

APLIKÁCIA RTG A REM PRI PREUKAZOVANÍ PRÍTOMNOSTI AZBESTU V STAVEBNÝCH MATERIÁLOCH

Smrčková E., Bačuvčík M.

Oddelenie keramiky, skla a cementu, UACHTM FCHPT STU v Bratislave

Abstrakt

V práci sa porovnávala vhodnosť dvoch metód – riadkovacej elektrónovej mikroskopie (REM) a röntgenovej fázovej analýzy (RTG) na preukázanie prítomnosti azbestu vo vybraných vzorkách azbestocementového materiálu. Náročnosť týchto metód sa porovnávala tak z hľadiska vlastného merania a vyhodnotenia výsledkov, ako aj z hľadiska prípravy vzoriek na meranie.

Ďalším cieľom bolo zhodnotiť rozsah uvoľňovania azbestových vlákien z uvedených materiálov do okolitého prostredia pri ich používaní. Na štúdium sa vybrala: strešná krytina eternit, ktorá bola v minulosti veľmi obľúbená napríklad kvôli jednoduchej montáži a nízkej objemovej hmotnosti.

Kľúčové slová: azbest, strešná krytina eternit, zdravotná nebezpečnosť.

ÚVOD

Azbest sa používa na označenie skupiny vláknitých minerálov zo skupiny silikátov, ktoré sa v minulosti využívali kvôli ich vynikajúcim fyzikálnym a chemickým vlastnostiam v mnohých odvetviach priemyslu.

V prvej polovici dvadsiateho storočia bol azbest považovaný za zázračný stavebný materiál. Medzi najznámejšie výrobky patria strešná krytina, obklady vonkajších plášťov budov, izolačné dosky a podobne. Používal sa tiež na výrobu protipožiarnych izolačných materiálov formou azbesto-cementových panelov a nástrekov oceľových konštrukcií.

V posledných rokoch je však kvôli svojim karcinogénnym účinkom považovaný za škodlivinu, s nepriaznivými účinkami na zdravie človeka. Vdýchnuté mikroskopicky tenké vlákna sa ukladajú v pľúcach a následne môžu byť príčinou rôznych rakovinotvorných ochorení [1].

Táto skutočnosť viedla k zákazu výroby materiálov obsahujúcich azbest nielen na Slovensku, ale v celej Európskej únii. V roku 1999 Európska komisia rozhodla o všeobecnom zákaze používania všetkých druhov azbestu. Európska smernica obsahuje

zákaz výroby, uvádzania na trh a používania azbestových vlákien a výrobkov obsahujúcich azbestové vlákna. Všetky typy azbestu sú zaradené do 1. skupiny dokázaných karcinogénov a musia byť označené výrokom: „Môžu spôsobiť rakovinu“ [2]. I keď sa materiály s obsahom azbestu prestali vyrábať, v súčasnom období je potrebné vziať do úvahy možné negatívne účinky azbestu vyplývajúce hlavne z postupnej korózie materiálov používaných v minulosti. Zvýšené koncentrácie azbestu by sa mohli vyskytnúť najmä pri rekonštrukčných prácach. Najväčší podiel sa týka práve stavebníctva, kde je riziko expozície pracovníkov prachom z azbestu najväčšie a stúpa pri neodbornej manipulácii s materiálmi obsahujúcich azbest. Z uvedených dôvodov môžu podľa vyhlášky Ministerstva zdravotníctva SR tieto práce vykonávať iba oprávnené osoby.

Z uvedených dôvodov prítomnosť azbestu v stavebných materiáloch výrazne zvyšuje náklady na rekonštrukciu stavieb resp. náklady na likvidáciu stavebného odpadu. Je preto nevyhnutné vedieť jeho prítomnosť jednoznačne preukázať.

Na charakterizáciu vzoriek z hľadiska ich chemického a mineralogického zloženia, veľkosti, tvaru a morfológie povrchu častíc sa najčastejšie používajú tieto prístrojové metódy: skenovacia elektrónová mikroskopia, rtg-mikroanalýza, rtg-difrakcia, ICP MS analýza.

TEORETICKÁ ČASŤ

Možná škodlivosť azbestu je už verejnosti pomerne známa, ale málokto vie, prečo je vlastne azbest nebezpečný. Lekárske štúdie preukázali, že azbest svojimi voľne poletujúcimi respirabilnými vláknami mikroskopických rozmerov môže pri vdychovaní spôsobiť pľúcnu fibrózu – azbestózu, rakovinu pľúc, mezoteliómy pohrudnice a pobrušnice a zmeny pohrudnice. Je pravdepodobné, že azbest je schopný značne zosilniť účinok iných faktorov podporujúcich vznik nádorov, napríklad fajčenia a podobne [3].

Na druhej strane, aj v súčasnosti používané azbesto-cementové potrubia prepravujúce pitnú vodu sa nepovažujú z hľadiska možného pôsobenia azbestových vlákien za zdroj významného zdravotného rizika. V publikácii Svetovej zdravotníckej organizácie „Guidelines for drinking water quality“ z roku 1996 je kapitola venovaná azbestu v pitnej vode zhrnutá takto: „Hoci je azbest známy ako ľudský karcinogén pri

inhalácii, dostupné epidemiologické štúdie nepodporujú hypotézu zvýšeného rizika rakoviny po požití azbestu pitnou vodou. V rozsiahlych štúdiách so zvieratami azbest nezvýšil výskyt nádorov zažívacieho traktu. Neexistuje teda žiadny presvedčivý dôkaz o tom, že požitý azbest predstavuje riziko pre zdravie a nie je treba stanovovať odporúčanú hodnotu v pitnej vode” [4].

Neexistuje nijaká známa bezpečná úroveň vystavenia sa účinkom azbestu. Pravdepodobne platí, že čím viac je mu človek vystavený, tým je väčšie riziko, že ho postihne choroba súvisiaca s azbestom, pričom doba od vystavenia človeka azbestu a prvými príznakmi choroby môže predstavovať až 30 rokov. V súčasnosti sa prejavujú účinky azbestu, ktorým boli ľudia vystavení kedysi v minulosti.

Analýza EWG (environmentálna výskumná skupina so sídlom vo Washingtone) predpovedá, že na základe doterajšieho vývoja zomrie v priebehu najbližších 10 rokov v USA viac než 100 000 ľudí na ochorenia súvisiace s azbestom [5].

Napriek zákazu výroby materiálov obsahujúcich azbest v štátoch Európskej únie bola v roku 2006 svetová produkcia azbestu cca 2,3 miliónov ton a to hlavne zásluhou Ruska 45%, Číny 15% a Kazachstanu 15%. Celkovo to bolo v 11 alebo 12 krajinách [6].

Na našom území je v súčasnosti v súlade s legislatívou likvidácia azbestu možná len špecializovanými spoločnosťami, ktoré majú príslušné povolenia, disponujú potrebnými nástrojmi, ochrannými pomôckami a ich pracovníci sú odborne vyškolení. Odstraňovanie azbestu alebo materiálov obsahujúcich azbest zo stavieb možno vykonávať len na základe oprávnenia vydaného Úradom verejného zdravotníctva SR. Na svojej internetovej stránke www.uvzsr.sk je uverejnený aktuálny zoznam firiem, oprávnených vykonávať túto činnosť. V zdravotníckych materiáloch [7] sa uvádza, že likvidácia azbestu svojpomocne môže mať nebezpečné následky.

Je potrebné si uvedomiť, že dochádza k uvoľňovaniu vlákien nepatrných rozmerov, dĺžky od 5 μm do 100 μm a hrúbky do 3 μm , ktoré sú viditeľné iba pod mikroskopom, čiže ich prítomnosť v ovzduší si vôbec neuvedomujeme [3]. Pre ľudské zdravie sú najnebezpečnejšie také vlákna, ktoré majú pomer dĺžky ku hrúbke väčší ako 3:1.

Keďže pre prácu s materiálmi obsahujúcimi azbest platia osobitné podmienky, je nutné jeho prítomnosť v nich jednoznačne preukázať a následne zvoliť v súlade s platnou legislatívou postup ďalších prác.

Azbest

Do skupiny vláknitých minerálov, ktoré označujeme ako azbest, patria minerály: tremolit, aktinolit, antofylit, pikrolit, amozit a krokydolit ale najdôležitejšie z hľadiska praktického využitia je chryzotil. Je charakteristický svojou farbou, ale napriek tomu sa nedá podľa nej spoľahlivo rozoznať.

Chryzotil vzniká v serpentinitoch pri premene ultrabázických hornín. Vláknitá odroda chryzotilu (azbest) sa vyznačuje tým, že sa z nej oddeľujú ohybné vlákna. Vyskytuje sa v puklinách v serpentinitoch, alebo ako produkt zvetrávania pyroxénov [8]. Práve tento typ minerálu sa najčastejšie vyskytuje v azbestových výrobkoch.

Použitie azbestu

Všetky hore uvedené vlastnosti minerálu chryzotilu umožňujú jeho aplikáciu hlavne v stavebnom, ale aj v iných odvetviach priemyslu. V stavebníctve sa používal ako plnivo do azbesto-cementových dosiek obsahujúcich až 40% azbestu alebo pre výrobu bytových jadier, priečok medzi miestnosťami a rôznych úžitkových predmetov. K ďalším častým miestam, kde sa môže azbest nachádzať, patria: podlahové dlaždice, kotle s tepelnou izoláciou, elektroinštalácia, strešná krytina, vodovodné a odpadové potrubné siete, azbestový textil a podobne.

V konštrukciách budov sa môžu vyskytnúť dva základné druhy azbestových materiálov. Prvú skupinu tvoria ***krehké drobné materiály*** slabo viažuce azbestové vlákna použité formou striekaných izolácií, ako i tepelné izolácie rozvodov tepla a bojlerov. Pri poškodení týchto materiálov počas údržby, opráv a demolačných prác môžu byť azbestové vlákna uvoľnené do ovzdušia vo vysokých koncentráciách.

Druhú skupinu tvoria ***hutné, tvrdé materiály***, v ktorých sú azbestové vlákna pevne viazané a pri normálnom používaní týchto materiálov nie sú z nich vlákna uvoľňované. Vlákna sa môžu uvoľňovať pri mechanických operáciách ako je drvenie, pílenie, obrusovanie, vŕtanie alebo demolácie. Podobne vplyvom erózie, klimatických podmienok a starnutím môže dochádzať k uvoľňovaniu vlákien [9].

Do skupiny hutných materiálov možno zaradiť aj eternit – azbestocementový materiál, vyznačujúci sa nehorľavosťou. Ďalšími výhodami eternitu bola vysoká kvalita, odolnosť voči kvapalinám, mrazu, hnilobe a korózii. Eternit sa teda využíval pre pokrývanie striech a na obklady fasád novostavieb i pri rekonštrukciách starých budov. Životnosť materiálu sa udávala cca 80 rokov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti tejto práce sa na sledovanie prítomnosti azbestu vybrala eternitová strešná krytina. Vzorky tvorili jednotlivé kusy asi 50 ročnej strešnej krytiny, ktorej časť bola vystavená poveternostným vplyvom, pretože pochádzala zo strechy rodinného domu a časť bola skladovaná pod strechou a teda nepoužitá, ale bola skladovaná pri porovnateľných teplotách,

Ako referenčný materiál sa použil zväzok azbestových vlákien odobratý z ochranných azbestových rukavíc a na porovnanie azbestová laboratórna sieťka..

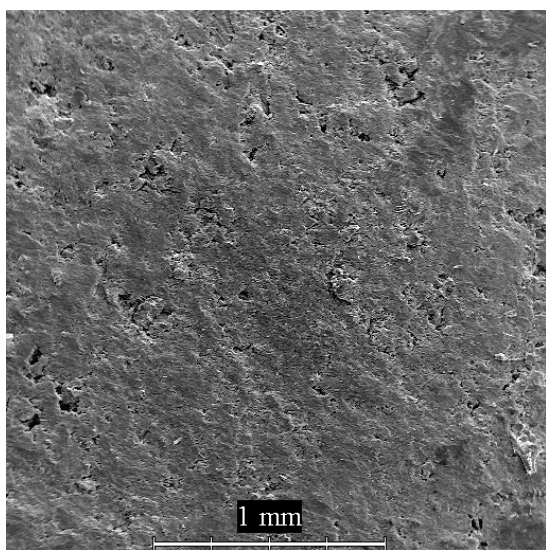
Na zhodnotenie prítomnosti azbestu sa použili dve metódy hodnotenia:

- rtg fázová analýza,
- elektrónová mikroskopia.

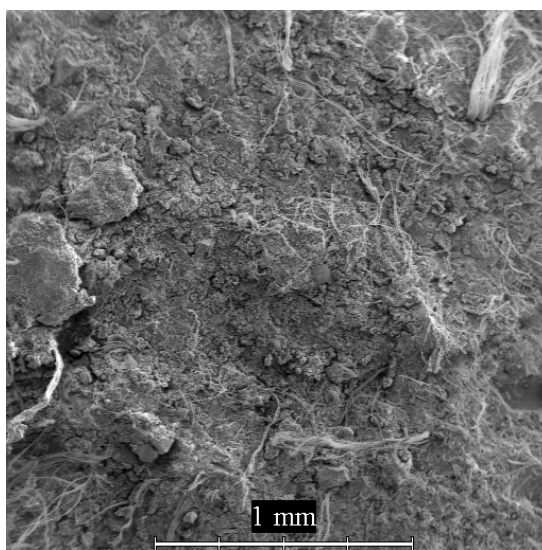
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Riadkovacia elektrónová mikroskopia

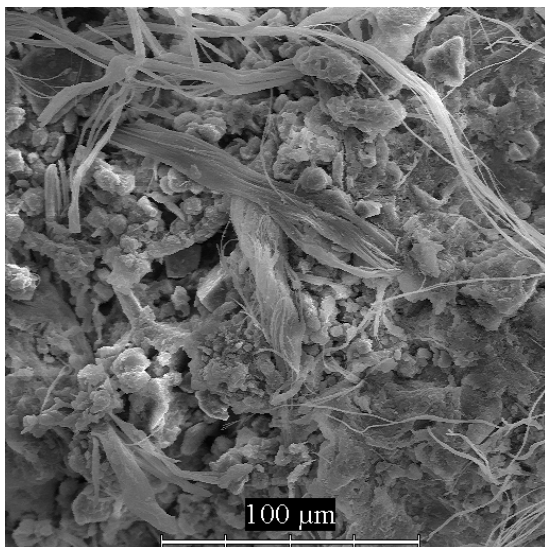
Z porovnávania obrázkov skladovanej a používanej krytiny môžeme konštatovať, že hodnotené vzorky sa veľmi líšia už svojím povrchom. Aj pri najmenšom zväčšení vidno, ako je postupne narušená štruktúra a ako intenzívne vystupujú vlákna azbestu von z matrice po 50 ročnom vystavení materiálu poveternostným vplyvom..



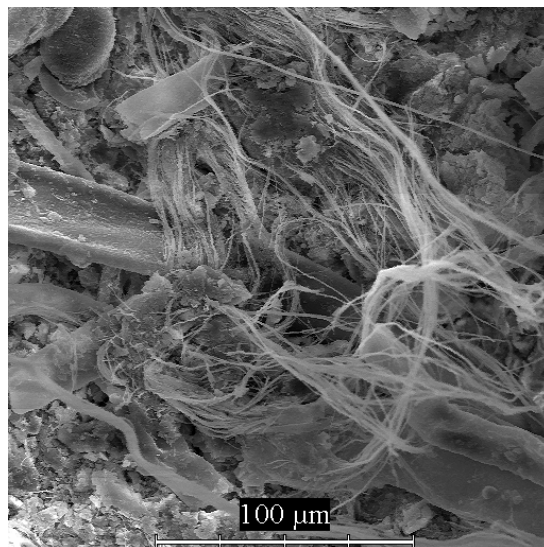
Obr. 1: eternit skladovaný



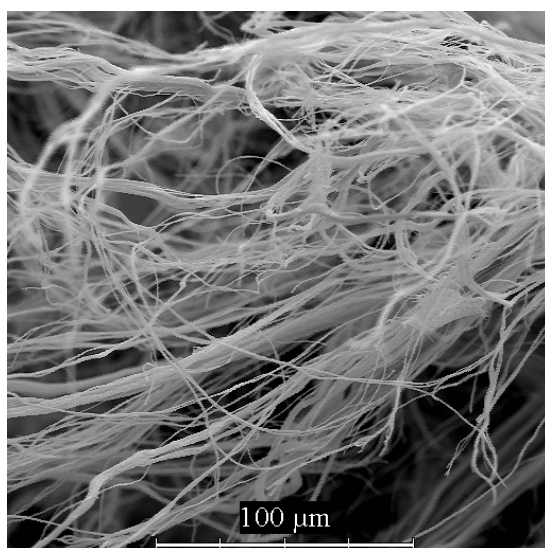
Obr. 2: eternit používaný vrchná časť



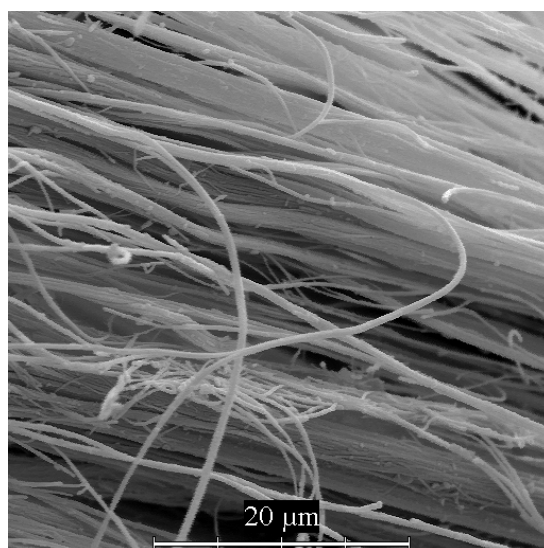
Obr.3: eternit používaný vrchná časť



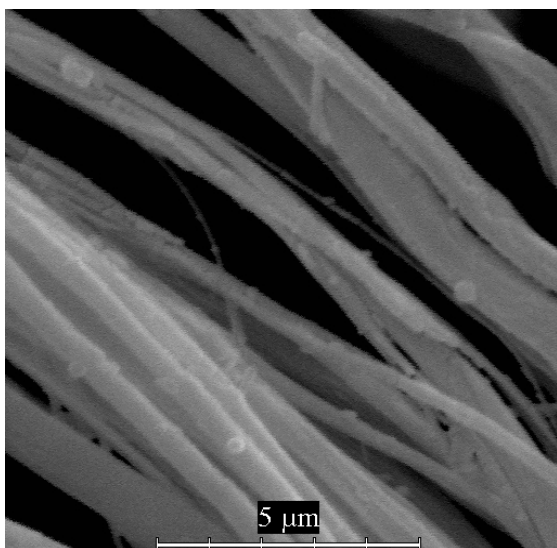
Obr. 4: eternit používaný spodná časť



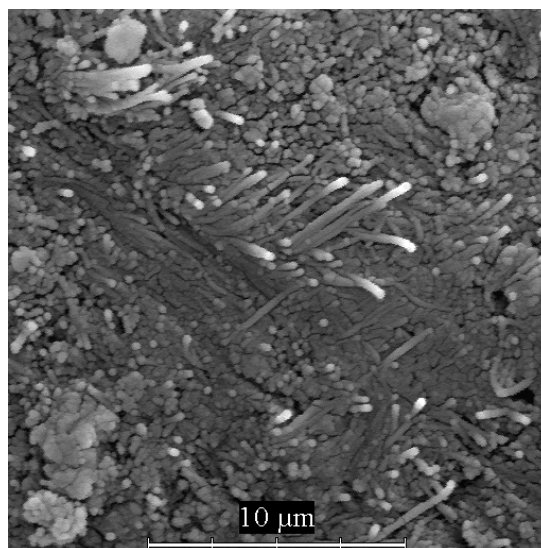
Obr. 5: azbestová rukavica používaná



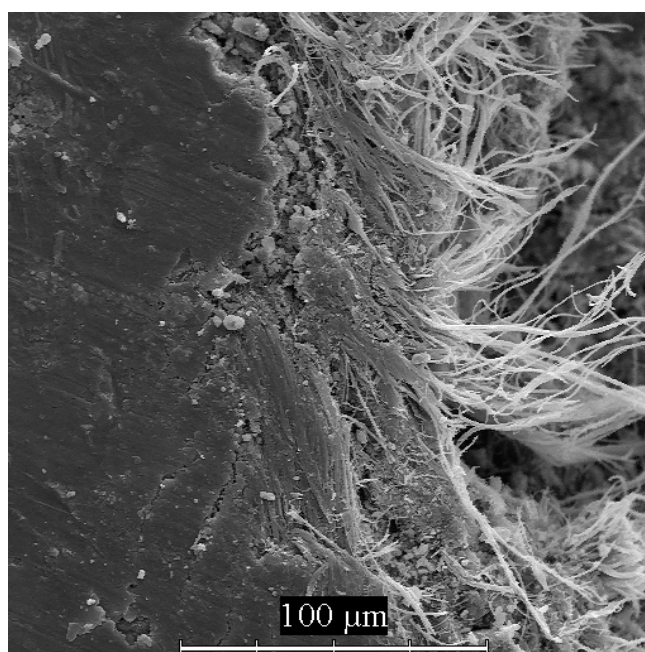
Obr. 6: azbestová rukavica používaná



Obr. 7: azbestová rukavica používaná



Obr. 8: eternit skladovaný



Obr. 9: eternit skladovaný – lomová plocha

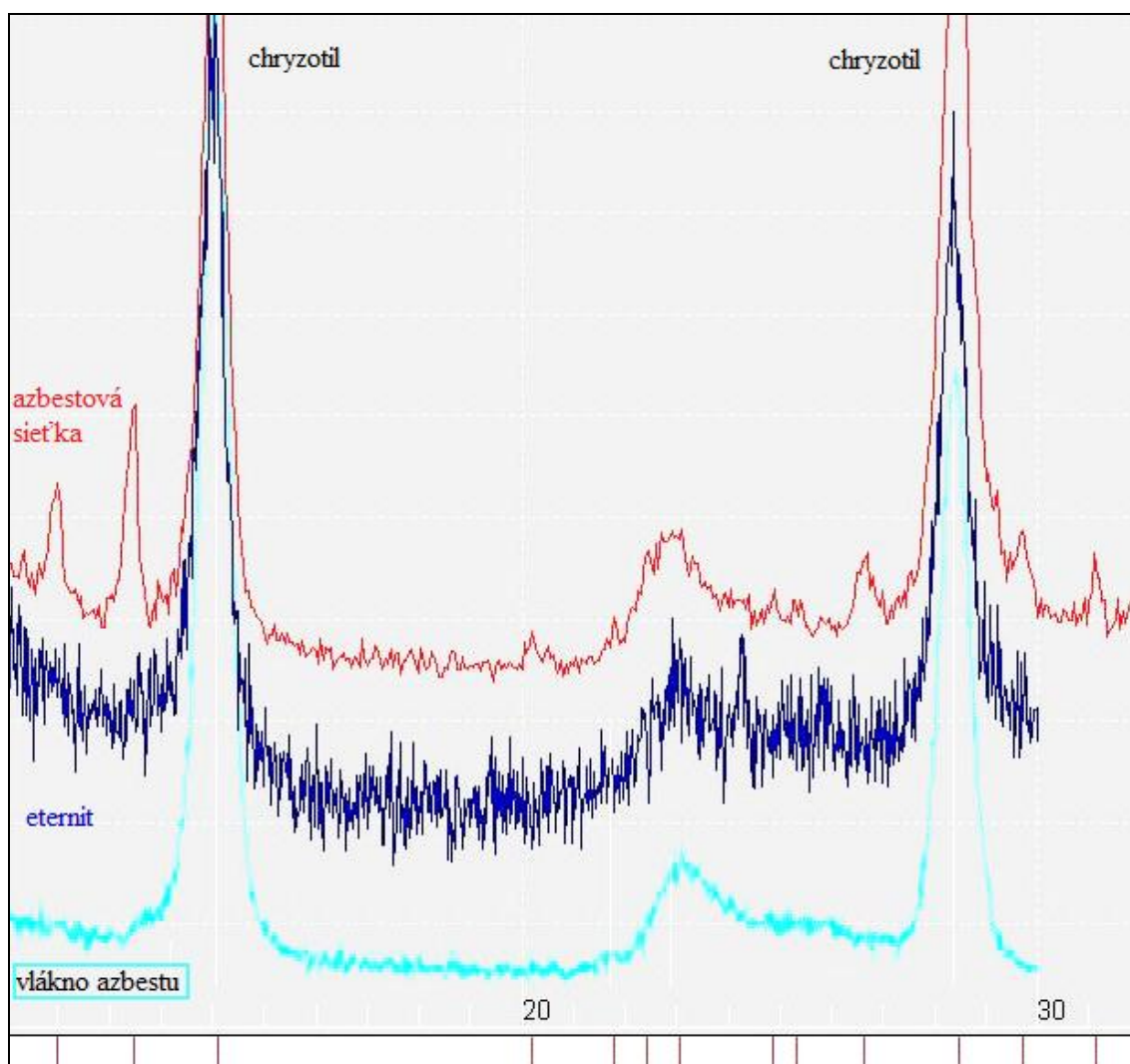
Vysoké zväčšenia potvrdzujú informácie z literatúry o oddeľovaní ohybných vlákien z pôvodného zväzku, čím sa vylúšia iné typy vlákien – celulóзовé, sklené a pod. Obrázok 9 zobrazuje lom skladovanej vzorky krytiny. Je zrejmé, že hladký povrch vznikol v dôsledku tvarovania a vlákna azbestu sú akoby zakryté pod povrchovou vrstvičkou spojiva. Na lome vzorky sa však tieto vlákna dajú veľmi pekne pozorovať.

Na základe týchto výsledkov je možné predpokladať, že s postupom korózie cementovej matrice sa jednotlivé vlákna azbestu môžu uvoľňovať do okolitého

prostredia. Pri normálnom používaní však vzhľadom na pomalú degradáciu matrice nebude ich koncentrácia v prostredí vysoká a nehrozí zvýšené nebezpečenstvo pre ľudský organizmus.

Röntgenova fázová analýza

Zisťovali sme, či je táto metóda dostatočne citlivá aj na preukazovanie azbestu vo vzorkách materiálov, v ktorých je obvykle jeho zastúpenie nižšie ako 50%. V materiáloch označovaných ako azbestové sa v našich podmienkach vyskytuje najmä minerál chryzotil a preto sme sa zamerali na preukázanie jeho prítomnosti v sledovaných vzorkách.



Obr. 10: Závislosť intenzity difraktovaného žiarenia od uhla difrakcie 2θ pre tri merané vzorky (zvýšená citlivosť merania).

Najintenzívnejšie difrakcie chryzitolu sa pre vlnovú dĺžku rtg žiarenia $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ nachádzajú v uhlovom obore 2Θ od 14° do 35° . Rtg-difrakcia uskutočnená za bežných podmienok (2 stupne 2Θ za minútu) nemusí prítomnosť azbestu potvrdiť.

Na definitívne potvrdenie alebo vylúčenie prítomnosti azbestu vo vzorke je potrebné zvýšiť citlivosť merania, čo ovplyvní – predĺži – čas analýzy (obvykle pri normálnych podmienkach je dĺžka merania od 30 minút do 45 minút, podľa uhlového rozsahu, ale pri citlivých meraniach sa tento čas môže predĺžiť podľa potreby aj na desať násobok).

ZÁVER

Na základe experimentálne získaných výsledkov merania pomocou dvoch základných metód hodnotenia: riadkovacia elektrónová mikroskopia a röntgénová fázová analýza možno potvrdiť vhodnosť oboch metód na preukazovanie prítomnosti azbestu v rôznych vzorkách kompozitných materiálov.

Ako veľmi dôležitá sa prejavila správna voľba experimentálnych podmienok. Najmä pri použití rtg difrakcie je potrebné zvoliť dostatočnú citlivosť merania, i keď to znamená výrazné predĺženie času merania.

Pri použití riadkovacej elektrónovej mikroskopie je vhodné pozorovať nielen povrch vzorky, ale aj lomovú plochu. Spojivová časť kompozitu môže prekryť vlákna, ktoré sa nachádzajú tesne pod povrchom, čo by mohlo iba pri pozorovaní povrchu skresliť výsledok.

Príprava vzoriek pre uvedené merania je zložitejšia a časovo náročnejšia pri použití riadkovacej elektrónovej mikroskopie.

Pri posúdení všetkých okolností možno za rýchlejšiu považovať rtg-analýzu a to tak z hľadiska časovej náročnosti na vlastné meranie ako aj interpretáciu výsledkov.

Uvoľňovanie vlákien z materiálov počas ich používania súvisí s koróziou matrice spôsobenou poveternostnými alebo inými vplyvmi. Z obrázkov riadkovacej elektrónovej mikroskopie je zrejmé, že počas tohto procesu dochádza k postupnému uvoľňovaniu vlákien azbestu, avšak ich koncentrácia v okolitom prostredí sa tým výrazne nezvýši. Toto sa týka bežného „starnutia“ materiálov. Iná situácia by mohla nastať pri rekonštrukčných prácach. Avšak aj v takomto prípade je možné opatrným postupom zabrániť nebezpečnému zvýšeniu ich počtu v ovzduší. Ďalšou možnosťou,

ako chrániť svoje zdravie je použitie rôznych ochranných pracovných pomôcok, ako je napríklad rúška, čím sa zmenší riziko ohrozenia zdravia spôsobené vdýchnutím vlákien.

Táto práca bola realizovaná vďaka podpore VEGA č. 1/0571/08

Autori ďakujú RNDr. Jane Kozánkovej za odborné rady pri meraní a vyhodnocovaní obrázkov z REM.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] BELFOR: Sanácia azbestu. [online]. [s.l.]. [cit. 2010-03-15]. Dostupné na internete: <<http://sk.belfor.com/index.php?id=107>>.
- [2] RÚVZ: Nebezpečný azbest. [online]. Vranov nad Topľov : RNDr. Ľudmila Rosiarová, vid. 2007-09-11. Dostupné na internete: <<http://www.ruvzvt.sk/Assets/PPL/azbest.html>>.
- [3] A.A Service, Asbestos Abatement Service: Čo je azbest. [online]. [s.l.]. c2002. Dostupné na internete: <<http://www.aaservice.sk/co-je-azbest.html>>.
- [4] KOŽÍŠEK, František – PUMANN Petr: Stanovisko k používaniu azbestocementových potrubí pro dopravu pitné vody. [online]. [s.l.]. vid. 2008-01-14. Dostupné na internete: <<http://www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=4586>>.
- [5] RONAR: O azbeste. [online]. [s.l.]. [cit. 2010-03-16]. Dostupné na internete: <http://www.ronar.sk/o_azbeste/>.
- [6] Azbest. [online]. [s.l.]. 2010-02-08. Dostupné na internete: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Azbest>>.
- [7] ÚVZ SR: Výročná správa ÚVZ SR za rok 2005. [online]. Bratislava, vid. 2006. Dostupné na internete: <http://www.uvzs.sk/docs/vs/vyrocná_správa_uvz_sr_2005.pdf>.
- [8] Chryzotil. [online]. [s.l.]. 2010-11-02. Dostupné na internete: <<http://sk.wikipedia.org/wiki/Chryzotil>>.
- [9] PROSERVIS: Čo je azbest?. [online]. [s.l.]. [cit. 2010-03-16]. Dostupné na internete: <<http://proservis.sk/co-je-azbest.php>>.