

Marta Rożkowicz, Danuta Stróż***

**KOMPLEKSOWA METODA KONTROLI STĘŻENIA STRUKTUR
AZBESTOWYCH W POWIETRZU
CZĘŚĆ II: WYNIKI KONTROLI STĘŻEŃ STRUKTUR
AZBESTOWYCH W POWIETRZU NA OSIEDLACH
MIESZKANIOWYCH W KATOWICACH**

Streszczenie

W publikacji omówiono wyniki badań próbek pobranych na czterech osiedlach mieszkaniowych w Katowicach, na których elewacje budynków były wykonane z materiałów azbestowo-cementowych i próbek pobranych w terenie bez takich materiałów. Pobieranie próbek i ich analizę wykonano kompleksową metodą kontroli stężeń struktur azbestowych w powietrzu (Rożkowicz 2007, 2008). Próbki były badane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym typu JEM 3010 firmy JEOL wyposażonym w spektrometr EDX. Stosowano techniki dyfrakcji elektronów z wydzielonego obszaru i rentgenospektrometrii z dyspersją energii w celu określenia budowy wewnętrznej i składu chemicznego azbestu w próbce.

**The comprehensive method for control of concentrations
of asbestos structures in air**

**Part 2: Results of the control of ambient air asbestos structure concentrations
at housing estate sites in Katowice**

Abstract

The paper presents the results of investigations of samples collected in Katowice, at four housing estate sites where the facades of buildings are made of asbestos-cement materials and at the sites devoid of such materials, respectively. The collection of samples and their analysis have been conducted using the comprehensive method for the control of ambient air asbestos structure concentrations (Rożkowicz 2007, 2008). The samples were tested by the JEOL company manufactured JEM 3010 type transmission electron microscope equipped with the EDX spectrometer. The selected area-derived electron diffraction and energy dispersion X-ray spectrometry techniques were used to determine the internal structure and chemical composition of the asbestos in the samples.

WPROWADZENIE

W 2006 roku przez pracowników Laboratorium Badań Środowiska Pracy i Ochrony Powietrza Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach (oznaczonym w tekście przez L) zostały pobrane próbki do oznaczenia stężeń struktur azbestowych w powietrzu. 36 takich próbek powietrza pochodziło z czterech osiedli, na których znajdowała się znaczna ilość materiałów azbestowo-cementowych i trzy

* Główny Instytut Górnictwa

** Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Badań Strukturalnych

próbki z dzielnicy Muchowiec, gdzie nie było takich materiałów, w celu oznaczenia wartości tła tego zanieczyszczenia w powietrzu.

Informacje o materiałach azbestowo-cementowych znajdujących się na terenie osiedli, na których prowadzono badania i nazwy pobranych próbek, podano w tablicy 1.

Tablica 1. Informacje o materiałach azbestowo-cementowych oraz wykaz próbek pobranych na osiedlach i w rejonie Muchowca

Nr próbki	Nazwa osiedla	Powierzchnia materiałów a-c ¹⁾ , m ² (BIB 2006)	Rodzaj materiału (BIB 2006)	Data pobrania próbek – miesiąc 2006 r.	Oznaczenie próbek
1	Grzyśki	58 300	lekka płyta izolacyjna	VII	ASG/157
2					ASG/157/2
3					ASG/157/3
4				IX	ASG/129
5					ASG/129/1
6					ASG/129/2
7				XI	ASG/2511
8					ASG/2511/1
9					ASG/2511/2
10	Paderewskiego	100 299	płyta okładzinowa a-c ¹⁾	VII	ASP/47
11					ASP/47/1
12					ASP/47/2
13				IX	ASP/79
14					ASP/79/1
15					ASP/79/2
16				XI	ASP/1511
17					ASP/1511/1
18					ASP/1511/2
19	Józefowiec	162 302	ACEKOL – demontaż materiałów	VI	ASJ/146
20					ASJ/146/1
21					ASJ/146/2
22				IX	ASJ/229
23					ASJ/229/1
24					ASJ/229/2
25				XI	ASJ/2511
26					ASJ/2511/1
27					ASJ/2511/2
28	Odrodzenia	52 586	płyta osłonowa	VII	ASO/207
29					ASO/207/1
30					ASO/207/2
31				IX	ASO/269
32					ASO/269/1
33					ASO/269/2
34				XI	ASO/2711
35					ASO/2711/1
36					ASO/2711/2
37	Muchowiec	obszar bez materiałów azbestowo-cementowych		VII	AST/57
38				IX	AST/259
39				XI	AST/1811

¹⁾ azbestowo-cementowych

Badania wszystkich próbek w celu identyfikacji, zliczenia i zwymiarowania struktur azbestowych zostały wykonane w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Nauki o Materiałach w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach (oznaczonym w tekście przez **L1**). Na podstawie wyników badań uzyskanych w laboratorium **L** oznaczono natomiast wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu.

1. OPIS WYKONANYCH BADAŃ

Przy ustalaniu miejsc pobierania próbek brano pod uwagę występowanie maksymalnych stężeń struktur azbestu typu włókna. Miejsca teoretycznych maksymalnych stężeń wyznaczono za pomocą programu obliczeniowego OPERAT 2000, służącego do obliczania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń pyłowo-gazowych z możliwością przeliczenia stężenia azbestu w powietrzu na jednostkę – liczba włókien/ m^3 powietrza. Do obliczeń przyjęto roczną różę wiatrów dla miasta Katowice. Założono między innymi, że w ciągu jednej sekundy z każdego metra kwadratowego płyty azbestowo-cementowej uwalnia się 10 000 struktur azbestu typu włókno (masę jednego włókna przyjęto na podstawie dyrektywy Unii Europejskiej 87/217/EWG (Dyrektywa Rady).

Pobieranie próbek i przygotowywanie z nich preparatów do transmisyjnego mikroskopu elektronowego

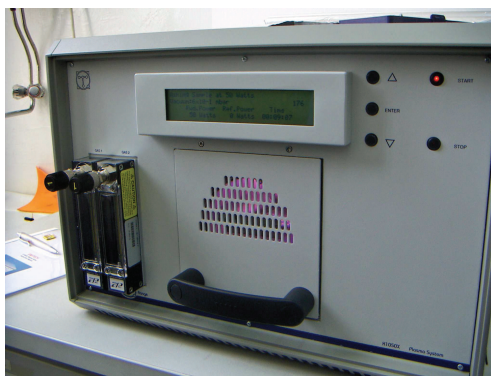
Przed rozpoczęciem badań przyjęto wartość czułości analitycznej, która dla wszystkich próbek wynosiła 1468 st/m^3 . W związku z przyjęciem tej wartości, przez filtr membranowy w miejscu pobierania próbki, należało przefiltrować 10 m^3 powietrza. Każdą próbkę pobierano równocześnie z zastosowaniem trzech aspiratorów, przy przepływie powietrza $16 \text{ dm}^3/\text{min}$ na każdym z nich. W badaniach stosowano aspiratory typu AS-50 i filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy 25 mm z maksymalnym rozmiarem porów wynoszącym $0,8 \mu\text{m}$. W celu ustalenia zmian wartości stężeń struktur w czasie, próbki pobrano w trzech seriach w lipcu, we wrześniu i listopadzie. Minimalne i maksymalne parametry meteorologiczne występujące w czasie pobierania próbek zostały podane w tablicy 2. W badaniach korzystano z ministacji meteo-SKYWATCH GEOS, JDC Electronic SA, wyposażonej w mierniki: temperatury (błąd pomiaru $0,5^\circ\text{C}$), ciśnienia (błąd pomiaru 2 hPa), prędkości wiatru (błąd pomiaru 0,1 m/s), kierunku wiatru (błąd pomiaru 1°), wilgotności (błąd pomiaru 1%).

Tablica 2. Minimalne i maksymalne wartości parametrów meteorologicznych występujących w czasie pobierania próbek

Warunki meteorologiczne	Wartości min.	Wartości maks.
Temperatura, $^\circ\text{C}$	6,0	30,5
Ciśnienie, hPa	970	990
Prędkość wiatru, m/s	0,2	1,7
Kierunek, stopnie	najrzadziej N-E	najczęściej S-W
Wilgotność powietrza, %	29	78

W przypadku każdej próbki, pobrana objętość powietrza była weryfikowana ze względu na wskazania rotametrów i sprowadzana do warunków normalnych.

Wykonanie preparatów polegało między innymi na usunięciu części organicznych z pobranej próbki, przy wykorzystaniu niskotemperaturowej plazmy tlenowej. Urządzenie stosowane w metodzie do oczyszczania próbek przedstawiono na fotografii 1. Uwolnione struktury włókniste i pozostałe zanieczyszczenia nieorganiczne po połączeniu z 96% alkoholem etylowym były poddawane działaniu ultradźwięków w celu oddzielenia zanieczyszczeń od struktur włóknistych. Połowa zawiesiny była przenoszona do cylinderka z ruchomym dnem, na którym znajdowała się miedziana siateczka mikroskopowa pokryta błonką węglową. Po odparowaniu alkoholu preparaty badano w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.



Fot. 1. Niskotemperaturowy spopielacz plazmowy typu K1050X (zakup urządzenia współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego i Głównego Instytutu Górnictwa)

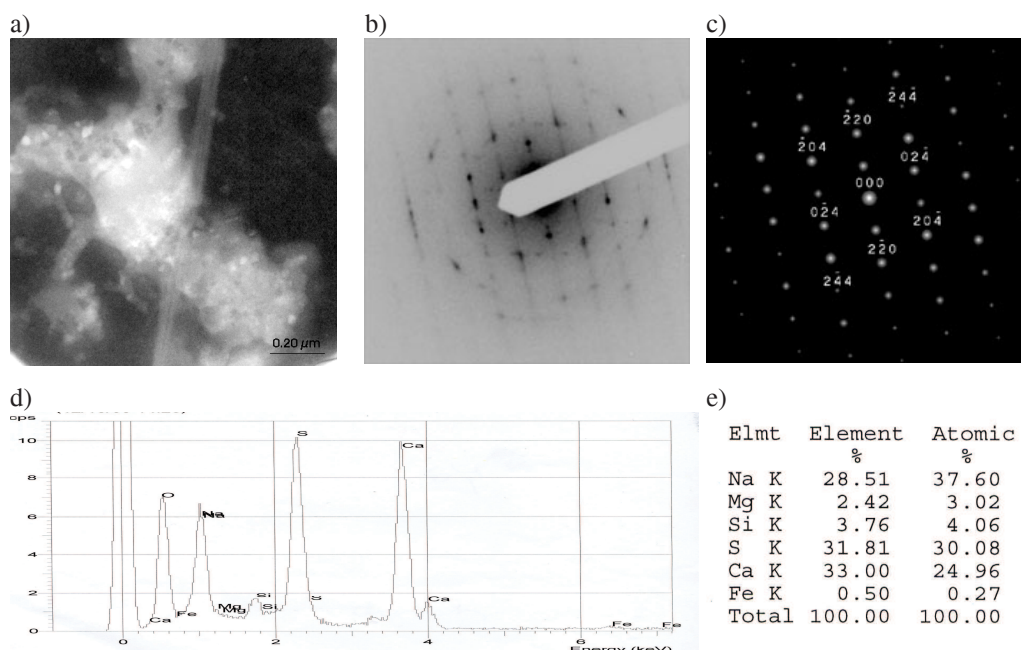
Photo. 1. Low-temperature plasmic bleacher of the K1050X type (the purchase co-financed from middles of the European Fund of the Regional Development of the device and the Central Mining Institute)

Metodyka badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym

Po ocenie jakości preparatów i stwierdzeniu, że spełniają one przyjęte kryteria, przystępowano do badań w celu identyfikacji, zliczania i wymiarowania struktur.

Identyfikacja struktur włóknistych była wynikiem obserwacji ich obrazu morfologicznego, analizy jakościowej i ilościowej obrazu dyfrakcyjnego oraz analizy jakościowej i ilościowej widma rentgenospektralnego. Badano i zliczano struktury z dziesięciu oczek każdej siateczki mikroskopowej.

Przykładowy zidentyfikowany azbest chryzotylowy, pobrany z powietrza w czasie badań, przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wynik analizy azbestu chryzotylowego, preparat TEM R-3F (próbka ASP/79/2): a – obraz morfologiczny struktury, b – obraz dyfrakcji elektronów z wydzielonego obszaru, c – wyważony diagram dyfrakcji elektronów, d – widmo rentgenospektralne, analiza jakościowa, e – analiza ilościowa widma rentgenospektralnego

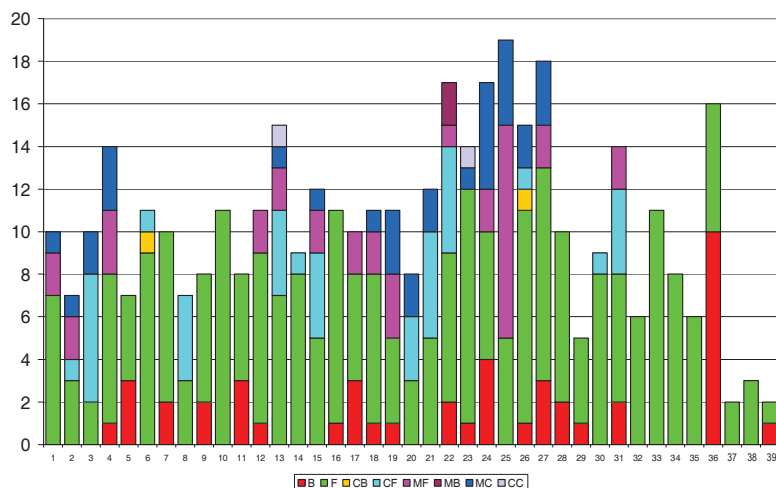
Fig. 1. Results of chrysotile asbestos analysis, TEM R-3F preparation (ASP/79/2 sample): a – morphological pattern of the structure, b – electron diffraction pattern from a separated area, c – index diagram of electron diffraction, d – qualitative analysis of x-ray spectrum, e – quantitative analysis of x-ray spectrum apparition

2. WYNIKI ANALIZY IŁOŚCIOWEJ I JAKOŚCIOWEJ STRUKTUR AZBESTOWYCH W PRÓBKACH

Liczbę zliczonych struktur (oznaczonych według klasyfikacji morfologicznej) przedstawiono na rysunku 2. Największy udział w badanych próbkach miały włókna F i wiązki B. W niektórych próbkach włókna i wiązki tworzyły matryce i klastry dyspersyjne. W próbkach znacznie mniej było matryc i klastrów zbitych. Najczęściej występowały struktury azbestowe długości mniejszej od 2 μm i średnicy mniejszej od 0,1 μm .

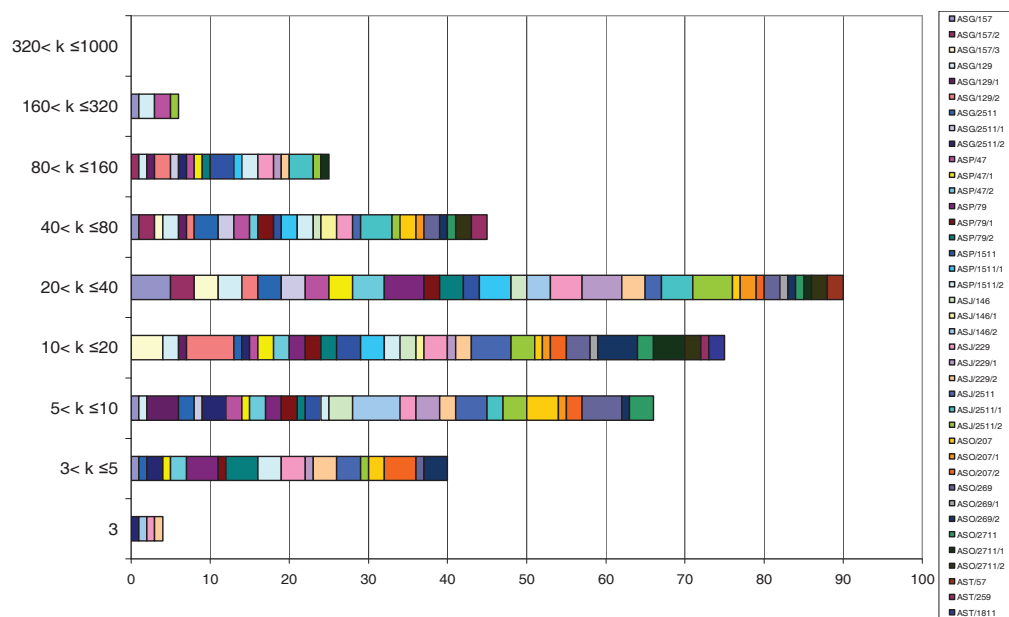
W powietrzu dominowały struktury o współczynniku kształtu k (stosunek długości do szerokości) wynoszącym 20–40 (rys. 3).

Na podstawie wyników badań określono udział procentowy struktur chryzotylowych i amfibolowych we wszystkich strukturach azbestowych zliczonych w czasie badań (rys. 4). Przyjęto, że we wszystkich zliczonych strukturach chryzotylowych znajdują się: struktury chryzotylowe jednoznacznie określone jako azbest chryzotylowy i struktury włókniste, mające przynajmniej jedną cechę azbestu chryzotylowego.



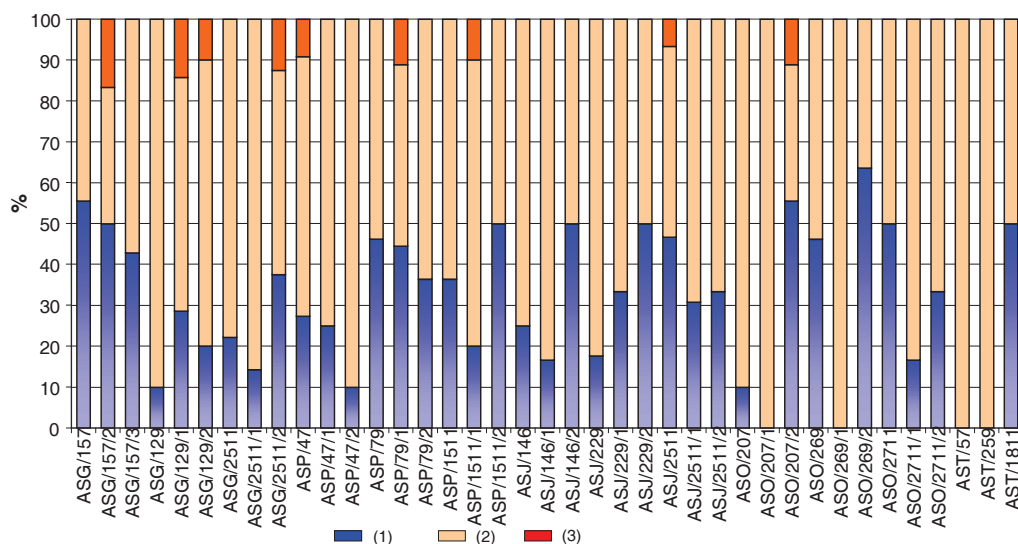
Rys. 2. Liczba zliczonych struktur w kolejnych próbkach oznaczonych według klasyfikacji morfologicznej stosowanej w czasie analizy próbek: B – wiązki, F – włókna, CB – wiązka w klastrze dyspersyjnym, CF – włókno w klastrze dyspersyjnym, MF – włókno w matrycy dyspersyjnej, MB – wiązka w matrycy dyspersyjnej, MC – matryca zbita, CC – klastro zbity, 1–39 numer próbki

Fig. 2. The number of counted asbestos structures in consecutive samples determined according to morphological classification used when analysing the samples: B – bundles, F – fibres, CB – bundle within dispersion cluster, CF – fibre within dispersion matrix, MF – fibre in dispersion matrix, MB – bundle within dispersion matrix, MC – compacted matrix, CC – compacted cluster, 1–39 sample number



Rys. 3. Liczba struktur azbestowych L w zależności od współczynnika kształtu k w podanych przedziałach wartości tego współczynnika w próbkach pobranych na osiedlach

Fig. 3. The number of asbestos structures L depending on the k form ratio in the given value intervals of this ratio in samples collected at housing estates



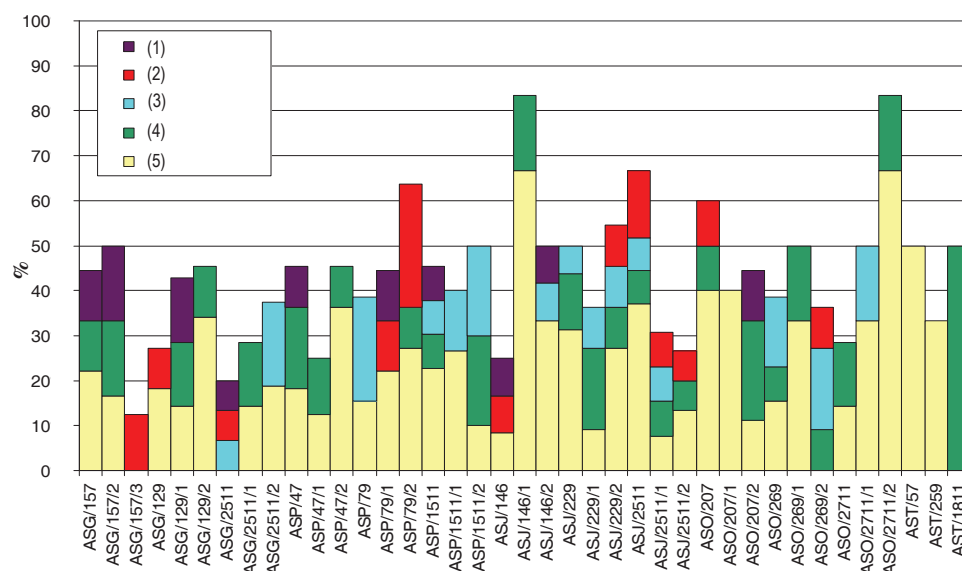
Rys. 4. Udział procentowy struktur chryzotylowych i amfibolowych w strukturach azbestowych w próbkach pobranych na osiedlach i w rejonie Muchowca: ASG/157–AST/1811 oznaczenie próbki, 1 – wszystkie struktury amfibolowe, 2 – wszystkie struktury chryzotylowe, 3 – struktury UF

Fig. 4. Percentage share of the chrysotile and amphibole structures in the asbestos structures present in the samples collected at housing estate sites and in the Muchowiec area: ASG/157–AST/1811 sample determination: 1 – all amphibole structures, 2 – all chrysotile structures, 3 – UF structures

Przyjęto również, że w strukturach amfibolowych, znajdują się struktury jednoznacznie zidentyfikowane jako azbest amfibolowy rozpoznanego typu (np. tremolit, krokidolit, antofyllit itp.) i struktury włókniste mające przynajmniej jedną cechę azbestu amfibolowego. Określono również udział procentowy struktur niezidentyfikowanych UF. Przy określeniu udziału procentowego struktur w próbkach pominięto klastry i matryce zbite.

Badania wykazały, że w powietrzu w badanych rejonach, wszystkich struktur chryzotylowych było znacznie więcej niż amfibolowych.

Na rysunku 5 przedstawiono udział procentowy struktur azbestu we wszystkich zliczonych strukturach azbestowych. Najmniejszy udział struktur, jednoznacznie oznaczonych jako azbest, w zliczonych strukturach azbestowych wynosił 14,3% (próbka ASG/157/2), natomiast największy – 83% (próbka ASJ/146/1 i ASO/2711/2). Największy udział w próbkach różnych typów azbestu przedstawiał się następująco: azbest chryzotylowy – 67%, azbest tremolity – 22%, azbest krokidolity – 23%, azbest antofyllity – 27%, azbest amfibolowy – 17%. Azbestu amozytowego i aktynotowego nie stwierdzono w czasie badań.



Rys. 5. Udział procentowy zidentyfikowanych struktur azbestu we wszystkich zliczonych strukturach azbestowych: ASG/157–AST/1811 – oznaczenia próbek, 1 – azbest amfibolowy, 2 – antofyllit, 3 – krokidolit, 4 – tremolit, 5 – chryzotyl

Fig. 5. Percentage share of explicitly identified asbestos structures in all counted asbestos structures: ASG/157–AST/1811 – sample determination, 1 – amphibole asbestos, 2 – anthophyllite asbestos, 3 – crocidolite, 4 – tremolite, 5 – chrysotile

3. WARTOŚCI OZNACZONYCH STĘŻEŃ STRUKTUR AZBESTOWYCH I AZBESTU W POWIETRZU

Przed oznaczeniem wartości stężeń struktur azbestowych w badanym powietrzu, za pomocą testu chi-kwadrat, sprawdzono czy rozmieszczenie struktur podstawowych zliczonych w poszczególnych oczkach siateczki, na której znajdował się preparat, było równomierne. Uzyskano wynik pozytywny, to znaczy równomierność rozłożenia podstawowych struktur w oczkach każdej siateczki była prawidłowa, ponieważ dla każdego przebadanego preparatu, wyznaczone prawdopodobieństwo p z testu chi-kwadrat miało zawsze wartość większą od 0,001. Następnie, zgodnie z zasadami przyjętymi w kompleksowej metodzie wyliczono wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu i niepewności wyznaczania tych wartości. Stężenie struktur C obliczono jako liczbę struktur na metr sześcienny (st/m^3) według wzoru

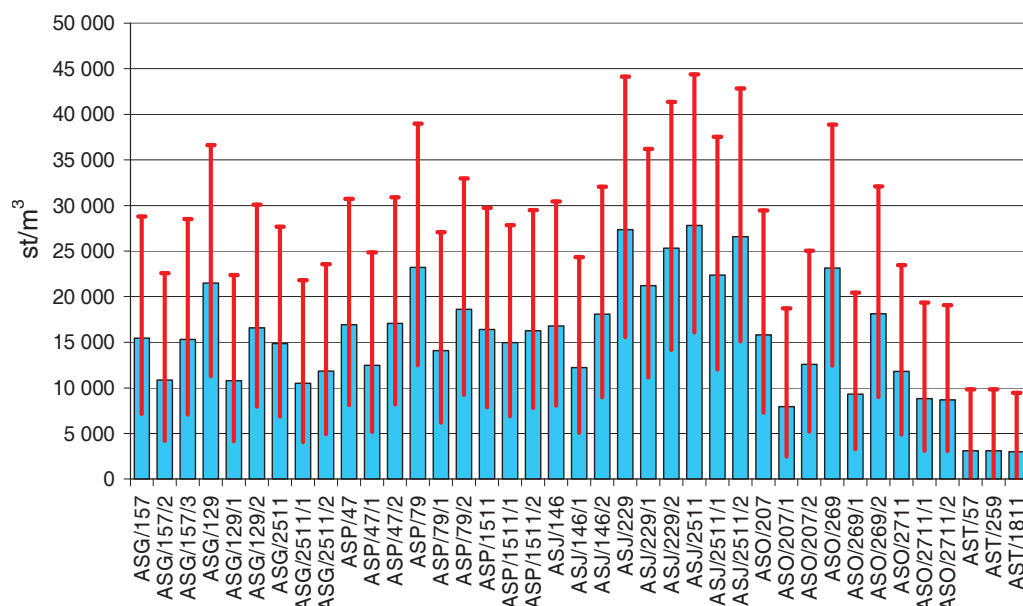
$$C = Sn \quad (1)$$

gdzie:

S – czułość analityczna, st/m^3 ;

n – liczba zliczonych struktur azbestowych w przeglądanych oczkach siateczki.

Wartości stężeń struktur azbestowych przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Wartości stężenia struktur azbestowych C w powietrzu w punktach pobierania próbek na osiedlach i w rejonie Muchowca: ASG/157–AST/1811 – oznaczenia próbki

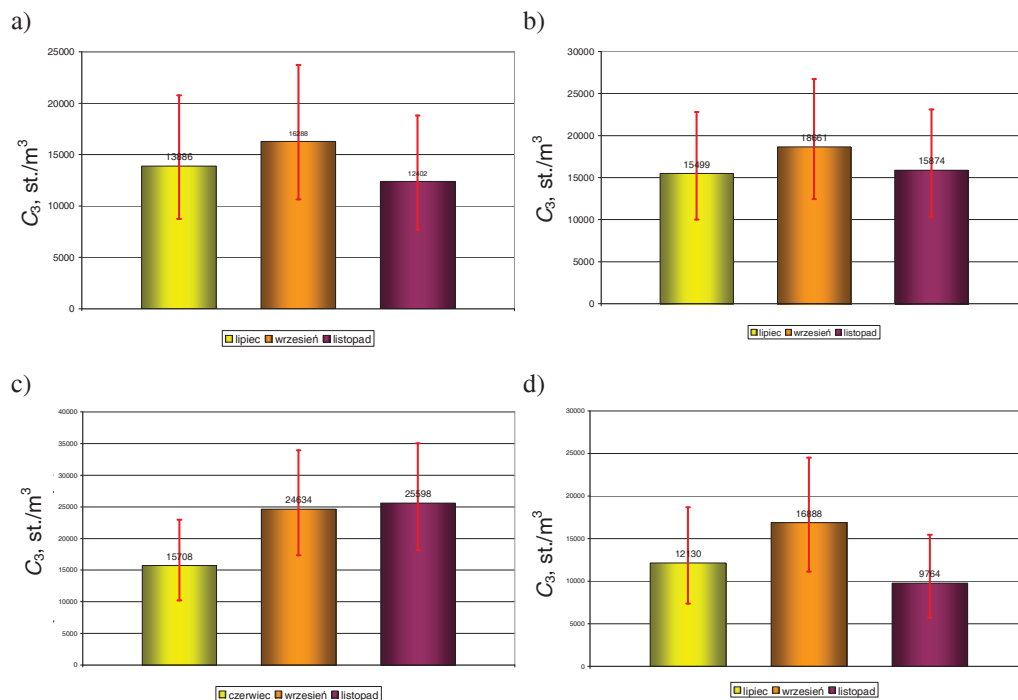
Fig. 6. Value of the concentration of asbestos structures C in air at the sample collection points of housing estates and Muchowiec area: ASG/157–AST/1811 – sample determination

Wszystkie stężenia struktur były oznaczane z 95% poziomem ufności. Wyznaczone najmniejsze stężenie struktur azbestowych w powietrzu w rejonach osiedli wynosiło $(7965-5495) \text{ st/m}^3 \leq C \leq (7965+10740) \text{ st/m}^3$ (próbka ASO/207/1), natomiast największe $(27\,832-11\,755) \text{ st/m}^3 \leq C \leq (27\,832+16\,572) \text{ st/m}^3$ (próbka ASJ/2511). W rejonie Muchowca najmniejsze stężenie struktur azbestowych w powietrzu miało wartość $C \leq (2988+6451) \text{ st/m}^3$ (próbka AST/1811), natomiast największe $C \leq (3120+6735) \text{ st/m}^3$ (próbka AST/57).

W celu określenia zmienności wartości stężeń w czasie dla każdego osiedla wyznaczono wartości reprezentatywnych stężeń struktur azbestowych w powietrzu C_3 . Wartości te wyznaczono na podstawie liczby zliczonych struktur azbestowych z trzech próbek pobranych w jednym dniu na kolejnych osiedlach. Wartości reprezentatywnych stężeń dla próbek wielopunktowych (trzy punktowych) przedstawiono na rysunku 7.

W wyniku porównania wartości reprezentatywnych stężeń struktur azbestowych oznaczonych w serii II (wrzesień) z oznaczonymi w serii I (lipiec) oraz w serii III (listopad) z serią I (lipiec) na kolejnych osiedlach, stwierdzono największe zmiany tych stężeń w czasie na osiedlu Józefowiec (56,8% w serii II do I i 63% w serii III do I). W serii II w porównaniu z I, dużą zmianę zauważono na osiedlu Odrodzenie (39,2%). Względne średnie niepewności wyznaczenia wartości reprezentatywnych stężeń struktur azbestowych w powietrzu (liczonych z trzech miejsc) na tych osiedlach były mniejsze niż zmiana wartości tych stężeń w czasie. Określone zmienności stężeń w czasie na osiedlu Józefowiec były bardzo wiarygodne. W przypadku zmian wartości

stężeń (liczonych z trzech miejsc) w czasie na osiedlu Odrodzenia (w serii III do I), Grzybski i Paderewskiego, względne średnie niepewności wyznaczania wartości stężeń były większe niż zmienność tych stężeń w czasie, dlatego określona zmienność wartości stężeń struktur azbestowych na tych osiedlach była mniej wiarygodna.



Rys. 7. Zmiana wartości reprezentatywnych stężeń struktur azbestowych C_3 w czasie, oznaczonych z próbek trzypunktowych na osiedlach w Katowicach: a – osiedle Grzybski, b – osiedle Paderewskiego, c – osiedle Józefowiec, d – osiedle Odrodzenia

Fig. 7. Temporal variations in values of the representative asbestos structure concentrations C_3 determined from the three point samples collected at the following sites in Katowice: a – housing estate Grzybski, b – housing estate Paderewskiego, c – housing estate Józefowiec, d – housing estate Odrodzenia

WNIOSKI

Na podstawie wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Kontrola stężeń struktur azbestowych w powietrzu zewnętrznym ma podstawowe znaczenie w ocenie jego czystości.
2. Największe zanieczyszczenie powietrza tymi strukturami występuje w czasie usuwania płyt azbestowo-cementowych z budynków osiedli.
3. Na badanych osiedlach stężenie struktur azbestowych we wrześniu miało największą wartość. Jedynie na osiedlu Józefowiec, gdzie prowadzono prace związane z usuwaniem materiałów azbestowo-cementowych, stężenie tych struktur zwiększało się w kolejnych seriach pomiarowych. Największą wartość stężenia uzyskano w listopadzie.

4. Znacznie większe stężenia tych zanieczyszczeń oznaczono w miejscach centralnych osiedli niż na ich obrzeżach.
5. Stężenia struktur w powietrzu w rejonie osiedli wykazały wielokrotnie większe wartości w stosunku do stężeń tła, które określono w rejonie Muchowca.
6. Na osiedlach mieszkaniowych, na których znajduje się materiał azbestowo-cementowy, wartości stężeń struktur azbestowych w powietrzu, mogą być na tyle duże, że mogą zagrażać zdrowiu ludzi, dlatego należy prowadzić monitoring powietrza, stosując kompleksową metodę kontroli stężeń struktur azbestowych. Monitoring powietrza powinien być prowadzony przynajmniej do momentu całkowitego usunięcia materiałów azbestowych z osiedla.
7. W przyszłości odpowiednie regulacje prawne powinny określać „techniczną” wartość stężenia struktur azbestowych w powietrzu w rejonie osiedli, która stanowiłaby podstawę do natychmiastowego usunięcia tych materiałów z terenu.

Literatura

1. Biuro Inspektora Budowlanego (2006): Informacje z Biura Inspektora Budowlanego o ilości materiałów azbestowo-cementowych i ich oceny w Katowicach (niepublikowane).
2. Dyrektywa Rady Nr 87/217/EWG w sprawie ograniczenia zanieczyszczenia środowiska azbestem i zapobiegania temu zanieczyszczeniu Dz. U. nr L 85, 40–45.
3. Rożkowicz M. (2007): Opracowanie kompleksowej metody kontroli stężeń struktur azbestu w powietrzu. Katowice, Główny Instytut Górnictwa (Praca doktorska).
4. Rożkowicz M. (2008): Kompleksowa metoda kontroli stężenia struktur azbestowych w powietrzu. Część I: Opis metody. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 3.

Recenzent: prof. dr hab. Kazimierz Lebecki