltage inverter

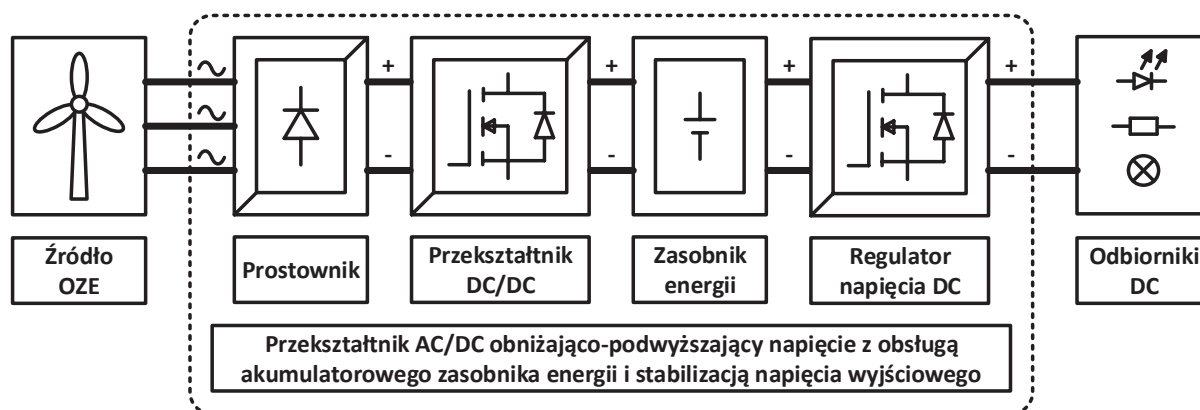
Przekształtniki pracujące na sieć napięcia przemiennego są bardzo szczegółowo opisane w literaturze i od wielu lat są powszechnie stosowane w energetyce odnawialnej. Zwiększające się ciągle zainteresowanie wykorzystywaniem OZE powoduje, że przekształtniki dla energetyki odnawialnej są produkowane w coraz większych seriach. Obniża to całkowite koszty produkcji, wymusza na dostawcach nieustanną konkurencję pod względem jakości produktów, wydłużania ich czasu życia, zwiększania funkcjonalności oraz ceny. Z kolei adaptacja seryjnie produkowanych przekształtników OZE na potrzeby pracy na odbiorniki napięcia stałego, zwłaszcza w zakresie małych mocy, jest niemożliwa. W takich rozwiązaniach konieczne jest zastosowanie innego rodzaju przekształtników energoelektronicznych.

8.3. Niskonapięciowy przekształtnik *off grid* przeznaczony do współpracy ze źródłem OZE i z akumulatorowym zasobnikiem energii

8.3.1. Struktura przekształtnika

Instalacje OZE o niewielkim poziomie dostarczanych mocy, w których odbiorniki zasilane są napięciem stałym, wymagają użycia innego rodzaju przekształtnika niż falownik [5, 7]. W dalszej części omówiono przekształtnik współpracujący z turbiną wiatrową i zasilający odbiorniki prądu stałego. Rozwiązanie to jest o tyle ciekawe, że w porównaniu z popularnymi przekształtnikami współpracującymi z panelami

fotowoltaicznymi charakteryzuje się większym stopniem złożoności oraz wymaga zastosowania dodatkowych zabezpieczeń. Ogólną strukturę przekształtnika przedstawiono na rys. 8.6.

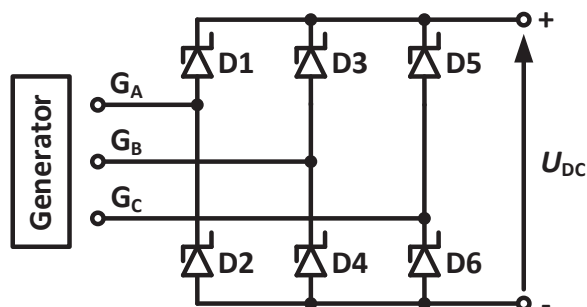


Rys. 8.6. Schemat budowy przekształtnika AC/DC małej mocy pracującego w trybie *off grid*
 Fig. 8.6. Diagram of the construction of a low-power AC/DC converter operating in the *off grid* mode

Przekształtnik zbudowany jest z kilku zasadniczych elementów: prostownika, głównego przekształtnika DC/DC obniżająco-podwyższającego, zasobnika energii oraz dodatkowego przekształtnika wyjściowego, zapewniającego odpowiedni poziom napięcia i prądu wyjściowego. Wszystkie te podzespoły z jednej strony muszą być możliwie tanie i cechować się prostą konstrukcją, a z drugiej zapewniać możliwie najwyższą sprawność przetwarzania energii.

8.3.2. Prostownik

Energia przetwarzana przez przekształtnik pochodzi z turbiny wiatrowej, która napędza trójfazowy generator elektryczny. We współczesnych rozwiązaniach stosuje się przede wszystkim generatory z magnesami trwałymi. Charakteryzują się one wysoką sprawnością, korzystnym współczynnikiem objętościowej gęstości mocy, dużą niezawodnością, długim czasem między kolejnymi przeglądami okresowymi oraz brakiem konieczności stosowania dodatkowych układów wzbudzenia. Generator dostarcza trójfazowe napięcie przemiennie, które jest proporcjonalnie zależne od prędkości obrotowej. Aby zapewnić możliwie jak najwyższą sprawność całego procesu przetwarzania energii, napięcie wyjściowe z generatora powinno być nieco wyższe od napięcia znamionowego zasilanych odbiorników, czyli w okolicach kilkudziesięciu woltów. Przemienne napięcie z generatora należy przekształcić do postaci napięcia stałego. Podstawowym układem realizującym to zadanie jest prostownik diodowy. Schemat trójfazowego prostownika diodowego zamieszczono na rys. 8.7.



Rys. 8.7. Prostownik trójfazowy z diodami Schottky'ego
 Fig. 8.7. Three-phase rectifier with Schottky diodes

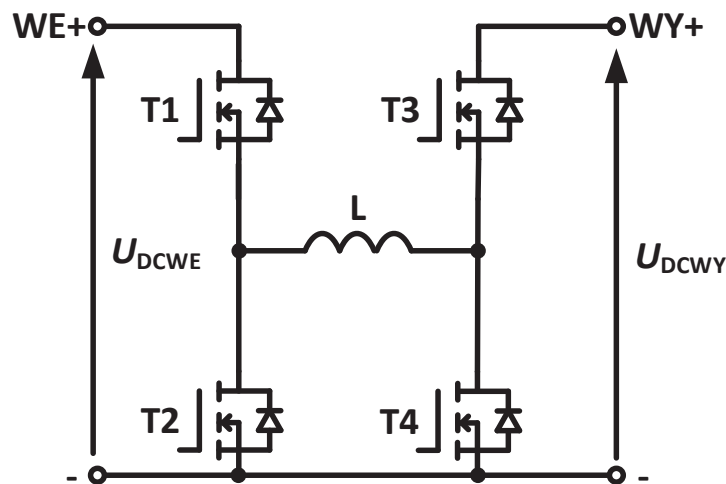
W obwodach pracujących przy niskich napięciach szczególną uwagę zwraca się na ograniczanie spadków napięć występujących na połączeniach elektrycznych oraz na poszczególnych podzespołach. Wobec tego również spadki napięcia w prostowniku powinny być możliwie jak najmniejsze. Jednak typowe diody prostownicze (diody złączowe p-n), spolaryzowane w kierunku przewodzenia, charakteryzują się spadkiem napięcia w granicach od około 0,7 V do 1,1 V. W odniesieniu do napięć dostarczanych przez generator, które mieszczą się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu woltów, stanowi to wyraźnie zauważalną wartość. Przekłada się to na zwiększenie strat (wydzielanych w postaci ciepła) i obniżenie sprawności całego przekształtnika. Prostem, skutecznym i zarazem najtańszym sposobem obniżenia spadku napięcia wnoszonego przez prostownik jest stosowanie diod Schottky'ego. Dzięki wykorzystaniu złącza metal-półprzewodnik charakteryzują się one mniejszymi spadkami napięcia w kierunku przewodzenia. Parametr ten mieści się zwykle w przedziale od 0,3 V do 0,5 V. W porównaniu z diodami złączowymi p-n jest to więc wartość około dwukrotnie mniejsza.

Dalsze poszukiwanie możliwości obniżenia strat w prostowniku wymusza stosowanie sterowanych prostowników aktywnych. Są to rozwiązania o dużym stopniu komplikacji, wymagają osobnego układu sterowania, a ich realizacja praktyczna jest zdecydowanie droższa. W instalacjach OZE małych mocy, gdzie istotnymi kryteriami wyboru stosowanych rozwiązań są cena oraz prostota konstrukcji, prostowniki aktywne nie znajdują zastosowań na dużą skalę.

8.3.3. Przekształtnik DC/DC

Przy zmiennej prędkości wiatru napięcie dostępne na zaciskach generatora, a co za tym idzie – również napięcie na wyjściu prostownika, ulega znacznym zmianom. Z kolei

odbiorniki energii wymagają dostarczania napięcia o stałej wartości. Podobnie proces ładowania akumulatorowego zasobnika energii narzuca konkrety profil napięcia, tak żeby wykorzystać go optymalnie i nie doprowadzić do jego przeładowania bądź uszkodzenia. Aby zapewnić stałą wartość napięcia na wyjściu przy zmiennym w szerokim zakresie napięciu wyjściowym i jednocześnie maksymalnie wykorzystać energię dostarczaną przez źródło OZE, należy zastosować przekształtnik energoelektroniczny umożliwiający zarówno podwyższanie, jak i obniżanie napięcia. Spośród kilku znanych topologii przekształtników tej klasy w aplikacjach niskonapięciowych stosuje się głównie przekształtnik obniżająco-podwyższający, którego schemat pokazano na rys. 8.8. Swoją popularność zawdzięcza on prostej konstrukcji.



Rys. 8.8. Topologia przekształtnika DC/DC obniżająco-podwyższającego napięcie
Fig. 8.8. DC/DC converter topology to step up and down the voltage

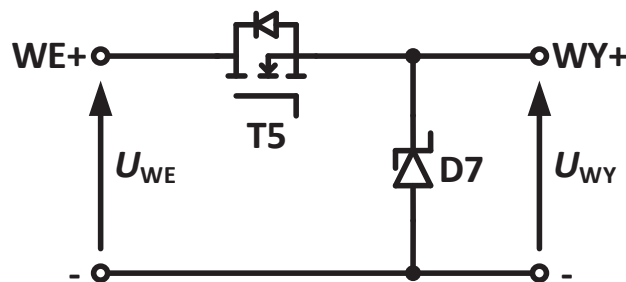
Przekształtnik obniżająco-podwyższający napięcie zbudowany jest z czterech unipolarnych tranzystorów mocy (T1–T4) oraz z dławika (L). Tranzystory przełączane są z dużą częstotliwością (rzędu dziesiątek lub setek kiloherców). Dzięki pracy z dużymi częstotliwościami możliwe jest znaczne obniżenie wartości indukcyjności dławika L, a w konsekwencji również zmniejszenie jego wymiarów oraz redukcja masy. Sekwencja przełączania tranzystorów jest zależna od trybu pracy (podwyższanie lub obniżanie napięcia), a sygnały sterujące są wypracowywane w mikroprocesorowym układzie sterowania. Na etapie projektowania przekształtnika należy zwracać uwagę, aby wybierać tranzystory o możliwie najniższej wartości parametru R_{DSon} . Jest to rezystancja pomiędzy elektrodami drenu i źródła tranzystora w stanie załączenia. Stanowi ona jedno z dwóch głównych źródeł strat mocy w tranzystorze. Drugim są straty związane z procesem przełączania tranzystorów. Obecnie produkowane są

niskonapięciowe tranzystory MOSFET, w których parametr R_{DSon} osiąga wartości na poziomie pojedynczych miliomów. Napięcie zasilające przekształtnik (napięcie wyjściowe prostownika diodowego) podłączone jest do zacisku z symbolem WE+ oraz do masy. Jest to zacisk oznaczony na rys. 8.8 symbolem minus (-). Masa jest potencjałem wspólnym dla wejścia i wyjścia przekształtnika, czyli jest to przekształtnik bez izolacji galwanicznej wejścia i wyjścia. Napięcie wyjściowe przekształtnika dostępne jest na zacisku oznaczonym jako WY+. Jest ono podłączone do dodatniego bieguna zasobnika energii (akumulatora).

Tranzystory wejściowe (T1 i T2) połączone są w sposób, który nazywa się układem półmostkowym. Dren tranzystora T1 podłączony jest do potencjału dodatniego, a jego źródło jest zwarte z drenem tranzystora T2 i dławikiem, natomiast źródło tranzystora T2 podłączone jest do potencjału ujemnego. W analogicznej konfiguracji pracują tranzystory T3 oraz T4. Wykorzystanie układów półmostkowych znacznie upraszcza również realizację układów wyzwalań tranzystorów. Można tutaj zastosować popularne scalone układy wyzwalań typu Bootstrap. Są one bardzo dobrym rozwiązaniem w obwodach niskonapięciowych. Wymagają niewielkiej liczby dodatkowych zewnętrznych elementów biernych, co upraszcza konstrukcję urządzenia oraz obniża jego koszt.

8.3.4. Regulator napięcia stałego

Kolejnym podzespołem jest regulator napięcia wyjściowego. Jest to nieizolowany przekształtnik obniżający typu DC/DC. Schemat jego obwodów głównych pokazano na rys. 8.9.



Rys. 8.9. Schemat regulatora napięcia stałego
Fig. 8.9. Diagram of a DC voltage regulator

Zadaniem tego przekształtnika jest utrzymywanie napięcia dostarczanego do obciążenia na wymaganej wartości. Regulacja jest możliwa dzięki przełączaniu z dużą częstotliwością tranzystora T5. Uzyskuje się w ten sposób efekt modulacji napięcia,

które z punktu widzenia odbiorników jest stałe. Proces regulacji jest możliwy tylko pod warunkiem, że napięcie wejściowe ma wartość większą niż zadane napięcie wyjściowe. W sytuacji, w której napięcie wejściowe jest mniejsze lub równe oczekiwanej znamionowej wartości napięcia na wyjściu, tranzystor T5 załączony jest na stałe. Pracuje on wtedy jako wyłącznik, zapewniając odłączenie obciążenia w przypadku wystąpienia zwarcia w odbiornikach lub wykrycia stanu rozładowania akumulatora. Dioda D7 jest diodą zwrotną i umożliwia bezpieczne rozładowanie energii zgromadzonej w odbiornikach o charakterze indukcyjnym. Regulator ten cechuje się prostą konstrukcją. Stosując w nim tranzystory MOSFET o niskiej wartości współczynnika R_{DSon} oraz wybierając jako diodę zwrotną diody Schottky'ego, zapewnia się maksymalizację jego sprawności.

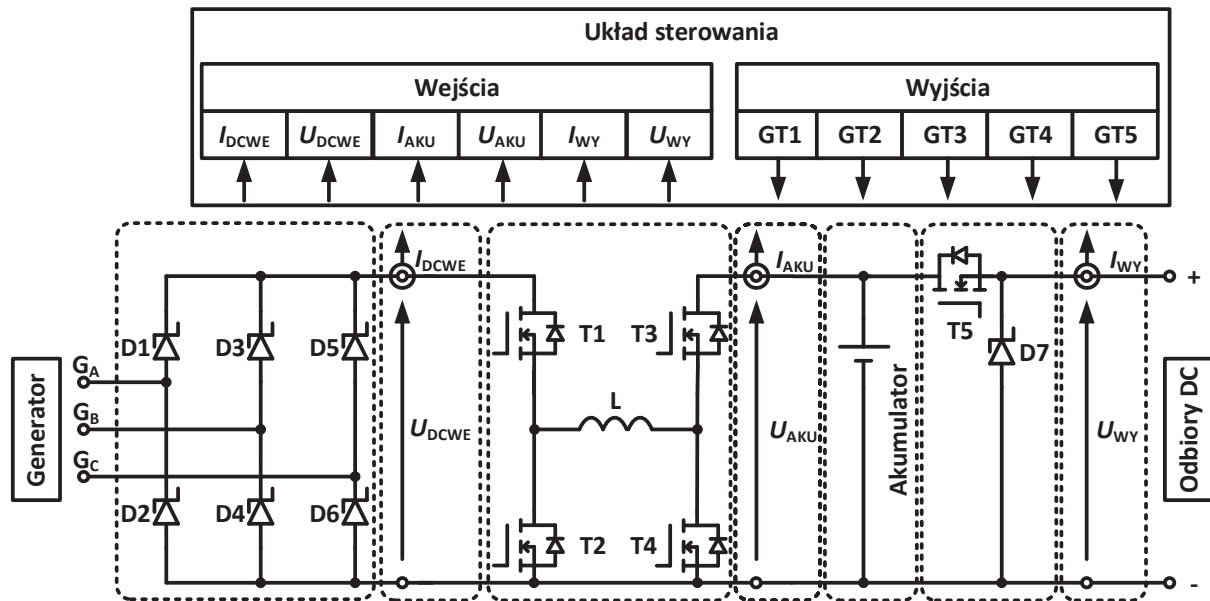
8.3.5. Układ sterowania i system zabezpieczeń

Mikroprocesorowy układ sterowania przekształtnikiem

Do zapewnienia skutecznej pracy całego przekształtnika niezbędny jest układ sterowania. Współczesne rozwiązania opierają się na systemach mikroprocesorowych, które zapewniają dużą szybkość pracy, obsługę pomiarowych sygnałów analogowych z rozdzielczością na poziomie kilkunastu lub nawet kilkudziesięciu bitów, sprzętowo (czyli możliwie najszybszą) realizację sterowania modulacją szerokości impulsów na wyjściach cyfrowych, obsługują szeroką gamę sposobów komunikacji z innymi urządzeniami cyfrowymi oraz – co najważniejsze – umożliwiają realizację skomplikowanych algorytmów sterowania. Główne wejściowe i wyjściowe sygnały mikroprocesorowego układu sterowania przekształtnikiem AC/DC obniżająco-podwyższający napięcie z obsługą akumulatorowego zasobnika energii i stabilizacją napięcia wyjściowego zamieszczono na rys. 8.10.

Do poprawnej realizacji algorytmu sterowania pracą przekształtnika mikroprocesorowy układ sterowania musi mierzyć następujące wielkości analogowe: prąd i napięcie prostownika (I_{DCWE} , U_{DCWE}), prąd i napięcie wyjściowe z obniżająco-podwyższającego przekształtnika DC/DC, czyli jednocześnie prąd i napięcie akumulatora (I_{AKU} , U_{AKU}), prąd i napięcie obciążenia (I_{WY} , U_{WY}). Pomiaru prądów dokonuje się, stosując scalone przetworniki pomiarowe, natomiast pomiary napięć najczęściej realizowane są z wykorzystaniem operacyjnych wzmacniaczy pomiarowych. Są to rozwiązania tanie i zapewniają galwaniczną separację obwodów pomiarowych od systemu mikroprocesorowego. Na podstawie zmierzonych wartości

analogowych algorytm wypracowuje sygnały sterujące pracą poszczególnych tranzystorów (GT1, GT2, GT3, GT4, GT5). Są to informacje w postaci dwustanowych sygnałów cyfrowych. Aby skutecznie przełączać tranzystory, sygnały te są przetwarzane w układach wyzwiania. Zapewniają one na swoich wyjściach poziomy napięcie niezbędne do wyzwolenia bramek tranzystorów MOSFET oraz separację galwaniczną systemu mikroprocesorowego od obwodów wysokoprądowych.

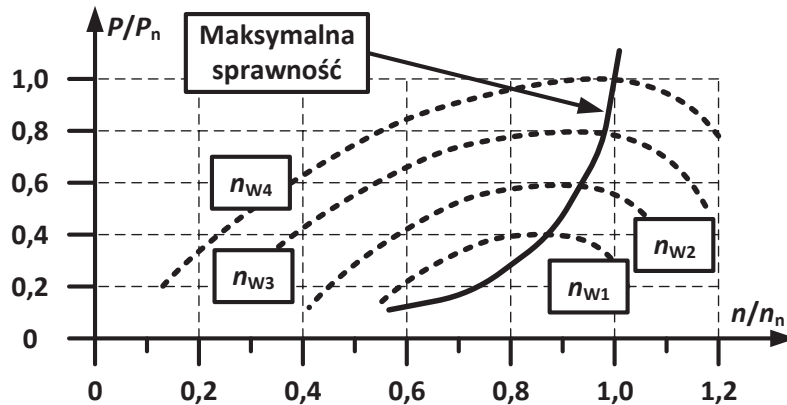


Rys. 8.10. Najważniejsze sygnały wejściowe i wyjściowe mikroprocesorowego układu sterowania
 Fig. 8.10. The most important input and output signals of the microprocessor control system

Algorytm sterowania

Algorytm sterowania zawarty w pamięci układu mikroprocesorowego realizuje wiele różnych funkcji. Najważniejszą z nich jest sterowanie przekształtnikiem w taki sposób, aby optymalnie korzystać z mocy dostarczanej przez odnawialne źródło energii. W celu optymalnego wykorzystania energii dostarczanej przez generator wiatrowy w mikroprocesorowym układzie sterowania zaimplementowany jest algorytm poszukiwania punktu mocy maksymalnej. Punkt ten wyznacza się na charakterystyce zewnętrznej generatora. Określa ona zależność mocy generatora (P) w funkcji jego prędkości obrotowej (n). Na rys. 8.11 przedstawiono rodzinę charakterystyk zewnętrznych, wyznaczonych przy różnych prędkościach wiatru (oznaczonych od n_{w1} do n_{w4}). Charakterystyki wykreślono w jednostkach względnych, odnosząc moc oraz prędkość generatora do wartości znamionowych (P/P_n oraz n/n_n). Wyznaczenie mocy generatora jest realizowane przez pomiar prądu i napięcia za prostownikiem (I_{DCWE} , U_{DCWE}). Rozwiązanie to jest proste, skuteczne, a koszt jego praktycznej realizacji jest

stosunkowo niski. Poruszając się po punktach mocy maksymalnej, uzyskuje się charakterystykę sterowania przekształtnikiem. Moc uzyskana z generatora jest wykorzystywana do ładowania akumulatora oraz do zasilania odbiorników DC. O rozdziale mocy decyduje system sterowania, biorąc pod uwagę aktualny stan naładowania akumulatora oraz zapotrzebowanie odbiorników DC na moc.



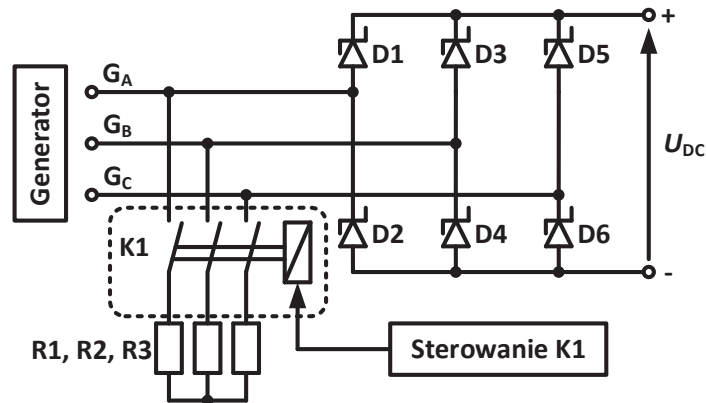
Rys. 8.11. Charakterystyka sterowania wyznaczona na podstawie kryterium maksymalnej sprawności
Fig. 8.11. Control characteristics determined on the basis of the criterion of maximum efficiency

Elementy systemu zabezpieczeń

Na rys. 8.10 zaznaczono te sygnały pomiarowe i sterujące, które są niezbędne dla pracy głównych obwodów przekształtnika. Służą one również do realizacji zabezpieczeń przeciążeniowych i nadnapięciowych, które stanowią standardowe rozwiązania w urządzeniach energoelektronicznych, natomiast z uwagi na to, że źródłem energii jest turbina wiatrowa, system sterowania musi zapewniać jej bezpieczne i skuteczne zatrzymanie w przypadku wykrycia jakiegoś stanu awaryjnego. Zatrzymanie elementów wirujących nie może odbywać się gwałtownie. Skokowa zmiana prędkości mas wirujących może doprowadzić do mechanicznego uszkodzenia turbiny oraz połączeń mechanicznych z generatorem. Aby zapewnić kontrolowane zatrzymanie awaryjne turbiny, można zastosować rozwiązanie, które przedstawiono na rys. 8.12.

Napięcie generatora jest wprost proporcjonalne do jego prędkości obrotowej. Zatem zbyt wysoka wartość napięcia na wyjściu prostownika (U_{DC}) świadczy o zbyt dużej prędkości obrotowej turbiny. Jest to jeden z możliwych stanów awaryjnych. Aby w takiej sytuacji zrealizować procedurę hamowania awaryjnego, załącza się przekaźnik K1. Łączy on równolegle do zacisków generatora trzy rezystory hamujące (R1, R2 oraz R3). Skutkiem tego załączenia jest wzrost wartości prądu generatora. Powoduje to zwiększenie wytwarzanego momentu hamującego, co prowadzi do obniżenia prędkości

obrotowej. Po osiągnięciu bezpiecznej prędkości obrotowej można dodatkowo załączyć luzownik wirnika generatora, który zahamuje już bezpiecznie turbinę.



Rys. 8.12. Układ awaryjnego hamowania generatora

Fig. 8.12. Generator emergency braking system

8.4. Podsumowanie

Niskonapięciowe odbiorniki prądu stałego mogą być zasilane z odnawialnych źródeł energii pracujących w trybie *off grid*. Źródło OZE wraz z przekształtnikiem stanowią system OZE. Systemy te są często wyposażone również w zasobniki energii, co znacznie zwiększa elastyczność wykorzystania wytworzonej energii. Zasobniki akumulują wytworzone nadwyżki energii i w przypadku spadku mocy lub wyłączenia źródła OZE oddają zgromadzoną energię do odbiorników. Wobec przekształtników stosowanych w takich systemach stawia się wiele wymagań. Powinny one być możliwie tanie, charakteryzować się prostą budową oraz maksymalną sprawnością przetwarzania energii. Muszą pracować w szerokim zakresie zmian prędkości wiatru i dodatkowo gwarantować realizację procedur zatrzymania awaryjnego. Wszystkie te wymagania spełnia obniżająco-podwyższający przekształtnik AC/DC, którego najważniejszymi cechami są:

- zasilanie z wysokosprawnego generatora napięcia przemiennego o magnesach trwałych, który może pracować w szerokim zakresie zmian prędkości wiatru,
- zastosowanie klasycznego prostownika trójfazowego, ale zbudowanego z diod o możliwie najniższych spadkach napięcia,
- wysokosprawne przetwarzanie energii w przekształtniku głównym oraz w regulatorze napięcia wyjściowego, które są zbudowane z unipolarnych tranzystorów mocy o małej wartości współczynnika R_{DSon} ,

- możliwość niezależnej regulacji mocy dostarczanej do zasobnika oraz do obciążenia,
- sterowanie opierające się na systemie mikroprocesorowym i realizujące algorytm poszukiwania mocy maksymalnej generatora,
- realizacja funkcji bezpieczeństwa, w tym również procedury zatrzymania awaryjnego turbiny wiatrowej.

Bibliografia

1. Bodzek K.: Funkcjonalności rynku technicznego systemu (WSE) zapewniające dostęp elektroprosumencki do sieci SN/nN operatora sieciowego OSD, Energetyka, lipiec 2021.
2. Bogalecka E., Krzemiński Z.: Efektywność ekonomiczna hybrydowej mikroinstalacji OZE, XIX Konferencja Naukowa Aktualne Problemy w Elektroenergetyce APE'19, Jastrzębia Góra, 12-14 czerwca 2019.
3. Inwertery dla odnawialnych źródeł energii...: <https://www.twerd.pl/index.php/produkty/inwertery-fotowoltaiczne-i-wiatrowe>.
4. Jarek G., Jeleń M., Michalak J., Zygmantowski M.: Sterowanie przekształtnikiem AC/DC w interfejsie energoelektronicznym dla mikroinstalacji prosumenckiej, Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe, nr 2/2016.
5. Kaźmierkowski M.: Energoelektronika w odnawialnych źródłach energii i systemach generacji rozproszonej, cz. 1, <http://www.energoelektronika.pl/do/ShowNews?id=937>.
6. Krystkowiak M., Gwóźdź M.: Przekształtnik energoelektroniczny pełniący funkcję sprzęgu między siecią energetyczną a zespołem paneli fotowoltaicznych PV, Maszyny Elektryczne – Zeszyty Problemowe, nr 1/2015.
7. Michalak J., Zygmantowski M.: Przekształtniki energoelektroniczne w EP, Biblioteka źródłowa energetyki prosumenckiej 2016, https://ppte2050.pl/platforma/bzep/static/uploads/michalak_zygmantowski_przelksztaltniki_energoelektroniczne_w_ep2.pdf.
8. Raport: Energia odnawialna – coraz bardziej atrakcyjna dla biznesu, ale podatna na zawirowania polityczne, <https://elektronikab2b.pl/raporty>.
9. Regulacja rozproszonych źródeł energii elektrycznej w instalacjach ON/OFF GRID, Park Naukowo-Technologiczny Euro-Centrum, Katowice 2014.

9. RECYKLING CHEMICZNY ODPADOWYCH ŁOPAT TURBIN WIATROWYCH – CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW SOLWOLIZY WRAZ Z OPTYMALIZACJĄ WARUNKÓW PROWADZENIA PROCESU

9.1. Wprowadzenie

Energia wiatrowa jest czystym, odnawialnym, nieograniczonym i zrównoważonym źródłem energii, której znaczenie w dążeniu do realizacji postanowień klimatycznych Europejskiego Zielonego Ładu ciągle rośnie. Obecnie energia kinetyczna wiatru wykorzystywana jest głównie do wytwarzania energii elektrycznej. Zainteresowanie i stosowanie tego źródła energii odnawialnej w coraz większej skali odnotowuje w ostatnich latach stały wzrost. Tylko w 2020 roku nowa zainstalowana moc oddanych do użytku turbin wiatrowych wynosiła 93 GW, dając łączną światową moc farm wiatrowych o wartości 742,7 GW (707,4 GW na lądzie i 35,5 GW na morzu) [1]. Łopaty turbin wiatrowych (WTB), czyli jeden z podstawowych ich elementów, wraz z rozwojem technologii stają się coraz większe, mocniejsze i cięższe, tak aby zaspokoić rosnące zapotrzebowanie na energię. Obecnie w Europie dostępnych jest 205 GW zainstalowanej mocy energii wiatrowej, a do 2030 roku Unia Europejska (UE) ma w planach oddanie dodatkowych 323 GW [2]. Obecnie energia wiatrowa odpowiada już za 15% zapotrzebowania UE na energię elektryczną i przewiduje się, że do 2030 roku wartość ta osiągnie 30%. Przewiduje się, że znaczna liczba zainstalowanych turbin wiatrowych oddanych do użytku w roku 2000 osiągnie koniec okresu eksploatacji i zostanie przeznaczona do utylizacji w latach 2020–2030. W roku 2020 wskaźnik zainstalowanych w całej Europie turbin wiatrowych starszych niż 15 lat osiągnął 28%, z czego 41–57% to turbiny zainstalowane w Niemczech, Hiszpanii i Danii [3]. Prognozuje się, że w roku 2023 turbiny wiatrowe o łącznej mocy 4 GW (około 6000 turbin) może wymagać likwidacji ze względu na wygaśnięcie dwudziestoletniego okresu wsparcia technicznego [4]. W trakcie normalnej eksploatacji każdego roku około 2,4% łopat wszystkich turbin wiatrowych musi zostać wymienionych. W latach 2021–2025 w samych Stanach Zjednoczonych zostanie usuniętych około 8000 zużytych łopat,

co daje $96 \cdot 10^6$ kg opadów kompozytowych [5]. Wiele elementów turbin wiatrowych można poddać recyklingowi; jednak wobec łopat wykonanych z kompozytowych tworzyw sztucznych rzadko stosuje się metody ponownego ich przetwarzania [6]. Łopaty turbin wiatrowych są zaprojektowane tak, aby wytrzymać złożone obciążenia w warunkach erozji przez wiele lat, w wyniku czego są wyjątkowo odporne na zmęczenie i rozkład nawet po upływie okresu użytkowania. Obecnie jedną z najpopularniejszych metod rozwiązywania problemu utylizacji łopat jest ich składowanie. Składowanie łopat w ziemi lub na otwartych przestrzeniach powoduje duże obciążenie dla środowiska oraz marnuje ogromne ilości zasobów i energii.

Łopaty turbin wiatrowych są często wykonane z różnych materiałów, takich jak powłoki termoplastyczne, kompozyty termoutwardzalne zbrojone włóknem szklanym oraz, w niektórych przypadkach, włóknem węglowym. Do ich produkcji ponadto wykorzystuje się drewno (balsa) i spoiwa mające szerokie zastosowanie [7, 8]. Wszystko to sprawia, że ponowne rozłożenie łopat na elementy składowe jest niezwykle trudne, jednak konieczne w celu uzyskania efektywnego procesu recyklingu. Łącznie 2,5 miliona ton materiału kompozytowego jest wykorzystywanych w sektorze energetyki wiatrowej na całym świecie [6]. Wraz z szybkim rozwojem sektora energetyki wiatrowej rośnie stosowanie i popyt na łopaty turbin wiatrowych. Przewiduje się, że od 12 kg do 15 kg kompozytów, w tym materiału łopaty, jest wymagane na każdy 1 kW dodatkowej mocy [9]. W rezultacie największa turbina wiatrowa o mocy 15 MW z wirnikiem o średnicy 222 metrów uruchomiona w porcie w Rotterdamie w Holandii wymaga około 225 ton materiału kompozytowego. Niestety, ze względu na zastosowanie w ich matrycy usieciowanych polimerów termoutwardzalnych, nie można ich poddać ponownemu przetopieniu lub formowaniu jak w przypadku polimerów termoplastycznych [10].

Składowanie i spalanie są podstawowymi metodami przetwarzania zużytych łopat, jednak metody te utrudniają racjonalne wykorzystanie zasobów i zanieczyszczają środowisko. Najlepszym sposobem radzenia sobie z odpadami w celu ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju jest ich recykling i ponowne wykorzystanie, dzięki czemu energia wiatrowa stanie się naprawdę „czystą energią”. Opracowano wiele metod recyklingu kompozytów termoutwardzalnych, które można zaliczyć głównie do trzech kategorii: recykling mechaniczny [11], recykling termiczny [10] i recykling chemiczny [12]. Współprzetwarzanie i recykling mechaniczny mają obecnie najwyższy, 9. poziom gotowości technologicznej (TRL) spośród metod recyklingu [13]. Łopaty turbin mogą tu stanowić część materiału wsadowego, np. do produkcji cementu klinkierowego oraz ciepła. Najkorzystniejszym aspektem recyklingu mechanicznego

jest jego wysoka wydajność i przepustowość. Ograniczenia tej techniki obejmują wysoki koszt i niską jakość powstałego materiału. Oprócz frakcji stałej bogatej w matrycę polimerową uzyskuje się do 40% frakcji bogatej we włókno szklane [14]. Piroliza i zgazowanie to kolejne dwie metody recyklingu, tym razem termicznego, które charakteryzują się poziomami TRL odpowiednio 9 i 5/6 [13, 15]. Niestety proces pirolizy może mieć szkodliwy wpływ na jakość włókien przez zatrzymywanie na ich powierzchni pozostałości w postaci karbonizatu oraz może wpływać na degradację ich struktury. Co więcej, technika ta nie jest jeszcze opłacalna finansowo. W przypadku recyklingu WTB wykorzystanie zgazowania może być wspierane przez odzysk energii w procesie i generowanie strumienia prekursorów chemicznych, a także doskonałą sprawność wymiany ciepła. Jednak podczas procesu zgazowania powstanie materiał niskiej jakości (włókno), a ze względu na wysokie koszty instalacji technologia ta może być ekonomicznie uzasadniona przy >10 000 t rocznie.

Solwoliza jest ostatnią metodą, której wyniki przedstawiono w niniejszej publikacji. Do niektórych zalet tej metody należą: odzysk czystych włókien w całości, odzysk żywicy, która może być ponownie wykorzystana. Słabymi stronami procesu solwolizy, nad którymi stale prowadzone są prace, są niska wydajność i duże zużycie energii ze względu na wysoką temperaturę (choć wciąż mniejszą niż w przypadku pirolizy lub zgazowania) oraz konieczność użycia rozpuszczalników, choć te ostatnie mogą być zbierane i ponownie wprowadzane do procesu. Metoda ta jest obecnie na poziomie TRL 5/6, jednak może mieć najlepszy względny stosunek kosztów do wartości uzyskiwanych po procesie produktów takich jak monomery, dimery oraz włókna zarówno szklane, jak i węglowe [16].

Przedstawione w artykule badania obejmują eksperymentalne prace badawcze recyklingu chemicznego odpadów kompozytowych wycofanych z eksploatacji, takich jak łopaty turbin wiatrowych (WTB). W badaniach wykorzystano układ katalizator-alkohol w celu przeprowadzenia recyklingu chemicznego (solwolizy) utwardzonej żywicy epoksydowej przez reakcję transestryfikacji, przebiegającą pomiędzy wiązaniami estrowymi a alkoholem w celu rozpuszczenia rzeczywistych próbek łopat turbiny wiatrowej. Recykling chemiczny prowadzony był w reaktorze wsadowym Parr 4650 o pojemności 500 ml w obojętnej atmosferze N₂, w zakresie temperatur 100–190°C, w czasie od 1 do 3 godzin i pod ciśnieniem 0–60 bar. Procedura solwolizy została przeprowadzona zgodnie z planem eksperymentalnym stworzonym z wykorzystaniem metod planowania eksperymentów (DOE). Katalizatorem transestryfikacji w badanym procesie był 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu (TBD). Podczas wykorzystania metody planowania eksperymentu możliwe było określenie

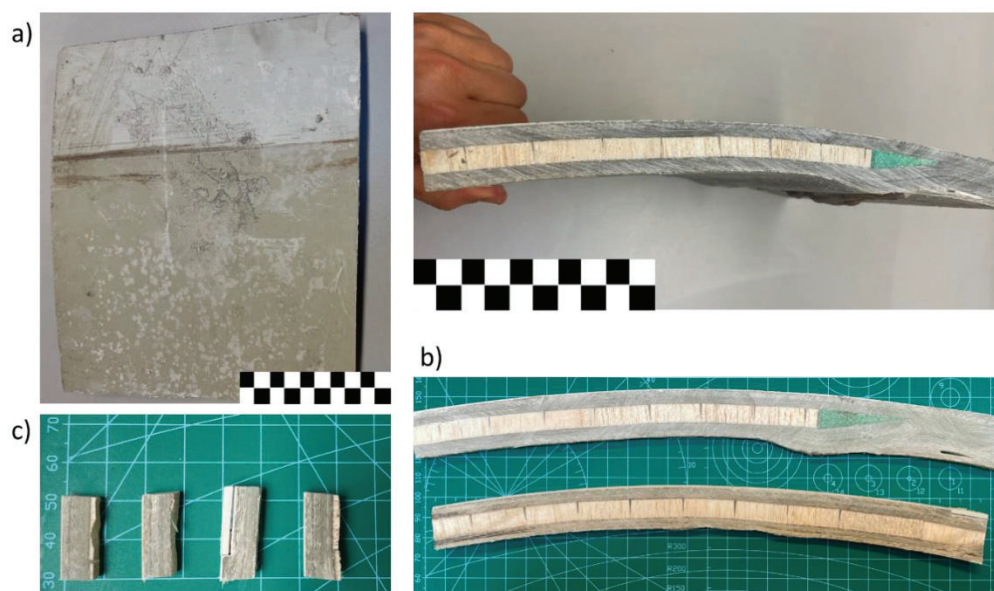
wpływu ilości katalizatora na efektywność prowadzonego procesu recyklingu odpadowych łopatek turbin wiatrowych.

Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą jest to pierwsze badanie, które wykazało, że elementy kompozytów epoksydowych pochodzących z rzeczywistych, odpadowych elementów łopatek turbin wiatrowych w dość łagodnych warunkach temperatury i ciśnienia mogą zostać przekształcane w użyteczne.

9.2. Metodyka badawcza

9.2.1. Charakterystyka odpadowych łopatek turbin wiatrowych

Do procesu solwolizy wykorzystano odpady łopatek turbiny wiatrowej, które zostały dostarczone w postaci arkuszy o wymiarach około 25x30 cm (rys. 9.1a). Próbki te zostały następnie pocięte na cienkie paski o długości około 0,5 cm, aby możliwe było uchwycenie pełnego profilu łopaty turbiny wiatrowej (rys. 9.1b). Z tych pasków wycinano następnie mniejsze próbki o wymiarach 0,5x1 cm wykorzystywane do procesu solwolizy (rys. 9.1c).



Rys. 9.1. Odpady z łopatek turbin wiatrowej: a) otrzymane, b) po przycięciu do postaci pasków, c) próbka do badań solwolizy

Fig. 9.1. Waste from wind turbine blades: a) obtained, b) after trimming to the form of strips, c) sample for solvolysis tests

9.2.2. Właściwości materiałowe

Próbka łopaty turbiny wiatrowej zastosowana w prezentowanych badaniach została szczegółowo scharakteryzowana pod kątem analizy technicznej i elementarnej obejmującej: zawartość popiołu (popiół), oznaczanie części lotnych (VM), zawartość wilgoci (W_a), węgla (C_t^a), wodoru (H_t^a), tlenu (O_t^a), azotu (N^a), siarki (S_t^a) i ciepło spalania (HHV).

9.2.3. Oznaczanie zawartości popiołu i części lotnych metodą grawimetryczną

Aby obliczyć zawartość substancji lotnych, zważono pusty, zamknięty tygiel przed podgrzewaniem i po podgrzewaniu go wraz z próbką przez 7 minut w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$, a następnie odjęto masę odparowanej wody od całkowitej utraty masy. Zawartość popiołu w próbkach została oznaczona metodą grawimetryczną przez spalenie próbki w temperaturze 815°C w powietrzu aż do uzyskania stałej masy.

Oznaczanie zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki

Zawartość węgla, wodoru, azotu i siarki została oznaczona przez całkowite spalanie badanej próbki (przy wykorzystaniu do tego celu analizatora automatycznego) ilościowo w strumieniu tlenu w temperaturze 1150°C . Produkty spalania podlegają redukcji, gdzie tlenki siarki i azotu zostały zredukowane do SO_2 i N_2 . Strumień gazu opuszczający strefę redukcyjną ($\text{He} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$) przez dynamiczny system separacji kierowany był do detektora ciepłno-przewodnościowego (TCD), który analizował stężenie N_2 , CO_2 , H_2O i SO_2 . SO_2 w niskich stężeniach analizowano przez NDIR.

Oznaczanie zawartości tlenu

Zawartość tlenu w próbce oznaczono przez pirolizę w temperaturze $1120\text{--}1150^\circ\text{C}$ w środowisku wolnym od H_2O , CO_2 i O_2 (95% N_2 i 5% H_2). Ponieważ tlen z próbki reaguje z węglem, proces prowadzony jest do uzyskania ditlenku węgla (równowaga Boudouarda). Składniki kwaśne powstałe podczas pirolizy podlegały neutralizacji na złożu wodorotlenku sodu, a wytworzona woda została usunięta przez osuszacz. Zautomatyzowany analizator elementarny Vario Macro Cube został użyty do określenia składów elementarnych C_t^a , H_t^a , N^a , S_t^a i O_t^a .

9.2.4. Analiza termogravimetryczna i różnicowa kalorymetria skaningowa (TGA/DSC)

Do badania zachowania próbek w trakcie pirolizy wykorzystano analizator termogravimetryczny PerkinElmer Pyris 1 w warunkach ogrzewania dynamicznego dla próbek o masie $3 \pm 0,1$ mg. Do ogrzewania z temperatury pokojowej do 600°C przy natężeniu przepływu azotu 30 ml/min zastosowano szybkość ogrzewania wynoszącą 10 K/min. Pomiar kalorymetryczny prowadzone były w tyglu otwartym, a każda próbka została poddana analizie w dwóch powtórzeniach.

9.2.5. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Analizę spektroskopową w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora Thermo Nicolet IS50 przy kroku wynoszącym $0,05\text{ cm}^{-1}$, w zakresie liczby falowej od 400 do 4000 cm^{-1} . Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej, a dla każdej badanej próbki zrobiono 64 skany. Przetwarzanie surowych widm spektralnych zrealizowano z wykorzystaniem oprogramowania OMNIC w wersji 9.

9.2.6. Piroliza analityczna sprzężona z chromatografią gazową i detekcją mas (Py-GC/MS)

Próbka zużytych łopat turbin wiatrowych została również poddana pirolizie analitycznej przy wykorzystaniu do tego celu aparatu Pyrolyzer EGA/PY-3030D Multi-Shot Pyrolyzer do analizy Py-GC/MS (Frontier Laboratories Ltd, Fukushima Japan). Badana próbka była pirolizowana w temperaturze 500°C , temperatura pieca GC była stopniowo podnoszona z 45°C do 275°C w tempie 5 K/min. Części lotne powstałe w wyniku pirolizy badanego materiału były dzielone w stosunku 1/50 przed kolumną chromatograficzną. Natężenie przepływu gazu nośnego wynosiło 1,91 ml/min przy ciśnieniu 27,3 kPa. Rozdział chromatograficzny prowadzony był z wykorzystaniem chromatografu gazowego Shimadzu QP-2010 Ultra Plus (Japonia) z kolumną kapilarną oraz spektrometru masowego Shimadzu MS-QP2010SE. Do rozdziału chromatograficznego zastosowano kolumnę kapilarną Zebron ZB-5 firmy Phenomenex (z 5-procentowym difenylem i 95-procentową fazą stacjonarną dimetylopolisiloksanu, o długości 30 m, średnicy 0,32 mm i grubości ścianek 0,10 m). Spektrometr masowy skonfigurowano następująco: temperatura źródła jonów 250°C , temperatura interfejsu

300°C, podciśnienie 10–5 Pa, zakres analizowanego m/z 45–300, prędkość skanowania 1428. Oprogramowanie Shimadzu (NIST17.0) zostało wykorzystane do dalszej analizy chromatogramów i widm prowadzonych eksperymentów.

9.2.7. Planowanie eksperymentów (DOE) i metody analizy danych

Warunki prowadzenia procesu upłynniania odpadowych łopat turbin wiatrowych zaprojektowane zostały według planu centralno-kompozycyjnego z punktem centralnym (CCD). CCD wymagało w sumie $2^k + 2^{(k-1)} + n$ prób, gdzie k jest liczbą zmiennych niezależnych. Tabela 9.1 zawiera dokładne warunki eksperymentów. Podczas eksperymentów badano wpływ czterech zmiennych niezależnych: temperatury procesu solwolizy, czasu przebywania, ciśnienia i ilości katalizatora.

Tabela 9.1
Macierz układu centralno-kompozycyjnego (CCD) z punktem centralnym

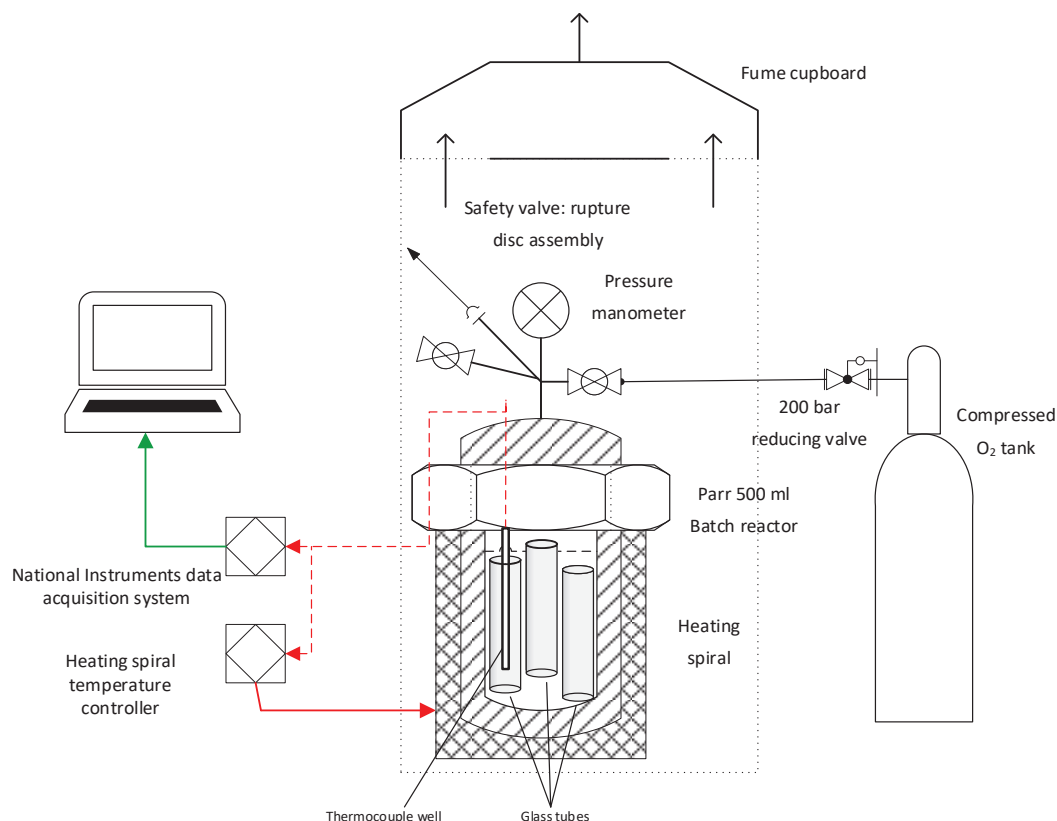
| Parametry/poziomy | Symbole | | | | |
|-------------------|---------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| | Kodowanie klasyczne | X ₁ Temperatura solwolizy [°C] | X ₂ Czas przebywania [min] | X ₃ Ciśnienie [bar] | X ₄ Ilość katalizatora [mol] |
| Niski | -1 | 100 | 60 | 0 | 0,015 |
| Wysoki | +1 | 190 | 180 | 60 | 0,025 |
| Centrum | 0 | 145 | 120 | 30 | 0,020 |

CCD jest użytecznym narzędziem do szacowania interakcji między badanymi zmiennymi, a ponadto pozwala na przeprowadzenie optymalizacji warunków badanego procesu przez określenie lokalnego lub globalnego maksimum dla ocenianego parametru. Optymalizacja była prowadzona z wykorzystaniem funkcji użyteczności [17, 18].

9.2.8. Recykling chemiczny oligomerów żywicy epoksydowej i włókna szklanego

Recykling chemiczny (solwoliza) zarówno włókna szklanego, jak i utwardzonej żywicy epoksydowej przeprowadzono w procesie solwolizy WTB w temperaturze 100–190°C, z czasem przebywania 60–180 minut i ciśnieniem 30–60 barów, w reaktorze wsadowym Parr 4650 o pojemności 500 ml w obojętnej atmosferze N₂ (rys. 9.2). Ostatnią, czwartą zmienną analizowaną w naszym badaniu była ilość

katalizatora transestryfikacji (1,5,7-Triazabicyklo(4.4.0)dek-5-en – TBD). Katalizator w projektowej ilości został rozpuszczony w mieszaninie glikolu etylenowego i N-metylopirolidonu w stosunku 1:1 mola. Wszystkie eksperymenty prowadzone były zgodnie z przygotowaną matrycą doświadczalną centralnego projektu kompozytowego (CCD). Do testów wykorzystywano 1 g próbki i 20 ml rozpuszczalników z założoną ilością TBD. Przed przeprowadzeniem eksperymentu reaktor Parr 4650 był kalibrowany, aby uniknąć przegrzania.



Rys. 9.2. Konfiguracja reaktora Parr 4650 z systemem akwizycji danych NI do eksperymentalnego badania solwolizy WTB

Fig. 9.2. Configuration of the Parr 4650 reactor with the NI data acquisition system for the experimental study of WTB solvolysis

Zwiększenie skali procesu solwolizy pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzono z wykorzystaniem kolby trój szyjnej wyposażonej w chłodnicę zwrotną i dopływ azotu w celu uzyskania obojętnej atmosfery. Mieszanina była ogrzewana przeponowo. Pozwoliło to zwiększyć ilość próbki do 30–50 g WTB i 200 ml glikolu etylenowego oraz mieszaniny N-metylopirolidone z TBD.

Po każdym eksperymencie otrzymaną mieszaninę filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia stałych pozostałości zawierających włókno szklane. Ciekła frakcja po filtracji została następnie poddana analizie NMR, a pozostałość stała

pozostała na filtrze zawierającym nieprzereagowaną żywicę i włókno szklane została przemyta izopropanolem, wysuszona i zważona. Po zważeniu próbkę spalono w celu określenia ilości włókna szklanego obecnego w próbce WTB. Wydajność degradacji żywicy (RDY) procesu solwolizy obliczono zgodnie z równaniem (1), gdzie w_1 jest masą WTB przed solwolizą, w_2 jest masą WTB po solwolizie, a w_0 jest masą żywicy epoksydowej w WTB przed solwolizą. Oblicza się ją jako różnicę między ilością włókna szklanego (zawartością popiołu) a początkową masą próbki poddanej solwolizie (w_1).

$$RDY = \frac{w_1 - w_2}{w_0} \quad (1)$$

9.2.9. Addycja oligomerów żywicy epoksydowej

Próbka cieczy po solwolizie została poddana reakcji addycji w celu zbadania potencjalnego odzysku żywicy z WTB. W kolbie trój szyjnej o pojemności 100 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr i zakraplacz, wprowadzono 50 ml ciekłego produktu z solwolizy WTB, 20 ml epichlorohydryny i 10 ml izopropanolu. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano przez 5 minut w temperaturze 50°C w celu zapewnienia pełnego wymieszania. Następnie przez 15 minut w temperaturze 67–70°C wkraplano 1,5 ml wodorotlenku sodu (NaOH – 0,15 mol). Po obniżeniu temperatury do 55°C zadozowano dodatkowe 15,5 ml NaOH, prowadząc proces kondensacji przez 90 minut. Po całkowitej kondensacji do mieszaniny dodano wodę i podgrzano do temperatury 80°C w celu rozpuszczenia powstałego chlorku sodu. Po 30 minutach mieszaninę reakcyjną rozdzielono.

9.2.10. Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Analizie NMR poddano: rozpuszczalne frakcje WTB oddzielone podczas ekstrakcji chloroformem w aparacie Soxhleta, produkty procesu solwolizy WTB i produkt kondensacji z epichlorohydryną. Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR zarejestrowano w temperaturze 25°C za pomocą spektrometru Variana 600 MHz w CDCl_3 jako rozpuszczalnika. Tetrametylosilan (TMS) został użyty jako wewnętrzny punkt odniesienia.

9.3. Wyniki

9.3.1. Wyniki charakterystyki łopatek turbiny wiatrowej

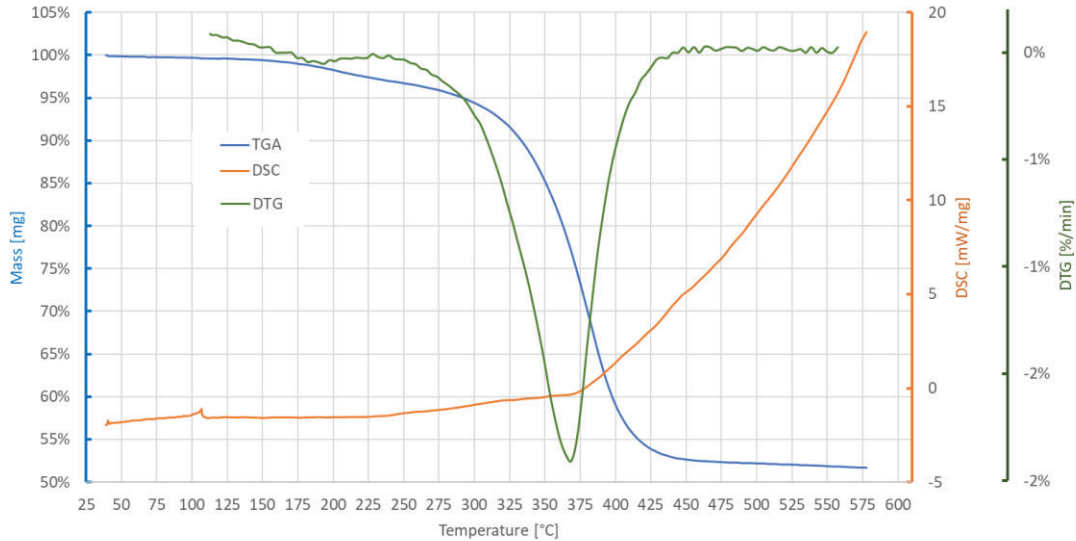
Surowe odpady łopat turbin wiatrowych poddano analizie technicznej i elementarnej, których wyniki przedstawiono w tabeli 9.2. Jak widać, prawie 58% masy WTB to włókno szklane z możliwym niewielkim dodatkiem innych wypełniaczy dodanych do tworzyw sztucznych. Inne analizowane parametry, takie jak wilgotność (W^a), węgiel (C_t^a), wodór (H_t^a), tlen (O_t^a), azot (N^a) i siarka (S_t^a), stanowią części lotne (VM). Analiza zawartości węgla (fixed – FC) potwierdziła obserwacje poczynione każdorazowo po spaleniu badanej próbki – uzyskano czyste włókno szklane bez widocznych nieuzbrojonym okiem osadów sadzy.

Tabela 9.2

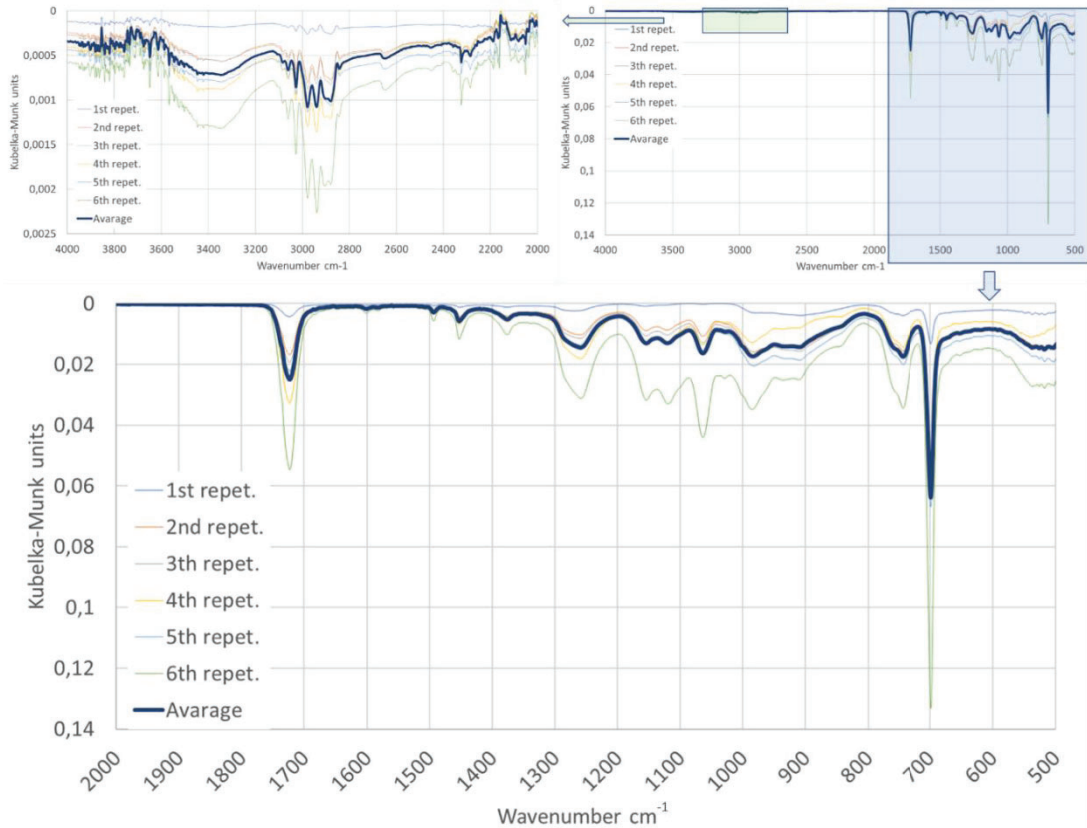
Wyniki analizy technicznej i elementarnej surowych odpadów łopat turbin wiatrowych (% mas.)

| Parametr | Popiół | VM | FC | W^a | C_t^a | H_t^a | O_t^a | N^a | S_t^a |
|----------|--------|------|-----|-------|---------|---------|---------|-------|---------|
| WTB | 57,9 | 40,8 | 0,0 | 1,3 | 28,2 | 2,7 | 8,6 | 1,2 | <0,1 |

Oprócz analizy technicznej i elementarnej próbka łopaty turbiny wiatrowej została przeanalizowana za pomocą analizy TG/DTG – DSC. Badanie termogravimetryczne (prowadzone w obojętnych warunkach N_2) szybko ujawnia kolejne etapy procesu konwersji analizowanej próbki. Odpady z turbin wiatrowych mogą rozpadać się w trzech fazach, zgodnie z danymi TG/DTG – DSC (rys. 9.3). Po pierwsze, odparowanie wilgoci (0,5% wag.) następuje w temperaturach od 90°C do 110°C. Drugi zakres temperatur – 150–250°C – stanowi pierwszą strefę degradacji polimeru zawartego w badanej próbce, ze stratą masy około 5%_{m/m}. Trzeci etap odzwierciedla drugą znaczącą strefę rozkładu analizowanej próbki między 300°C a 450°C, ze stratą masy 42,5%_{m/m} wynikającą z rozkładu żywicy poliestrowej [17, 18]. Analizę DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa) przeprowadzono również z atmosferą azotu. Pomiar dynamiczny został wykonany przy szybkości ogrzewania wynoszącej 10°C/min od 25°C do 600°C. Gdy temperatura osiągnęła 110°C, na krzywej zaobserwowano endotermiczny pik, który mógł być spowodowany obecnością wilgoci. Podobny przebieg krzywej DSC dla kompozytu żywicznego z włókna szklanego zaobserwowano w innych badaniach [19].



Rys. 9.3. TG/DTG – DSC próbek łopat turbin wiatrowych poddanych procesowi solwolizy
 Fig. 9.3. TG/DTG – DSC of wind turbine blade samples subjected to the solvolysis process



Rys. 9.4. Widma FTIR surowego łopaty turbiny wiatrowej poddawanej procesowi solwolizy
 Fig. 9.4. FTIR spectra of raw wind turbine blade subjected to solvolysis process

W kolejnych etapach przeprowadzono analizę ATR-FTIR. Rysunek 9.4 przedstawia widma ATR-FTIR odpadów łopat turbin wiatrowych, a w tabeli 9.3 podsumowano przydziały dla ich kluczowych pasm absorpcyjnych. Widma ATR-FTIR wskazują, że

przy wysokich liczbach falowych widmo FTIR zawiera pasmo absorpcyjne na poziomie 3400 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym wiązania -O-H hydroksylowe. Pasma na 3060 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania C-H grupy epoksydowej, podczas gdy te na 2960 i 2872 cm^{-1} odnoszą się odpowiednio do grup -CH₂ i -CH₃ łańcuchów aromatycznych i alifatycznych. Pasma na 1722 cm^{-1} są przypisane do wibracji wiązań C = O.

Niektóre słabe pasma przy 1600 , 1493 , 1452 i 1374 cm^{-1} wskazują na obecność grup funkcyjnych N-H amin, a także wiązań C-N grup aminowych i imidowych prawdopodobnie należących do katalizatora i modyfikatora dodanego do zmodyfikowanej żywicy epoksydowej [20]. Ponadto obecność pasm na 1232 , 1153 i 1063 cm^{-1} potwierdza istnienie drgań rozciągających C-O-C i C-O wiązań eterowych. Grupy epoksydowe w żywicy są identyfikowane przez charakterystyczne pasma absorpcyjne przy 984 i 908 cm^{-1} , które są związane odpowiednio z eterem glicydowym i drganiami rozciągającymi grupę C-O pierścienia oksyranowego. Pasma na 742 cm^{-1} przypisano do absorpcji C-H poza płaszczyznę podstawionych pierścieni aromatycznych.

Tabela 9.3

Pasma absorpcyjne – grupy chemiczne obserwowane w badanych materiałach

| Liczba falowa, cm^{-1} ($\pm 10\text{ cm}^{-1}$) | Charakterystyczne wibracje i funkcjonalność |
|--|--|
| 3400 | Rozciąganie grupy O–H i rozciąganie symetryczne aminy pierwszorzędowej |
| 3060 | Rozciąganie C–H grupy epoksydowej |
| 2960, 2872 | C–H rozciąganie grup CH ₂ i CH ₃ w częściach aromatycznych i alifatycznych |
| 1720 | C = O drgania rozciągające alifatycznego ketonu |
| 1600 | C=C drgania rozciągające pierścienia aromatycznego, N–H drgania zginające aminy pierwszorzędowej |
| 1452, 1374 | C–N drgania rozciągające aminy i imidu |
| 1232 | Drgania rozciągające wiązania eteru C–O–C |
| 1153 | C–O drgania rozciągające pierścienia aromatycznego |
| 1063 | Drgania rozciągające wiązania eteru C–O–C |
| 984 | Eter glicydowy pierścienia oksyranowego |
| 908 | C–O drgania rozciągające pierścienia oksyranowego |
| 828–800 | C–H = absorpcja pozapłaszczyznowa podstawionych pierścieni aromatycznych |
| 750–572 | Drgania C–H poza płaszczyznę pierścieni aromatycznych |

Kolejnym etapem prowadzonych analiz próbki odpadu turbiny wiatrowej było jej poddanie analitycznej pirolizie w temperaturze 600°C. Głównymi związkami zidentyfikowanymi na podstawie pirogramu WTB (rys. 9.5) są: styren (3,05 min), kwas 1,2-benzenodikarboksylowy (12,79 min), cyklopropylofenylometan (21,97 min), 3-(2-feniloetylo)benzonieryl (35,07 min), 1-dokozen (46,45 min) i heptakozan (49,44 min). Związki zidentyfikowane na podstawie pirogramu zebrano również tabelarycznie w tabeli 9.4. Wyniki analitycznej pirolizy WTB odpowiadają żywicy epoksydowej i nienasyconej żywicy poliestrowej. Pozostałe składniki wymienione w tabeli 9.4 odpowiadają również produktom z termicznej konwersji tworzyw sztucznych, które mogły zostać dodane do WTB [21–23].

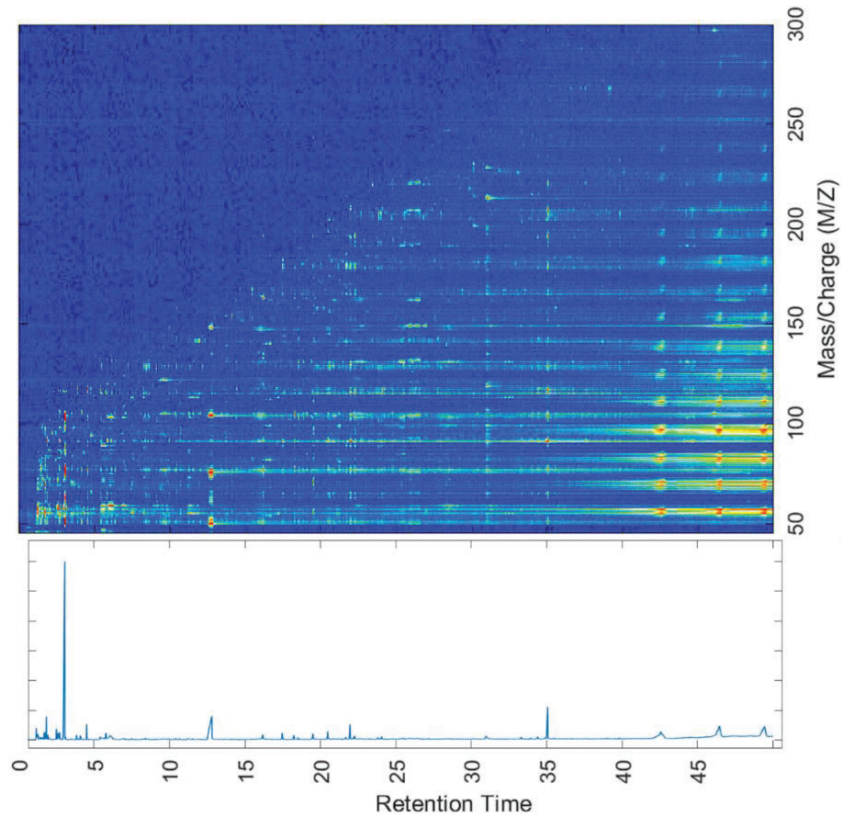
Tabela 9.4

Składniki organiczne z pirolizy surowego odpadu łopaty turbiny wiatrowej otrzymane w temperaturze 600°C

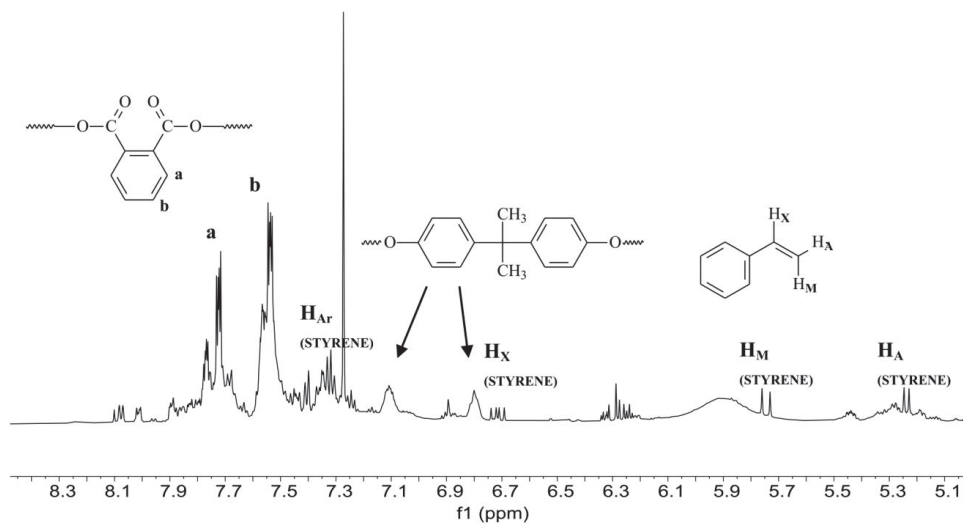
| Czas retencji [min] | Nazwa | Powierzchnia [%] |
|---------------------|---|------------------|
| 1,17 | Propanal | 1,15 |
| 1,83 | Toluen | 2,45 |
| 2,49 | 2,3-Butanodiol | 1,39 |
| 2,70 | 2-hydrokso-3-pentanon | 1,13 |
| 3,05 | Styren | 39,46 |
| 4,50 | α -metylostyren | 1,66 |
| 5,78 | Aldehyd 4-metylobenzoesowy | 0,95 |
| 6,07 | 2-(2-hydroksopropoksy)-1-propanol | 3,42 |
| 12,79 | Kwas 1,2-benzenodikarboksylowy | 13,70 |
| 16,18 | Ftalan dimetylu | 1,24 |
| 17,47 | Bibenzyl | 1,04 |
| 19,50 | 1-izobutylo-4-izopropylo-3-izopropylo-2,2-dimetylobursztynian | 0,97 |
| 20,48 | 1,3-difenylopropan | 1,29 |
| 21,97 | Cyklopropylofenylometan | 2,61 |
| 30,97 | Bifenol A | 1,62 |
| 35,07 | 3-(2-feniloetylo)benzonieryl | 6,34 |
| 42,58 | 2-hekso-1-dekanol | 1,63 |
| 46,45 | 1-Dokozen | 7,27 |
| 49,44 | Heptakozan | 9,50 |

Dane uzyskane w wyniku analizy Py-GC/MS są komplementarne z danymi uzyskanymi w wyniku analizy ^1H NMR składu rozpuszczalnej frakcji WTB, podczas

której styren, kwas 1,2-benzenodikarboksylowy i pochodne kwasu ftalowego oraz nieusieciowana frakcja żywicy epoksydowej zostały zidentyfikowane (rys. 9.6).



Rys. 9.5. Pirogramy łopaty odpadowej turbiny wiatrowej otrzymane w temperaturze 600°C
Fig. 9.5. Pyrograms of the waste wind turbine blade obtained at 600°C



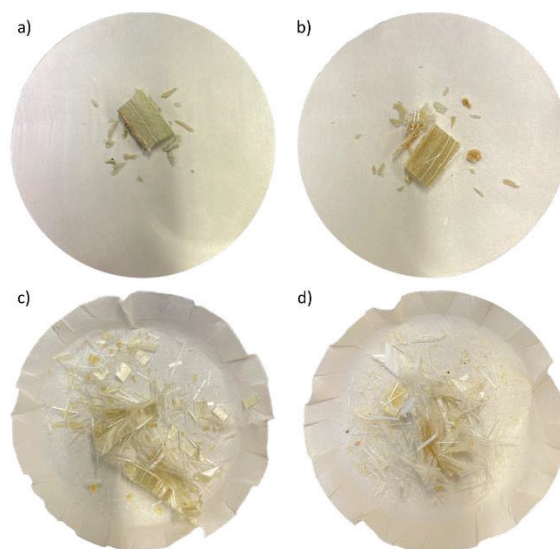
Rys. 9.6. Zakres aromatycznego i sprzężonego podwójnego wiązania protonu s ^1H NMR w spektrum ekstraktu chloroformu WTB

Fig. 9.6. Range of the aromatic and conjugated double bonds protons of ^1H NMR spectrum of a WTB chloroform extract

9.3.2. Solwoliza WTB, analiza i optymalizacja danych

Przygotowany plan eksperymentalny zaowocował przeprowadzeniem 29 eksperymentów solwolizy WTB w różnych warunkach procesowych. W badanych warunkach, które obejmowały zakres temperatur 100–190°C, ciśnienia 0–60 barów, czasu przetrzymania próbki w zadanej końcowej temperaturze solwolizy 1–3 godzin i zakresie stężenia katalizatora TBD 0,015–0,025 mola, osiągnięto wydajność usuwania żywicy w zakresie od 4,36% do 34,43% (rys. 9.7).

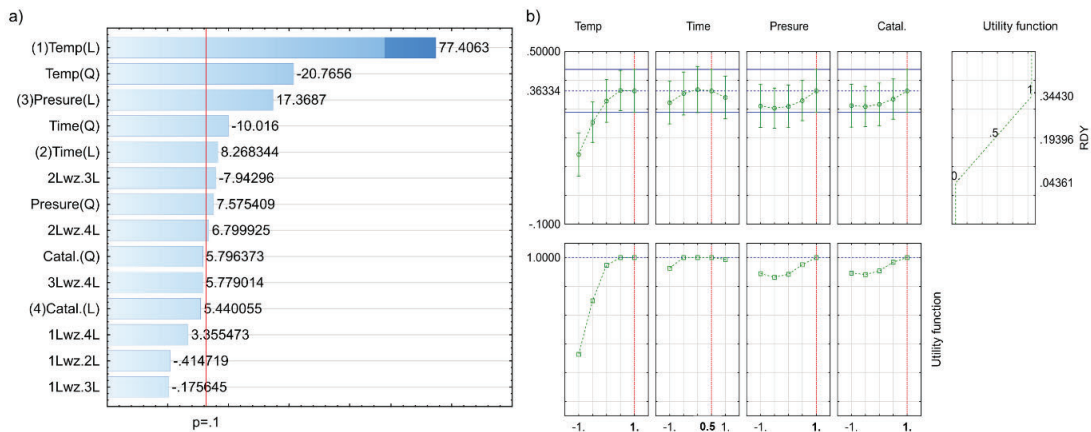
Wykorzystanie DOE i analizy wariancji (ANOVA) pozwoliło wyznaczyć statystycznie istotne zmienne wpływające na badany proces solwolizy, a także określić, czy zachodziły interakcje pomiędzy wybranymi zmiennymi i czy miały one statystycznie istotny wpływ na stopień usunięcia żywicy z WTB. Analizę istotności przeprowadzono dla dwóch przypadków: z $p=0,05$ i $0,1$. Dla standardowego przedziału ufności wynoszącego $0,05$ statystycznie istotnymi zmiennymi są tylko temperatura (efekt liniowy L i efekt kwadratowy Q), ciśnienie (tylko efekt liniowy L) i wilgotność (tylko efekt liniowy L), z wartościami p wynoszącymi odpowiednio $0,008$, $0,030$ i $0,037$ dla każdej z tych zmiennych. Ponieważ w trakcie badań odkryto, że wydłużenie czasu reakcji i ilości katalizatora zwiększyło wydajność usuwania żywicy z badanego materiału, postanowiono podnieść poziom ufności do $p=0,10$ z $p=0,01$.



Rys. 9.7. Pozostałości stałe po solwolizie WTB w różnych warunkach (temp. [°C], czas [h], ciśnienie [bar], katalizator [mol], RDY [%]): a) 100, 1, 0, 0,015, 4,38, b) 100, 3, 0, 0,025, 6,75, c) 190, 2, 30, 0,02, 25, 48, d) 190, 1, 60, 0,025, 33,5

Fig. 9.7. The solid residues after WTB solvolysis in various condition (temp. [°C], time [h], pressure [bar], catalyst [mol], RDY [%]): a) 100, 1, 0, 0,015, 4,38, b) 100, 3, 0, 0,025, 6,75, c) 190, 2, 30, 0,02, 25,48, d) 190, 1, 60, 0,025, 33,5

Rysunek 9.8 przedstawia wyniki analizy ANOVA w postaci diagramu Pareto, który reprezentuje wynik badania. Ze względu na zwiększony poziom ufności możliwe jest wykazanie, że zarówno czas procesu, jak i ciśnienie mają statystycznie istotny wpływ na stopień usuwania żywicy z WTB. Istnieją dodatkowe dowody na synergiczny wpływ między czasem a ciśnieniem, a także między czasem a stężeniem katalizatora. Czas procesu i stężenie katalizatora oddziałują ze sobą, tworząc efekt zgodny z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi i mechanizmem, dzięki któremu zachodzi badany proces. Konieczne jest, aby katalizator reagował z matrycą żywiczną; osiąga się to przez pęcznienie materiału kompozytowego i przenikanie go dzięki wykorzystaniu kombinacji rozpuszczalników, w tym katalizatora. Cząsteczki katalizatora będą wtedy w stanie przeniknąć strukturę materiału, umożliwiając proces transestryfikacji w strukturze kompozytu.

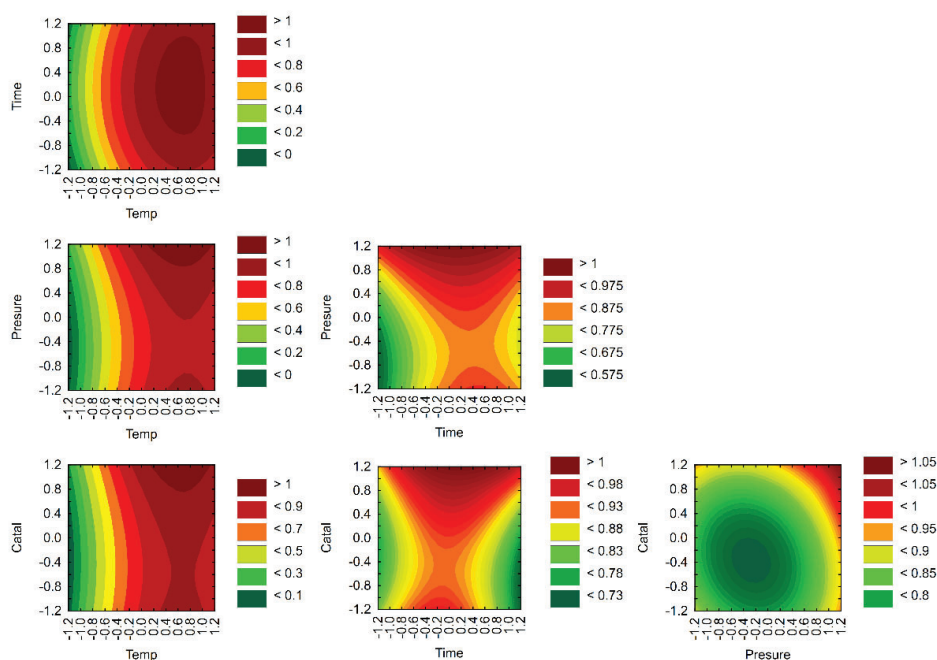


Rys. 9.8. Wykres Pareto pokazujący wpływ warunków procesowych na RDY (a), funkcja użyteczności przy założeniu maksymalizacji RDY (b)

Fig. 9.8. Pareto graph showing the effects of process conditions on the RDY (a), the utility function assuming a maximization of RDY (b)

Na podstawie wyników optymalizacji procesu solwolizy ustalono, że optymalnymi warunkami do usuwania żywicy z próbek kompozytu WTB są: temperatura procesu wynosząca 190°C , czas przetrzymania wynoszący 2–2,5 godzin przy ciśnieniu 60 barów oraz przy zawartości TBD 0,025 mola. Z drugiej strony, jak widać na rys. 9.8b, niewielki statystycznie istotny wpływ czasu procesu solwolizy i stężenia katalizatora dla przedziału ufności alfa wynoszącego 0,05 jest związany z odchyleniem standardowym wartości RDY, które można bezpośrednio przypisać zmiennemu składowi badanych próbek WTB. W szczególności fakt, że ilość włókna szklanego użytego w konstrukcji kompozytowej nie jest spójna, powoduje tę zmienność, co z kolei wpływa na zmienność wszystkich otrzymywanych wyników.

Profil powierzchni odpowiedzi zaprezentowano na rys. 9.9 dla maksymalnej wartości RDY procesu solwolizy. Osie wykresu odpowiadają wartościom skwantyfikowanym zamieszczonym w tabeli 1, a intensywność ilustruje zmianę wartości RDY, której maksimum przypada na wartość wynoszącą 34,43%. Zastosowanie DOE opartego na analizie powierzchni odpowiedzi pozwala nie tylko na wyznaczenie optymalnych wartości parametrów badanego procesu, lecz także, jak w podanym przypadku, na określenie, czy maksimum osiągnięte podczas optymalizacji jest maksimum lokalnym czy globalnym. Najwyższą wydajność RDY uzyskuje się w temperaturach od 160°C do 190°C i okresach od 1,5 do 2,5 h w przypadku zmiennych. Badania wykazały, że dla identycznych parametrów procesu solwolizy, tj. 190°C, 3 h i 0,025, molowe stężenie katalizatora, porównywalne do wartości skuteczności usuwania żywicy, wynoszące odpowiednio 34,43% i 32,90%, uzyskuje się dla warunków bezciśnieniowych i przy 60 barach. Wpływ katalizatora na reakcję może być zauważalny przy wyższych ciśnieniach, co odpowiada wynikom analizy ANOVA.

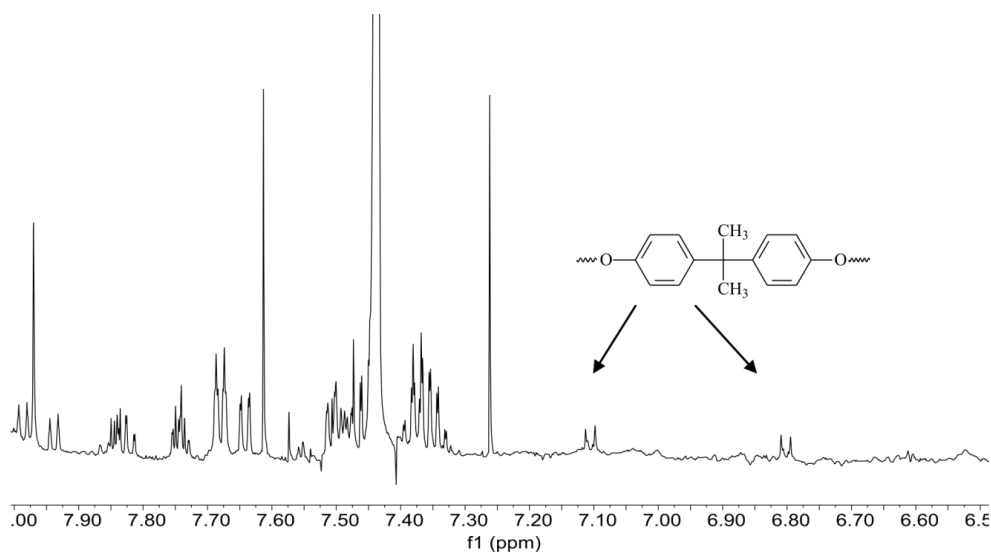


Rys. 9.9. Powierzchnia odpowiedzi na funkcję użytkową przy założeniu maksymalizacji RDY
Fig. 9.9. Response surface against the utility function assuming a maximization of RDY

9.3.3. Próba syntezy żywicy z ciekłych produktów solwolizy WTB

Próbki frakcji ciekłej uzyskane w optymalnych warunkach po solwolizie poddano analizie NMR, a wynik, w postaci widma, przedstawiono na rys. 9.10. Wykazano, że proces transestryfikacji rzeczywiście zachodzi. Jedną z najważniejszych substancji

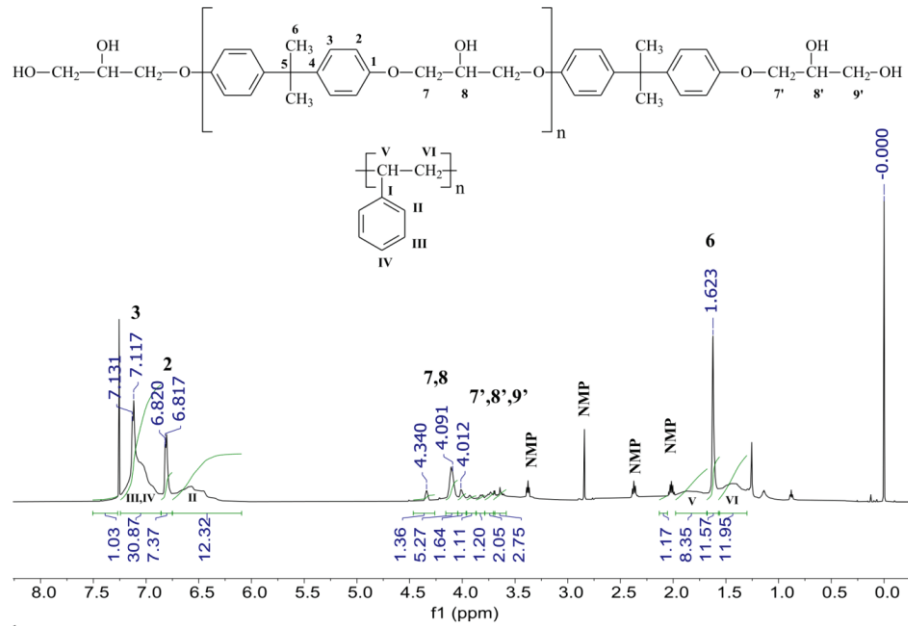
obecnych w badanych próbkach jest bisfenol A, który jest substratem wykorzystywanym w syntezie żywic epoksydowych.



Rys. 9.10. Część widma ¹H NMR próbki ciekłej otrzymanej po solwolizie WTB w optymalnych warunkach

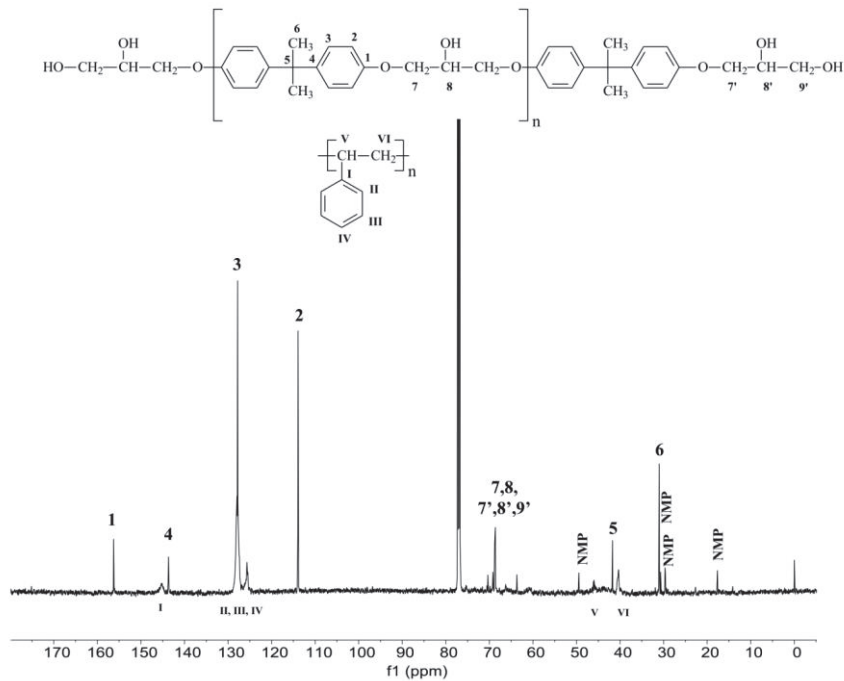
Fig. 9.10. Part of the ¹H NMR spectrum of a liquid sample obtained after WTB solvolysis in optimal conditions

Jego obecność w płynnych produktach otrzymanych po procesie solwolizy umożliwiła przeprowadzenie próby skondensowania bisfenolu A z epichlorohydryną w celu zbadania, czy możliwe jest uzyskanie żywicy bez oczyszczania mieszaniny reakcyjnej. Uzyskanie żywicy z takiego półproduktu pozwoliłoby, po odpowiedniej optymalizacji, potwierdzić, że żywice stosowane w przemyśle mogą być odzyskiwane i ponownie wykorzystywane. Wstępne wyniki kondensacji bisfenolu A obecnego w otrzymanym produkcie stałym po procesie solwolizy w obecności epichlorohydryny wykazały, że możliwe jest przeprowadzenie polikondensacji w kierunku wytworzenia produktu przejściowego w celu otrzymania żywicy epoksydowej, tj. propoksydanu B izofenolu A (rys. 9.11, 9.12). Sygnały polistyrenowe zostały dodatkowo zidentyfikowane na widmach NMR frakcji stałej produktów kondensacji. Polistyren powstał najprawdopodobniej w wyniku polimeryzacji styrenu w warunkach solwolizy, którą stwierdzono w próbkach WTB.



Rys. 9.11. ^1H NMR widmo próbki stałej otrzymanej po solwolizie WTBS w optymalnych warunkach po kondensacji z epichlorohydryną

Fig. 9.11. ^1H NMR spectrum of solid sample obtained after WTBS solvolysis in optimal conditions after condensation with epichlorohydrin



Rys. 9.12. ^{13}C NMR widmo próbki stałej otrzymanej po solwolizie WTBS w optymalnych warunkach po kondensacji z epichlorohydryną

Fig. 9.12. ^{13}C NMR spectrum of solid sample obtained after WTBS solvolysis in optimal conditions after condensation with epichlorohydrin

9.4. Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych recyklingu chemicznego opartego na solwolizie próbek zużytych łopat turbin wiatrowych. Zaproponowana technika użycia rozpuszczalników organicznych wraz z katalizatorem TBD została zbadana i udoskonalona w celu usunięcia żywic polimerowych z włókna szklanego w zrównoważony pod kątem zużycia zasobów sposób przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości odpadów końcowych. Wyniki badań i analizy wariancji wykazały, że solwoliza może być stosowana do usuwania złożonych i wieloskładnikowych matryc polimerowych, które stanowią główny element odpadowych łopat turbin wiatrowych, czego dotychczas nie publikowano w literaturze. Zgodnie z obecnym stanem wiedzy przedstawione podejście zostało zastosowane po raz pierwszy w przypadku skomplikowanej i rzeczywistej matrycy polimerowej. Po ulepszeniu technika ta może być stosowana do odzyskiwania włókien szklanych tworzących kompozyt, a także do syntezy prekursorów żywicy epoksydowej, potencjalnie gotowych do ponownego sieciowania i wykorzystania. Najlepsze wyniki usuwania żywicy z odpadów łopat turbin wiatrowych można uzyskać, ogrzewając odpady do temperatury 190°C w czasie 2–2,5 h. W badaniach wykazano, że ciśnienie do 60 barów ciśnienia początkowego nie wywarło statystycznie istotnego wpływu na odzysk materiałów. Najwyższy stopień degradacji łopatki otrzymano dla środowiska reakcji z użyciem katalizatora transestryfikacji (TBD) o stężeniu 0,025 mola w roztworze glikolu etylenowego i n-metylopirolidonu (1:1 M). Wyniki badań zachęcają do dalszych prac nad modyfikacją procesu solwolizy przez użycie mieszaniny rozpuszczalników o innym składzie, dopasowanym do składu kompozytu, zastosowania różnych katalizatorów transestryfikacji i modyfikacji sekwencji technicznej procesu.

Podziękowania

Publikacja wspierana przez program Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza, Politechnika Śląska, 2021 „Unieszkodliwianie i odzysk surowców z łopat turbin wiatrowych wycofanych z eksploatacji w procesach chemicznych” 08/020/SDU/10-21-01 oraz grant 08/060/SDU/10-21-01. Prace były również wspierane przez Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej (badania statutowe) oraz projekt „Oksydacyjne upłynnianie odpadów z tworzyw sztucznych. Badania eksperymentalne z wielowymiarową analizą danych z wykorzystaniem metod

chemometrycznych”; Narodowe Centrum Nauki, Polska (numer rejestracyjny 2021/41/B/ST8/01770).

Bibliografia

1. Wind G., Council E.: GWEC | GLOBAL WIND REPORT 2021.
2. Wind energy in Europe: Outlook to 2023, 2019.
3. Ziegler L., Gonzalez E., Rubert T., Smolka U., Melero J.J.: Lifetime extension of onshore wind turbines: A review covering Germany, Spain, Denmark, and the UK. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2018, 1261-1271.
4. Knight S.: What to do with turbines after they leave support system [WWW Document]. 2020. *Wind Power Monthly*. URL <https://www.windpowermonthly.com/article/1671616/turbines-leave-support-system> (accessed 3.07.22).
5. Andersen N., Eriksson O., Hillman K., Wallhagen M.: Wind Turbines' End-of-Life: Quantification and Characterisation of Future Waste Materials on a National Level. *Energies*, 9, 2016.
6. Mishnaevsky L.: Sustainable End-of-Life Management of Wind Turbine Blades: Overview of Current and Coming Solutions. *Materials*, 14, 2021.
7. Mishnaevsky L., Id J., Branner K., Petersen H.N., Beauson J., Mcgugan M., Sørensen B.F.: Materials for Wind Turbine Blades: An Overview. *Materials*, 10, 2017, 1-24.
8. Ding A., Li S., Wang J., Ni A.: A new analytical solution for spring-in of curved composite parts. *Composites Science and Technology*, 142, 2017, 30-40.
9. WindEurope, 2020. Accelerating Wind Turbine Blade Circularity. Thematic reports 11-13.
10. Yang Y., Boom R., Irion B., van Heerden D.J., Kuiper P., de Wit H.: Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 51, 2012, 53-68.
11. Beauson J., Lilholt H., Brøndsted P.: Recycling solid residues recovered from glass fibre-reinforced composites – A review applied to wind turbine blade materials. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33, 2014, 1542-1556.
12. Pimenta S., Pinho S.T.: Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31, 2011, 378-392.

13. Devic A.-C., Ierides M., Fernandez V., Verbenkov M., Bax L.: Polymer Composites Circularity. *Suschem* 21, 2018.
14. ETIPWind Executive Committee, 2020. How wind is going circular: blade recycling.
15. Zhang J., Chevali V.S., Wang H., Wang C.H.: Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. *Composites Part B: Engineering*, 193, 2020, 108053.
16. Vollmer I., Jenks M.J.F., Roelands M.C.P., White R.J., van Harmelen T., de Wild P., van der Laan G.P., Meirer F., Keurentjes J.T.F., Weckhuysen B.M.: Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 2020, 15402-15423.
17. Hossain M.M., Elahi A.H.M.F., Afrin S., Mahmud M.I., Cho H.M., Khan M.A.: Thermal aging of unsaturated polyester composite reinforced with e-glass nonwoven mat. *Autex Research Journal*, 17, 2017, 313-318.
18. Ramachandra Reddy G., Ashok Kumar M., Karthikeyan N., Mahaboob Basha S.: Tamarind Fruit Fiber and Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 22, 2015, 770-775.
19. Chinnasamy V., Subramani S.P., Palaniappan S.K., Mysamy B., Aruchamy K.: Characterization on thermal properties of glass fiber and kevlar fiber with modified epoxy hybrid composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 2020, 3158-3167.
20. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinzi G.: An Interpenetrated System Based on a Tetrafunctional Epoxy Resin and a Thermosetting Bismaleimide: Structure-Properties Correlation. *J Appl Polym Sci.*, John Wiley & Sons, Inc. 1998.
21. Evans S.J., Haines P.J., Skinner G.A.: Pyrolysis-gas-chromatographic study of a series of polyester thermosets. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55, 2000, 13-28.
22. Milczarek J.M., Dziadosz M., Ziêba-Palus J.: Way to Distinguish Car Paint Traces Based on Epoxy Primer Layers Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 54, 2009, 173.
23. Shih Y.F., Jeng R.J., Wei K.M.: Carbon black containing interpenetrating polymer networks based on unsaturated polyester/epoxy III: Thermal and pyrolysis analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 2003, 129-141.

10. BIODEGRADATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER AND EFFLUENT

10.1. Introduction

Human evolution is phenomenal, it is also combined with the industrial revolution. With discoveries worldwide, advancements & developments in science and technology for making industrial empires also resulted in some important environmental concerns and pollution. In our 21st century, it becomes one of the biggest problems to solve and also becomes a challenge for a new and wide area for research and study.

Industries ranging from textile, leather, clothing, printing, and pharmaceuticals release different synthetic chemical effluent and high wastewater indicators, i.e. chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspended solids (TSS), total dissolved solids (TDS), total solids (TS) and it also contains degradable and non-biodegradable chemicals such as dyes, dispersants, and detergent, surfactants, levelling agents, heavy metal ions, dissolved inorganics, acids, alkali, toxic & carcinogenic chemicals that are discharged into water bodies and from water bodies it is going spread to other living bodies like soil and air. All these various effluents have different toxic and carcinogenic effects on living and non-living things present in each nature's body. Synthetic dyes are highly noticeable pollutants and it is hard to remove it from the effluents by conventional wastewater treatments. They are human caused pollutants causing worsening of water quality, affecting photosynthesis, decreasing dissolved oxygen levels, and severely disturbing the aquatic and terrestrial environments [1].

The normal process of degradation done by nature can degrade natural compounds and some synthetic as well, but still, this process is very slow. Even major parts of the synthetic compound are non-degradable by nature due to their complex structure and anthropogenic nature. Research on the degradation of this different wastewater and effluents are going on for a long time and there are several physical, and chemical methods are discovered such as, coagulation, flocculation, osmosis, reverse osmosis, ion exchange, activated carbon adsorption, activated charcoal adsorption, advanced

oxidation or reduction, photocatalysis, electrochemical oxidation, ozonation, filtration and membrane filtration techniques have been used to degrade azo dye from coloured textile waste and leather industry waste. But disadvantages of these processes are they are much expensive and not affordable for big scale and some of them generate amine residues containing sludge after degradation which is also creates pollution, regular consumption of as such like this untreated or poorly treated toxic waters shows carcinogenesis in humans and other aquatic animals., none of them is applicable economically on a big scale, even some of them have other disadvantages [2].

Biological methods are the only solution for this, they are cheap and eco-friendly and without any side effects and disadvantages but their implementation is hard and they do not always work. Then we use physical and chemical methods, by using degradative microorganisms like bacteria, fungi, and others (Fig. 10.1), many synthetic dyes can be degraded easily and this method is also applicable for big scale and most preferable for big industries. Many microorganisms can degrade more than one dyes and chemical together. So, the same method can be applied to industrial effluent as well.

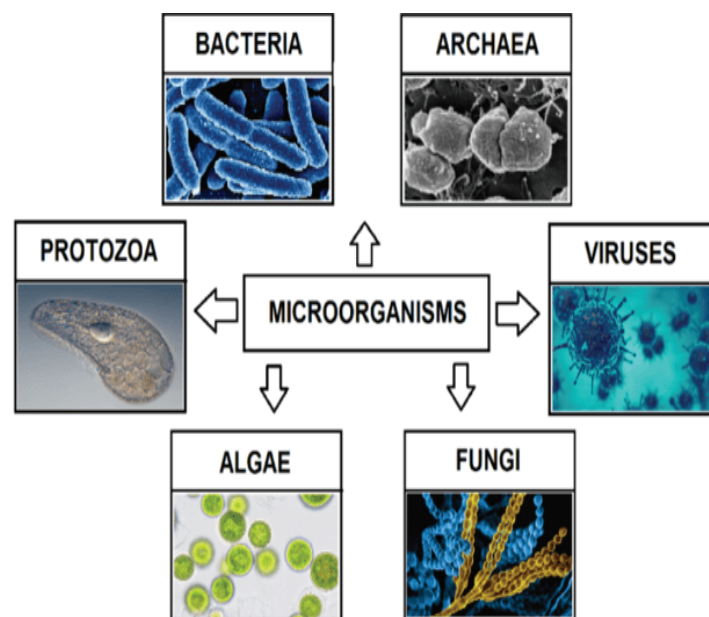


Fig. 10.1. World of microbes
Rys. 10.1. Świat mikrobów

10.2. Experiments on industrial effluent

There is a series of experiments done based on realistic industrial effluent discharged by a particular clothing industry. This effluent was discharged in nature without any pre-

and post-treatment. This effluent contains various dyes, chemicals, water, and soil particles. The major elements are four different dyes which are 1. Eosin Y (5 mg/ml), 2. Chromotrope (5 mg/ml), 3. Rhodamine (5 mg/ml), and 4. Orange (5 mg/ml). All these dyes are used in different ways in various industries.

For biodegradation of this effluent three different fungi are isolated from the natural environment by using specified microbiological isolation techniques even all these fungi are purified and cultivated inside the laboratory. All these fungi belong to the white-rot fungi family basidiomycetes. This family has proven itself as a highly degradative microorganism. Even these family is also used in the degradation of several other pollutants. Their efficient and effective enzymes show high catalytic activity in the degradation of various pollutants and complex compounds which makes them the right choice of microorganisms for biodegradation of anthropogenic pollutants. Here, we isolated a total of three different species of fungi from the same family (Table 10.1, Fig. 10.2).

Table 10.1

Description of fungi

| Name of fungi | Isolated from |
|---------------------|------------------|
| Trametes Versicolor | From environment |



Fig. 10.2. Collection of fungi (Trametes Versicolor)
Rys. 10.2. Zbiór grzybów (Trametes Versicolor)

10.3. Isolation and screening techniques

Potato dextrose agar is prepared by recommended microbiological techniques for the preparation of nutritional media (Table 10.2). We used the media from HiMedia. Pvt. Ltd (India). All the media is prepared in two forms 1. Solid in Petri plates, and 2. The

liquid is in a conical flask. All media is sterilized in an autoclave for one cycle with temperature 121°C and pressure 0.10 PSI and then transferred into the laminar airflow under total aseptic condition. By maintaining aseptic condition pouring of the media is performed into the Petri plates and in conical flasks.

All the fungi samples are taken into sterile tubes and transferred to the primary aseptic condition. Firstly, all the samples are sterilized by ethanol so we can avoid outer contamination of the environment. Then under the total aseptic condition in laminar airflow, the fungal spores are transferred into the Petri plates filled with solid nutritional media, potato dextrose agar, and same in liquid form in a conical flask.

Table 10.2

PDA Media composition

| Composition | Ingredients gm/liter |
|-------------------------|----------------------|
| Potatoes, infusion from | 200.0 |
| Dextrose (Glucose) | 20.0 |
| Agar | 15.0 |
| Final pH (at 25°C) | 5.6±0.2 |

This step is for the primary screening of the fungi (Figs. 10.3 and 10.4) from environmental and outer contamination. If necessary same procedure should be performed again and again for total screening of the fungi (Tables 10.3 and 10.4) from the sample.

Table 10.3

Description of Fungi

| Name of fungi | Isolated from |
|-----------------------|------------------|
| Schizophyllum Commune | From environment |



Fig. 10.3. Collection of Fungi (*Schizophyllum commune*)
Rys. 10.3. Zbiór grzybów (*Schizophyllum commune*)

Table 10.4

Description of Fungi

| Name of fungi | Isolated from |
|------------------|------------------|
| Schizophyllaceae | From environment |



Fig. 10.4. Collection of Fungi (Schizophyllaceae)

Rys. 10.4. Zbiór grzybów (Schizophyllaceae)



Fig. 10.5. Contamination during primary screening

Rys. 10.5. Zanieczyszczenie podczas pierwszego badania przesiewowego

After the screening part, isolation of the fungi is performed by using specified microbiological methods. In which separation of each isolated microbial species is performed in a separate media plate (Fig. 10.5), then all the species are separated again to observe their individual growth. All the experiments of isolation are performed under the highly aseptic condition. Isolation techniques of fungi are very different then bacteria

and algae, here we have to consider every small thing of outer contamination. Fungal sporulation is continuous process and each spore is responsible for the reproduction of fungal spores, so due to this there is a lot of chances of outer contamination and inner contamination.

After the successful and sterile isolation of the fungi by using microscopy, we can identify the actual fungi from other bacteria and contamination. In Fig. 10.6 we can observe the pure growth of the single fungi with specified white color and sporulation. Even by using microscopy we can observe the mycelium and spores of the fungi for the perfect identification.



Fig. 10.6. Isolation of specified fungi (*Trametes Versicolor*)

Rys. 10.6. Izolacja określonych grzybów (*Trametes Versicolor*)

For specified and ideal identification of the microbial species (Figs. 10.7 and 10.8), there are several methods of molecular biology. For ideal identification 16S RNA and 18S RNA isolation are recommended techniques of molecular biology. DNA sequencer is used for this method, and there are several models can be useful for specified species DNA isolation and sequencing.

After successful and final isolation of desired fungi (Fig. 10.9), then it is ready for biodegradation performance. At the beginning of the biodegradation experiments first, we found the industrial wastewater from a clothing industry in Rajkot city, Gujrat, India. This industry uses many types of dyes and complex chemicals as a coloring agent and that's the reason they discharge a high volume of colored effluent. This effluent possesses a number of dyes, complex chemicals, and solid particles inside it which is hazardous and dangerous for every living body of nature.

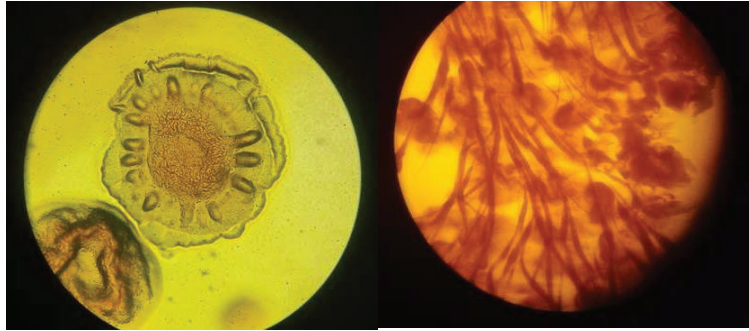


Fig. 10.7. Microscopic pictures (different species of bacteria and yeast are observed)
Rys. 10.7. Zdjęcia mikroskopowe (obserwowane są różne gatunki bakterii i drożdży)

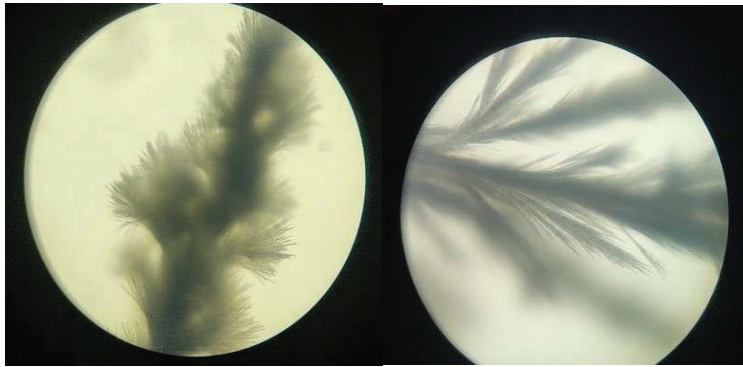


Fig. 10.8. Microscopic pictures of fungi (Mycelium of the fungi is observed under 100X Oil immersion lens)
Rys. 10.8. Zdjęcia mikroskopowe grzybów (grzybnia jest obserwowana pod 100-krotną soczewką zanurzeniową w oleju)

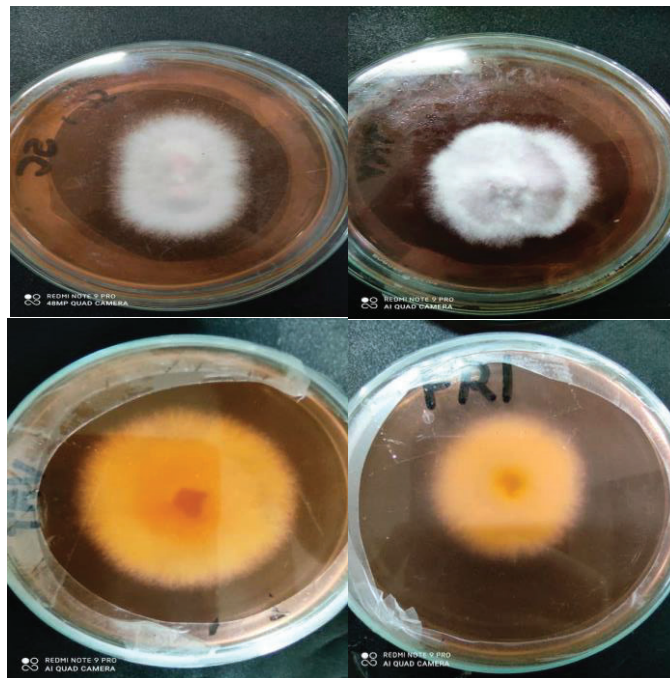


Fig. 10.9. The successful growth of fungi in Petri plate (growth of 7 days)
Rys. 10.9. Pomyślny wzrost grzybów na płytce Petriego (wzrost 7 dni)

After this, we mixed the effluent with microbial media with the concentration of 1mg per ml of media, and we did the same experiment with a separate dye mixture each dye 1mg in 1ml of water each dye is mixed together and finally diluted & mixed with 1 liter of water. All four dyes are mixed in equilibrium volume and separated in three different sterile flasks in sterile conditions Then all three fungi are inoculated in separate conical flasks. The whole experiment of transformation is carried out under aseptic conditions in lamina airflow. Even specified microbiological method of inoculation and transportation is followed to avoid any kind of contamination.

After the inoculation, all Petri plates and flasks are incubated at 25°C in the sterile incubator. Everyday flasks are observed for seeing progress in degradation rate, and even growth of fungi inside the medium. For measurements of results first, separation and extraction of the product are needed from the medium and biomass.

In Figs 10.10 and 10.11 we can observe the fungal growth and degradation of effluent in flask in 24 hours. Color transformation is observed due to enzyme secretion and catalytic effects. Under the sterile and maintained condition, all fungi grow strategically and occupy the whole space and they start degrading all the dyes and micro pollutants inside the Petri plate and flask.



Fig. 10.10. Degradation by Fungi (occupation of fungi growth on dye)

Rys. 10.10. Degradacja przez grzyby (zajęcie wzrostu grzybów na barwniku)



Fig. 10.11. Degradation by fungi

Rys. 10.11. Degradacja przez grzyby

10.4. Results

After 24 to 48 hours of incubation of all the Petri plates (Fig. 10.12) and conical flasks are taken out for normal observation of degradation to estimate the total color change in media from colorful to colorless. In conical flasks mixture of dyes and industrial effluent is converted into the creamiest and highly turbid medium (Fig. 10.13) Due to the enzyme secretion of the fungi, degraded elements of the chemicals, and biomass of the fungal spores this medium is highly dense and turbid. In the beginning, due to the reactivity of every single chemical compound and their own chemical reactions, they react with each other and due to this partial degradation of the compounds take place, but possibly it can be converted into the more complex compound for example sometime different chemical forms various ionic and anionic bonds between them and they become more complex chemicals. Azo dyes forms bonds with the other azo dyes because they have similar stereochemistry. So, degradation of mixed effluent and industrial effluent is more challengeable but it is the real environmental problem actually exists in nature.

In Petri plates, we can see the color transformation of dyes into the colorless compound. In petri plates microbial growth of fungi is clearly visible and we can demonstrate the fungal spores deep inside the micro pollutants. In solid media extraction of degraded sample is hard due to total occupation of fungi in whole petri plate. Same here as liquid media, due to the enzymatic and its catalytic reaction all chemicals and micro pollutants are converted into the normal sub elements, and by continuous secretion of enzyme by fungi these degraded elements are more degraded again.

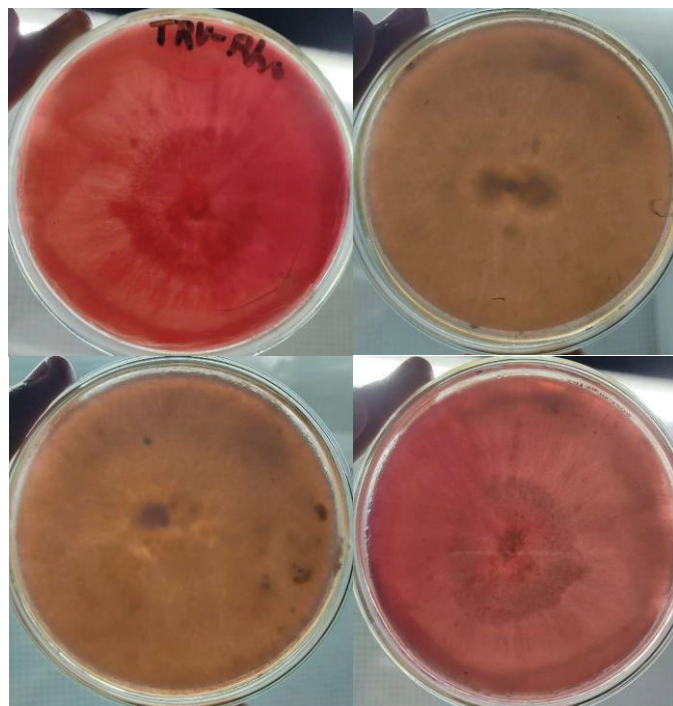


Fig. 10.12. Degradation results in solid media
Rys. 10.12. Wyniki degradacji w mediach stałych

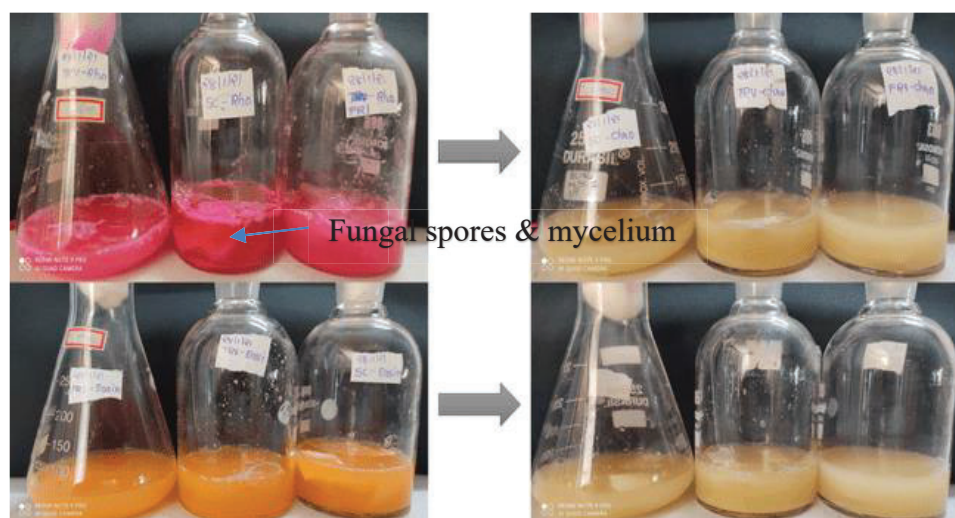


Fig. 10.13. Degradation results in liquid media
Rys. 10.13. Wyniki degradacji w mediach ciekłych

By observing the pictures, we can demonstrate the color difference between two Petri plates and flasks. Due to the degradation of dyes color compound is converted into the transparent liquid, but due to the enzymatic activity of the fungi whole media is converted into the turbid and dense liquid.

The next step is extraction and product recovery, currently in this medium, there are lots of degraded chemicals like single chemical elements of iodine, chlorine with their oxides and their elements are present with many enzymes, and fungal biomass. For

product recovery of degraded elements there are several techniques of extraction and separation.

10.5. Extraction & product recovery

Firstly, purification methods are arranged in a manner that the end product is free from whole fungal and biomass, nutrition and media, contamination, and clean and clear sample for best results. The first step is centrifugation, at 10000rpm for 15 min, Due to this first step maximum biomass of fungal spores will be settled down and we can extract the upper layer or supernatant of the sample.

Now this extracted sample is processed for the next step of filtration. The whole purified supernatant is passed through the syringe filter under pressurized conditions and drops of products are taken out and mixed. Due to this process remaining biomass and fungal spores are separated and now the sample is free of any kind of biomass. Even one more step is also recommended, for clear sample extraction without turbidity sample is frozen in the freezer for 24 to 48 hours and then again get liquefied at room temperature. Due to this step, most of the nutrients, and solid elements are sedimented down and clearer supernatant is observed. For extra purification, the same steps of centrifugation and freezing should be performed.

For the last step of the purification and separation method, the sample will be prepared for GC-MS & LC-MS (gas & liquid chromatography-mass spectroscopy) Equipment Nexis GC-2030 from Shimadzu is used and for LC Nexera XS from Shimadzu is used. There are several pre-steps of purification of the sample for GC. This procedure depends upon the type of sample, even if there are small changes in the procedure of pre-steps of GC depending on the type of sample.

For the pre-steps of GC in the purification of the dye sample, the sample is taken into the sugar tube with an equal quantity of chloroform or carbon tetrachloride into it and then shaken and mixed it well. for the perfect mixing, Sonicator is preferable for up to 3 hours of continuously with handshaking if needed. The main motto is chloroform particles are absorbed out of the sample and make little bubbles and then by using a separating funnel chloroform portion (downstream) is removed from the upper portion. The next step is 0.5gm of Na₂So₄ anhydrous into another tube and adding this chloroform portion into it, now both will react together and Na₂So₄ anhydrous absorb all water present in the sample, and with it most of the nutrients & biomass also be absorbed. All this can be visualized by the clumping of particles that look like solid

particles. After the sedimentation of solid particles and then by using a sterile syringe take out the liquid portion of it and avoid solid particles.

For the last step of purification the sample is again loaded for centrifugation at 12000rpm at normal temperature for 15 minutes. Due to this remaining chloroform particles are separated and by using a micropipette-supernatant is taken out. Now, this supernatant is the final product and even it is the purest form of our sample. This sample is eligible for the gas chromatography and mass spectroscopy as well.

Under aseptic conditions sample of the degraded liquid is taken in laminar air flow and tested in UV Spectrophotometer.

10.5.1. Analysis by UV spectroscopy

All the extracted samples are taken into the sterile tubes for the U.V spectroscopic analysis (Figs. 1.14 and 1.15). Shimadzu UV-2600i is used for the analysis. All the samples are tested at the range of 250nm to 600nm. After the testing all the samples are discarded because there are chances of contamination. All the spectroscopic reading are taken with the absorbance and all the results are shown in the Table 10.5 all the results are demonstrated in (Figs. 1.16 and 1.17).

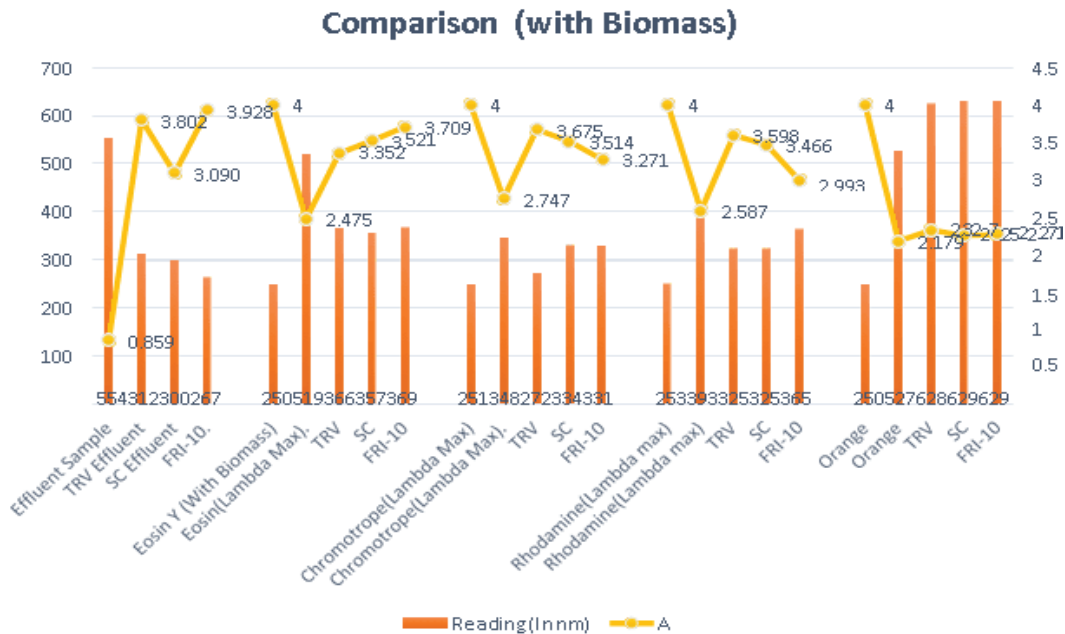


Fig. 10.14. UV spectroscopic analysis with degradation rate (comparison with biomass)
 Rys. 10.14. Analiza spektroskopowa UV z szybkością degradacji (porównanie z biomasą)

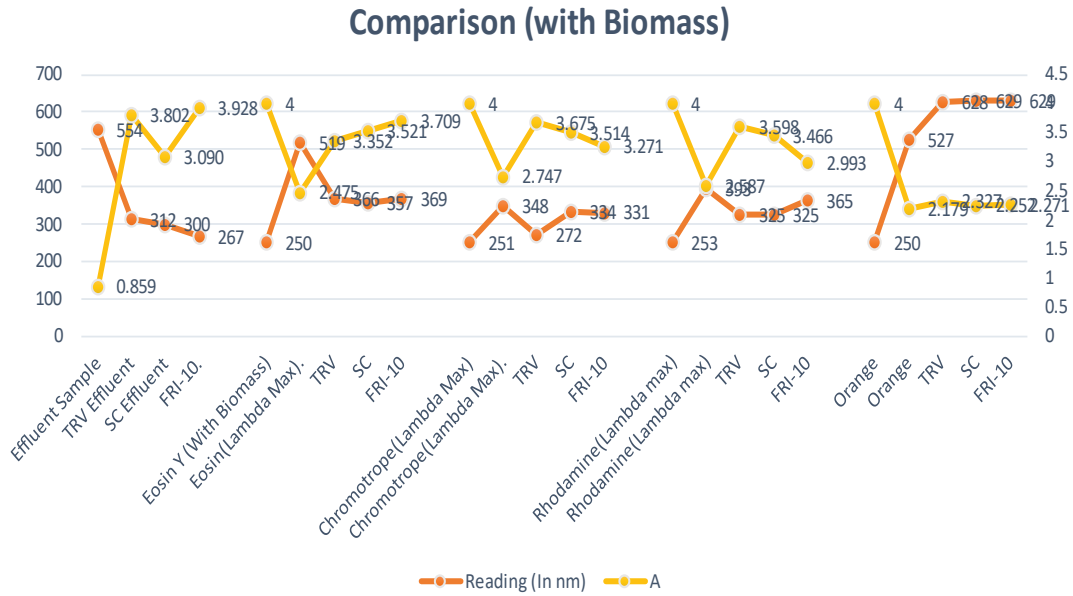


Fig. 10.15. UV spectroscopic analysis (comparison with biomass)
 Rys. 10.15. Analiza spektroskopowa UV (porównanie z biomasą)

Table 10.5

UV spectroscopy readings

| No. | Name of sample | Reading (ln nm) | Absorption |
|-----|-----------------|-----------------|------------|
| 1 | Effluent sample | 554 | 0.859 |
| 2 | TRV | 312 | 3.802 |
| 3 | SC | 300 | 3.090 |
| 4 | FRI-10 | 267 | 3.928 |

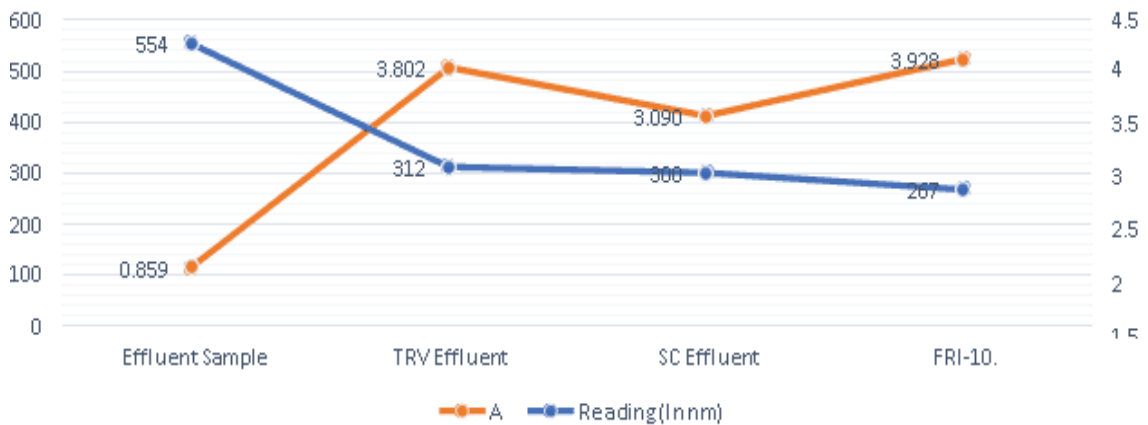


Fig. 10.16. UV spectrum of the effluent (X – 100 nm, Y – absorbance result)
 Rys. 10.16. Widmo UV ścieku (X – 100 nm, Y – wynik absorbancji)

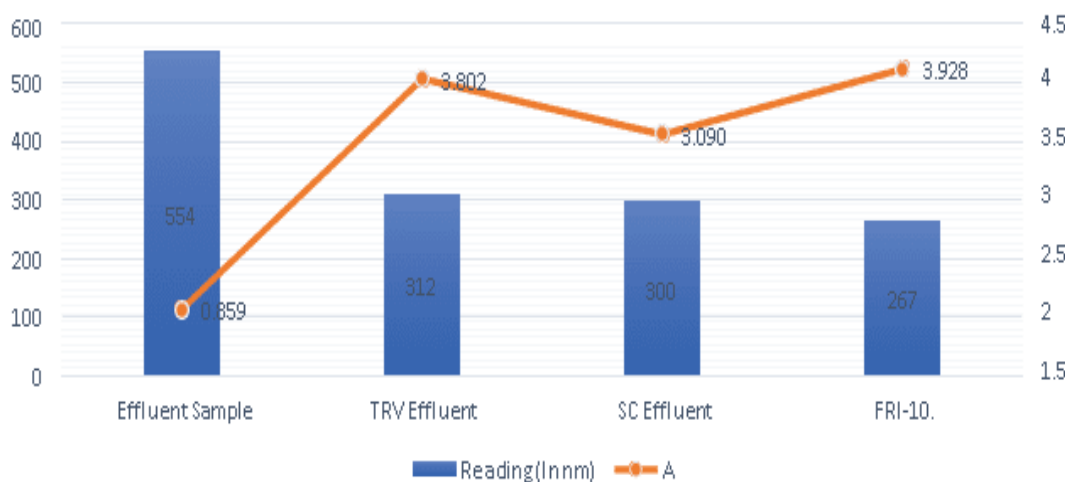


Fig. 10.17. UV spectrum of the effluent (X – 100nm, Y – absorbance result)

Rys. 10.17. Widmo UV ścieku (X – 100 nm, Y – wynik absorbancji)

By demonstrating the graph and table, we can see the difference of the absorbance in the degraded samples. Due to the degradation of the different chemicals into the various elements it is hard to explain in detail the total degradation of each compound. For knowing exact degradation rate of each compound GC-MS is required.

We analyzed the whole media with biomass and with the removal of biomass as well. both the results are important to see the perfect degradation rate of the specified fungi for a particular pollutant.

10.6. Conclusion

- Microbial dye degradation is the natural phenomena but it can be controlled totally by handling all the parameters. Outer and inner parameters are the secondary and process parameters should be considered as primary parameters.
- Isolation and identification of the microorganisms is the key point in these experiments otherwise whole process will run uncontrolled.
- From industrial effluent we cannot examine the degradation of every single element, so we need to examine final degradation of effluent.
- By using three fungal species of the white rot fungi, we can analyze the different enzyme production. These fungi are responsible for the natural degradation of various elements and compounds.
- All these enzymes secreted by them is responsible for the catalytic reactions and we can analyze the whole degradation rate by using GC-MS method.

- All the dyes present in the industrial effluent is degraded by these fungal species, but without GC-MS results we cannot calculate the total percentage of the degradation.
- Selection of the pollutants and selections of the microorganisms should be considered accordingly, every microorganism is not able to degrade every pollutant.
- After the successful degradation process, analysis should be taken in a sequence manner, product recovery is very sensitive after the degradation process.
- Scientifically, liquid chromatography and mass spectroscopy (LC-MS) is recommended technique for analysis of degradation rate.

Bibliography

1. Rai H.S. et al.: Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 35, 2005, 219-238.
2. Pearce C.I, Lloyd J.R., Guthrie J.T.: The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigm*, 58, 2003, 179-196.

OCHRONA KLIMATU I ŚRODOWISKA, NOWOCZESNA ENERGETYKA – WYBRANE ASPEKTY

Streszczenie

Monografia prezentuje wybrane problemy badawcze rozpatrywane w ramach szóstego Priorytetowego Obszaru Badawczego (POB6) *Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka*.

W rozdziale 1 opisano wpływ warunków zateżnienia z wykorzystaniem liofilizatora na aktywność biologiczną hormonów oraz związków obecnych w wodach środowiskowych. W badaniach posłużono się hormonami (estradiol, progesteron, insulina), związanymi z proliferacją i żywotnością komórek, a zarazem występującymi w wodach środowiskowych. Próbkę pobierano z dwóch wybranych zbiorników wodnych: rzeki, a także z odpływu z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego.

W rozdziale 2 przedstawiono problem zanieczyszczenia środowiska trwałymi związkami poli- i perfluoroalkolowymi (PFAS) określanymi mianem „wiecznych chemikaliów”. Omówiono ich budowę, klasyfikację, właściwości oraz zastosowanie. Innymi zagadnieniami poruszonymi w pracy były źródła skażenia PFAS, ich losy w środowisku i wpływ, jaki wywierają na organizmy żywe. Ponadto zwrócono uwagę na wzrost zainteresowania PFAS w ciągu ostatnich dwóch dekad oraz przedstawiono obecne regulacje dotyczące wody pitnej. W podsumowaniu zestawiono trudności i wyzwania analityczne dotyczące oznaczania tej grupy trwałych zanieczyszczeń.

W rozdziale 3 przedstawiono wstępne wyniki pomiarów stężenia benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów (BTEX) w kabinach pojazdów osobowych, napędzanych benzyną. Samochody różniły się rokiem produkcji, pojemnością silnika oraz intensywnością eksploatacji. Uzyskane sumy stężeń BTEX wahały się w szerokich granicach od 5,61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 54,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Wewnątrz samochodów największy udział stanowił toluen (62-80%), a podwyższone stężenie rakotwórczego benzenu odnotowano po wizycie na stacji benzynowej.

W rozdziale 4, na podstawie pomiarów stężeń wybranych zanieczyszczeń powietrza, temperatury i wilgotności, a także obiektywnych pomiarów jakości snu monitorowanej przez zegarki Fitbit oraz subiektywnej oceny użytkowników, przeprowadzonej przy wykorzystaniu anonimowych ankiet, stwierdzono, że otwarcie drzwi do sypialni istotnie obniża stężenia CO₂, lecz podwyższa stężenia PM. Pomimo wyższych obiektywnych ocen jakości snu osoby starsze gorzej oceniały swój sen przy drzwiach otwartych, a u użytkowników budynków jednorodzinnych zegarki monitorowały lepszą jakość snu niż u użytkowników budynków wielorodzinnych.

Rozdział 5 dotyczy oceny jakości powietrza wewnętrznego w wybranej szkole podstawowej na Śląsku w okresie zimowym, w czasie zajęć odbywających się w reżimie sanitarnym. Wiele budynków szkolnych w Polsce to obiekty stare, nie zawsze poddawane wystarczającym remontom, co może nasilać problemy związane z niską jakością powietrza wewnętrznego. Uzyskane wyniki dotyczące analizy ilościowej aerozoli biologicznych wykazały, że narażenie na bioaerozole obecne w badanym obiekcie edukacyjnym nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia jego użytkowników, ale długotrwała ich inhalacja może wywoływać negatywne skutki zdrowotne. Zarejestrowane stężenia CO₂ w trakcie lekcji kilkakrotnie przekraczały zalecane wartości w normach jakości powietrza wewnętrznego, co miało przełożenie na złe samopoczucie uczniów, tj. występujące problemy z sennością oraz bóle głowy.

W rozdziale 6 przedstawiono wyniki wielowariantowej analizy potencjału tworzenia efektu cieplarnianego dla modelowego domu jednorodzinnego zlokalizowanego w Polsce. Badania przeprowadzono dla dwóch różnych typów konstrukcji (murowanej i drewnianej), trzech wariantów izolacji przegród zewnętrznych i pięciu różnych źródeł ciepła. Do obliczeń wykorzystano programy komputerowe: OpenStudio oraz One Click LCA. W analizie uwzględniono wzniesienie budynku w stanie surowym oraz zużycie energii na ogrzewanie w 25-letnim cyklu życia.

W rozdziale 7 scharakteryzowano jedną z najbardziej znanych i cenionych elektrycznych instalacji inteligentnych stosowanych w budynkach – system KNX. Instalacja ta pozwala na użycie elementów energooszczędnych i jest światowym standardem wśród systemów sterowania w budynkach. System oferuje najnowsze rozwiązania w zakresie sterowania oraz wizualizacji i pomiarów zużycia mediów w obiekcie. Rosnąca liczba produktów otwartego systemu KNX zapewnia szeroką funkcjonalność i rozbudowę instalacji w przyszłości.

W rozdziale 8 przedstawiono zagadnienia związane z projektowaniem przekształtników energoelektronicznych, przeznaczonych do współpracy z małymi turbinami wiatrowymi. Na wstępie omówiono klasyczną współpracę odnawialnych

źródeł energii z odbiornikami napięcia przemiennego. Następnie opisano proces doboru poszczególnych podzespołów przekształtnika, który pracuje w trybie wyspowym (off grid) i zasila niskonapięciowe odbiorniki prądu stałego. W końcowej części scharakteryzowano wymagania dotyczące algorytmu sterowania przekształtnikiem oraz opisano kluczowe elementy systemu zabezpieczeń.

W rozdziale 9 przedstawiono wyniki badań nad recyklingiem chemicznym elementów łopat turbin wiatrowych wycofanych z użytkowania. Proces solwolizy, stanowiący metodę recyklingu chemicznego, wykorzystujący reakcję transestryfikacji oraz mieszaninę wysokowrzących rozpuszczalników, optymalizowano z zastosowaniem metod planowania eksperymentów (DOE). W badaniach katalizatorem użytym do reakcji transestryfikacji był 1,5,7-triazabicyklo(4.4.0)dec-5-en (TBD) rozpuszczony w równo molowej mieszaninie glikolu etylowego oraz N-metylopirolidonu. Dzięki wykorzystaniu metod planowania eksperymentów oraz analizy wariancji (ANOVA) możliwe było nie tylko określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu, lecz także wskazanie, które z badanych zmiennych mają statystycznie istotny wpływ na wydajność reakcji. W ramach przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda pozwala na usunięcie 30% żywicy w czasie 2 godzin i w temperaturze 190°C. Oceniono również możliwość wykorzystania ciekłej frakcji z procesu solwatacji WTB, która może być zastosowana do syntezy trwałej żywicy epoksydowej o niskiej masie cząsteczkowej.

W rozdziale 10 omówiono użycie grzybów do degradacji ścieków z przemysłu tekstylnego. Barwniki jako zanieczyszczenia stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego. Zastosowanie grzybów umożliwiło wysokie usunięcie barwy ze ścieków.

CLIMATE AND ENVIRONMENT PROTECTION, MODERN ENERGY – SELECTED ASPECTS

Abstract

The monograph presents selected research problems considered within the sixth Research Priority Area (POB6) *Climate and environmental protection, modern energy*.

Chapter 1 concerned the influence of the sample concentration conditions conducted by freeze drying chamber on the biological activity of hormones and compounds present in environmental waters. The investigation was carried out using hormones (estradiol, progesterone, insulin) related to the proliferation and viability of cells, and also occurring in environmental waters. Samples were grabbed from two selected water reservoirs, the river, and from the wastewater treatment plant effluent located in the Śląskie Voivodeship.

Chapter 2 presents the problem of environmental pollution by persistent poly- and perfluoroalkyl compounds (PFASs) referred to as 'forever chemicals'. Their structure, classification, properties, and application were discussed. Other issues addressed in the paper were the sources of PFAS contamination, their fate in the environment, and the effects they have on living organisms. In addition, the growth of interest in PFAS over the past two decades was highlighted and the current drinking water regulations were presented. In conclusion, the difficulties and analytical challenges in the determination of this group of persistent contaminants were summarized.

Chapter 3 presents preliminary results of measurements of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) concentrations in the cabins of passenger, gasoline-powered vehicles. The measurement included different cars according to the year of production, engine capacity and intensity of use. The average sum of obtained BTEX concentrations oscillated in the wide range - from 5.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 54.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In a result of survey, toluene has been found as the BTEX appearing inside the cars with the greatest share (62–80%) while elevated concentrations of the carcinogen benzene were noted only after a visit to a gas station.

In chapter 4, based on measurements of concentrations of selected air pollutants, temperature and humidity, as well as objective measurements of sleep quality monitored by Fitbit watches and users' subjective assessment based on anonymous questionnaires, it was found that opening the bedroom door significantly reduces CO₂ concentrations but increases PM concentrations. Despite higher objective ratings of sleep quality, older people rated their sleep worse with the door opened, and for single-family building users the watches monitored better sleep quality than in multifamily building.

Chapter 5 concerns the assessment of indoor air quality in a selected primary school in Silesia in winter, during classes taking place in the sanitary regime. Many school buildings in Poland are old and not always sufficiently renovated, which may aggravate problems related to poor indoor air quality. The obtained results concerning the quantitative analysis of biological aerosols showed that exposure to bioaerosols present in the educational facility under study does not pose a direct threat to the health of its users, but their prolonged inhalation may cause negative health effects. The recorded CO₂ concentrations during the lessons exceeded the recommended values in the standards of indoor air quality several times, which translated into the students' malaise, i.e. problems with sleepiness and headaches.

Chapter 6 presents the results of a multi-variant analysis of the global warming potential for a model single-family house located in Poland. The research was carried out for two different types of building structures (brick and wooden), three cases of insulation of external partitions and five different heat sources. The following computer programs were used for the calculations: OpenStudio and One Click LCA. The analysis took into account the erection of the building in its shell stage and the energy consumption for heating in a 25-year life cycle.

Chapter 7 presents the characteristics of one of the most famous and valued intelligent electrical installations used in buildings – the KNX system. This installation allows the use of energy-saving elements and is a world standard among home and building control systems. The system offers the latest solutions in the field of control, visualization and measurement of media consumption in the facility. The growing number of KNX open system products ensures broad functionality and future expansion of installations.

Chapter 8 presents issues related to the design of power electronic converters dedicated to cooperation with small wind turbines. At the beginning, the classic cooperation between renewable energy sources and AC receivers was discussed. Then, the process of selecting individual components of the converter, which operates in the off grid mode and supplies low-voltage DC receivers, is presented. In the final part, the

requirements for the converter control algorithm are characterized and the key elements of the protection system are described.

The results of a study on the chemical recycling of end-of-life wind turbine blade components are presented in Chapter 9. Design of experiments (DOE) methodologies were used to optimize the solvolysis process, which is a chemical recycling method that uses a transesterification reaction and a mixture of high-boiling solvents. The catalyst utilized in this work was 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-ene (TBD) dissolved in an equal-mole solution of ethyl glycol and N-methylpyrrolidone. It was feasible to discover not only the best process parameters but also which of the factors under research have a statistically significant effect on reaction performance by applying experimental planning and analysis of variance (ANOVA). The study concluded that the approach can remove 30% of the resin in 2 hours at 190°C. The idea of employing the liquid fraction from the WTB solvation technique to synthesize a low molecular weight epoxy resin was also investigated.

Chapter 10 presents discusses the use of fungi for degradation wastewater from the textile industry. Dyes as pollutions pose a great threat to the environment. The use of fungi allowed the high removal of dyes.

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

UIW 48600

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Sprawy wydawnicze
tel. (32) 237-13-81
wydawnictwo@polsl.pl

Nakł. 100 + 44

Ark. wyd. 11

Ark. druk. 9,375

Papier 80 g

Zam. 112/22
Monografia 958

978-83-7880-863-3
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Seria: Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza



Politechnika
Śląska



**UCZELNIA
BADAWCZA**
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI