

Jan SKRZYPEK¹

WYBRANE METALE CIĘŻKIE W CEMENCIE, KRUSZYWIE I BETONIE ORAZ ICH WPŁYW NA ŚRODOWISKO I ZDROWIE CZŁOWIEKA

1. Wprowadzenie

Zagadnienia opisane w referacie dotyczą odbiorców cementów portlandzkich, wykonawców, którzy z racji wykonywanego zawodu mają bezpośredni kontakt z cementem, kruszywem i betonem.

Przedstawione potencjalne zagrożenia środowiskowe związane z obecnością metali ciężkich w cemencie portlandzkim i kruszywem oraz z ich wymywaniem z betonu, zainteresują nie tylko wykonawców, lecz także ochronę środowiska.

W ocenie zdrowotnej cementu decydującymi czynnikami są te substancje i związki chemiczne w nich zawarte, które niekorzystnie oddziałują na organizm człowieka. Szczególnego znaczenia nabiera stężenie, intensywność i czas trwania tego oddziaływania. Oczywiście, z samej analizy chemicznej substancji zawartych w materiałach budowlanych nie można wyprowadzać jednoznacznych wniosków odnośnie ich zdrowotności, ponieważ dla pełnej oceny niezbędna jest znajomość obszaru ich oddziaływania, czyli stref kontaktu szkodliwych związków z ciałem człowieka. Strefy kontaktu to skóra, drogi oddechowe i przewód pokarmowy. Z praktyki wynika, że znane są częste przypadki alergii, następnie egzemy rąk u pracowników zatrudnionych przy produkcji cementu i prefabrykatów budowlanych. Chorobę skórą – egzemę powodują związki chromu zawarte w cemencie. W układzie oddechowym w oskrzelach i pęcherzykach płucnych, cement może oddziaływać w postaci wdychanego pyłu. Wiadome jest rakotwórcze działanie związków chromu. Szczególną uwagę, szkodliwym dla zdrowia zjawiskom, spowodowanych obecnością związków chromu w cemencie, poświęcają kraje skandynawskie, Szwecja, Finlandia, Dania [1, 2, 3]. W Niemczech aprobaty techniczne określające cement i wyroby cementowe, w badaniach okresowych, przewidują oznaczanie zawartości rozpuszczalnego w wodzie chromu (+6) [4].

Autorzy reprezentujący niemiecki Instytut Badawczy Przemysłu Cementowego, problemu szkodliwości, odnoszą głównie do ilości wymywanych metali ciężkich z kruszywa i betonu, w odniesieniu do stężeń tych pierwiastków w glebach uprawnych i wodzie pitnej [5, 6].

2. Chrom w cemencie

Metale ciężkie znajdujące się w cemencie pochodzą głównie z surowców

¹ Doc. dr inż., Instytut Techniki Budowlanej

i stosowanego paliwa w piecach do wypału klinkieru, szczególnie wtedy gdy producenci cementu, w dobrej wierze, wychodzą naprzeciw przepisom o ochronie środowiska i zastępują, w znaczącej części do ~ 40%, paliwo (pył węglowy) odpadami np. koksikiem ponaftowym, zużytymi oponami samochodowymi, zużytym olejem, odpadowymi tworzywami sztucznymi (w ramach tzw. "unicestwiania" tworzyw sztucznych) [7]. Dlatego też, w każdym cemencie zawarta jest określona ilość metali ciężkich pochodzących z klinkieru i jego przemiału w młynach z wykładziną i mielnikami (kulami) z chromowej stali stopowej o zawartości Cr > 2%. Każda wyprodukowana tona cementu zawiera ~ 100 g sproszkowanej stali.

Według niektórych autorów [8, 9] ~ 30% całkowitej zawartości pochodzi z surowca, a pozostałe 70% z wypału i procesu mielenia klinkieru. Problem ekologicznego spalania materiałów odpadowych w procesie wypału klinkieru nadal pozostaje sprawą otwartą [10]. W zależności od głównych składników cementu (rodzaju cementu) całkowita zawartość chromu waha się od 20 do 120 ppm (0,002 ÷ 0,012%), w tym chromu (+6), w rozpuszczalnym chromianie, od 1 do 30 ppm (0,0001 ÷ 0,003%). Najmniejszą całkowitą zawartością chromu charakteryzują się cementy portlandzkie bez dodatków (do 80 ppm).

Oceniając poszczególne metale ciężkie w cemencie sugeruje się, że w procesie hydratacji cementu, część chromu w postaci chromianu wapnia zostaje wbudowana (związana) w sieć krystaliczną ettryngitu w postaci chromianoettryngitu $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [8].

Jak zaznaczono wcześniej, na zdrowie człowieka zasadniczy wpływ mają stężenie w powietrzu pyłu cementu oraz miejsca kontaktu tego pyłu z ciałem człowieka. Pył osiada na nie chronionych częściach ciała ludzkiego i przenika do płuc. Według wymagań niemieckich, wskaźnik zapylenia, przy pracy ciągłej w produkcji i prefabrykacji został określony na poziomie 6 mg pyłu /m³ powietrza [11]. Przy wyższym zapyleniu, przepisy wymagają stosowania odpowiednich zabezpieczeń, w postaci masek przeciwpyłowych, rękawic lub urządzeń odpylających.

Na składowisku i wysypisku, na podstawie wiedzy o składnikach utwardzonego cementu, nie można wprost wnioskować o ich ilościach, jakie mogą zostać wypłukane przez czynniki atmosferyczne i w jakim stopniu mogą one, bez zmiany postaci, przeniknąć przez grunt i dostać się do wód gruntowych. Z tego względu przy ocenie brane są pod uwagę wskaźniki porównawcze wynikające z badań wymywalności szkodliwych substancji i znanych dopuszczalnych stężeń tych substancji w gruntach.

3. Wybrane metale ciężkie Cr, Tl i Hg w cemencie, kruszywie i betonie

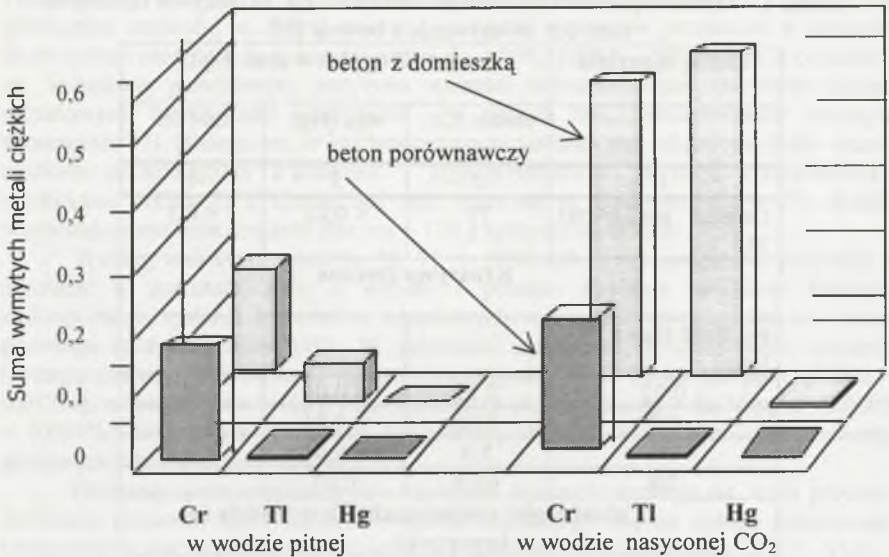
Jak zaznaczono w p.1, związki chromu (+6) zawarte w cemencie są szkodliwe dla zdrowia człowieka ponieważ powodują alergię chromową i egzemę rąk u pracowników zatrudnionych w produkcji cementu i prefabrykatów budowlanych [1, 2, 3]. Przykładowe zawartości metali ciężkich w cemencie portlandzkim 35F i kruszywie rzeczonym scharakteryzowano w tablicy 1.

Tablica 1. Metale ciężkie w cemencie portlandzkim 35F i kruszywie rzeczonym, oraz ich wymywanie z betonu [6]

Rodzaj materiału		Zawartość ogólna w ppm [g/t]		
		chrom (Cr)	rtęć (Hg)	tal (Tl)
1		2	3	4
Cement portlandzki 35F		79	< 0,02	< 0,2
Kruszywo rzeczne				
wielkość ziarna [mm]				
0/02		2,19	< 0,01	< 0,2
0/2		15,6	< 0,01	< 0,2
1/2		5,9	< 0,01	< 0,2
2/8		62,8	0,03	
Udział części rozpuszczalnych w wodzie (w kruszywie)				
0/02		< 0,01	< 0,01	< 0,01
0/2		0,01	< 0,01	< 0,01
1/2		< 0,01	< 0,01	< 0,01
2/8		0,01	< 0,01	< 0,01
Wymywanie metali ciężkich z betonu				
Wartość	mini-malne	$< 0,1 \cdot 10^{-3}$	$< 0,1 \cdot 10^{-3}$	$< 0,1 \cdot 10^{-3}$
	średnie	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
	maksymalne	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5 \cdot 10^{-3}$

Wartości podane w tablicy 1 wskazują na dużą zawartość chromu w cemencie (79 ppm) i kruszywie rzeczonym (62,8 ppm). Dla frakcji żwiru 2/8 mm, zawartość chromu jest porównywalna z zawartością tego pierwiastka w cemencie portlandzkim. Udział części rozpuszczalnych w wodzie, dla chromu zawartego w kruszywie, leży w zakresie wartości 0,01 ppm (0,01 g/t). Zawartości pierwiastków Hg i Tl, w większości badanych przypadków, są nieznaczne. W tablicy 1 podano także porównywalne ilości wymytych metali ciężkich z próbek betonowych w środowisku wody pitnej. Oczywiście ilości wymywanych pierwiastków śladowych zależały od W/C betonu, zmieniających się parametrów środowiska wodnego, ilości wylugowanych chlorków, siarczanów, alkaliów, związków wapnia oraz temperatury i pH roztworu. W celach badawczych, zwiększono zawartość metali ciężkich w próbkach betonowych przez ich wprowadzanie do wody zarobowej w ilości po 100 mg/l dla każdego. Okazało się, że zwiększona zawartość metali ciężkich w betonie tylko w niewielkim stopniu zwiększa ich wymywalność.

Po nasyceniu wody CO₂ wymywalność chromu wzrosła 3x, rtęci 5x, talu 50x w porównaniu z betonem wzorcowym bez domieszki Cr, Tl i Hg. Na rys. 1 przedstawiono sumaryczne wylugowanie tych pierwiastków z próbek betonowych wykonanych przy zmiennym w/c od 0,50 do 0,70.



Rys. 1. Zestawienie porównawcze sumarycznej wymywalności metali ciężkich z betonu po 200 dniach ługowania.

Wskaźnik wodno-cementowy w/c wpływa znacząco na wartość strumienia dyfuzji, szczególnie w procesie wylugiwania (wymywania) chromu, w zakresie wartości od $3 \cdot 10^{-4}$ przy $w/c = 0,5$ do $8 \cdot 10^{-4}$ ppm przy $w/c = 0,70$ z betonu bez domieszki i odpowiednio od $3 \cdot 10^{-4}$ do $12 \cdot 10^{-4}$ ppm z betonu z domieszką. W sumie, wymyte i wylugowane ilości metali ciężkich są niewielkie, jednak jak sugerują badania mogą ulegać zatężeniu, w zależności głównie od szczelności betonu i charakteru otaczającego go środowiska. Dla porównania, graniczne maksymalne zawartości metali ciężkich dla wody pitnej, według wymagań niemieckich wynoszą: dla Cr $5 \cdot 10^{-2}$, Hg $1 \cdot 10^{-3}$, Tl $4 \cdot 10^{-2}$ ppm. Ilości wymywanych metali ciężkich z utwardzonego betonu, w zestawieniu z ich zawartością w wodzie pitnej i gruntach uprawnych (wartości dla gruntów uprawnych: Cr $2 \div 50$ ppm, Hg $0,1 \div 1,0$ ppm), są tak małe, że nie powinny mieć praktycznego znaczenia. Dlatego też można wykluczyć skażenia gruntów, wód gruntowych i wody pitnej metalami ciężkimi Cr, Hg i Tl zawartymi w utwardzonym betonie, także w postaci odpadu i gruzu betonowego.

4. Zagrożenia zdrowotne

Według autorów niemieckich (Instytut Badawczy Przemysłu Cementowego), zawartość metali ciężkich w badanych próbkach utwardzonego cementu i betonu, z punktu widzenia wpływu na grunty uprawne i wodę pitną, są znacznie niższe od tolerowanych stężeń tych metali w gruntach [5, 6, 9]. Większość uzyskanych wartości mieści się w przedziałach stężeń często spotykanych w gruntach uprawnych. Z publikacji wynika, że główne zagrożenia zdrowotne mogą odnosić się do chromu (+6) zawartego w pyłe cementowym i kruszywowym, szczególnie wtedy jeśli pochodzi ono z zanieczyszczonych rzek. Ocenę zdrowotną składników cementu oparto na wynikach badań państw skandynawskich w odniesieniu do pyłu cementowego na stanowiskach pracy w produkcji i przetwarzaniu tego powszechnie stosowanego materiału [1, 2, 3].

Dla wyciągnięcia bardziej trafnych wniosków, przytoczono graniczne wartości stężeń metali ciężkich w cemencie portlandzkim i gipsie (tablica 2).

Tablica 2. Przykładowe graniczne stężenia wybranych metali ciężkich w cemencie portlandzkim i gipsie naturalnym [9]

Pierwiastek	Stężenie [ppm] (g/t)	
	cement portlandzki	gips naturalny
Cr	25 ÷ 124	3,7 ÷ 33
Hg	< 0,02 ÷ 0,12	< 0,005 ÷ 0,08
Tl	< 0,02 ÷ 4,1	< 0,2

W przebadanych próbkach cementu portlandzkiego i kruszywa rzecznego – żwiru 2/8 mm (tablica 1), stwierdzono niepokojące ilości chromu (+6), dla cementu 70 ppm, dla żwiru 62,8 ppm. Z dokumentacji medycznej krajów skandynawskich [1, 2, 3] wynika, że bezpieczna dla zdrowia pracowników zatrudnionych w produkcji cementów i prefabrykatów betonowych, granica zawartości Cr (+6) leży poniżej 2 ppm. Zarządzenie MZiOŚ z dnia 12 marca 1996 r. [10], nie dopuszcza zawartości Cr (+6) w materiałach budowlanych.

Maksymalne stężenie Cr (+6) w gipsie jest wyraźnie mniejsze (do 33 ppm), w porównaniu z zawartością tego pierwiastka w cemencie, jednak szesnastokrotnie powyżej bezpiecznej dla zdrowia granicy, określonej dla cementu portlandzkiego < 2 ppm. W tej sytuacji powinno zaistnieć zagrożenie zdrowotne. Jednak, jak wynika z praktyki i dostępnych raportów [11], brak jest ryzyka zdrowotnego w produkcji i przetwórstwie gipsu, ponieważ pył gipsowy, w strefach kontaktu z ciałem człowieka, przy współczynniku zapylenia 6 mg/m³ jest uznany za obojętny i nieszkodliwy dla zdrowia. Stwierdzono, że pył gipsowy wchłaniany w drodze inhalacji nie wykazuje chorobotwórczego oddziaływania na tkankę płucną [13]. Z badań tych można wyciągnąć wniosek, że zastosowany w badaniach pył gipsowy może być uznany za obojętny. Jak dotąd, nie stwierdzono, podobnych jak przy cemencie, chorób skórnych powodujących np. alergię chromową i egzemę rąk u pracowników zatrudnionych przy produkcji gipsu i wyrobów z gipsu. Powszechnie znany jest kontakt gipsu w medycynie, np. przy złamaniach kości, co wskazuje, że można wykluczyć szkodliwe oddziaływanie gipsu na skórę ludzką. Z przytoczonego zdrowotnego porównania, dwóch powszechnie stosowanych materiałów, należy sugerować, że do wywołania choroby skórnej, poza określonym stężeniem związków chromu, niezbędna jest obecność dodatkowych czynników sprzyjających alergii i egzemie, np. obecność alkaliów.

Ryzyko zdrowotne będzie zależało nie tylko od stężenia chromu (+6), ale także od zawartości alkaliów w cemencie. Może to mieć istotne znaczenie w przypadku cementów o zawyżonej zawartości alkaliów > 1%.

5. Podsumowanie

Z przedstawionego materiału wynika, że potencjalne stężenia metali ciężkich wmywanych z utwardzonego betonu do gruntu, wód gruntowych i wody pitnej, są niewielkie i nie różnią się w istotny sposób od stężeń tych pierwiastków występujących w naturalnych warunkach gruntowych. Takie stwierdzenie jest korzystne dla projektowania, budowania, użytkowania i utrzymania betonowych konstrukcji z zastosowaniem spoiwa cementowego. Na podstawie dotychczasowej wiedzy, użytkowanie betonowych obiektów nie jest związane z ryzykiem zdrowotnym i środowiskowym. Jednak nie wyklucza to potrzeby potwierdzenia braku tego ryzyka w przypadku zastosowania w budownictwie nowych, dotąd nie przebadanych cementów i

betonów o niedostatecznej szczelności, pracujących w niekorzystnym środowisku wód gruntowych o zwiększonej wymywalności metali ciężkich, np. związków chromu przy zawyżonej zawartości alkaliów w cemencie [8].

Zagrożenia dla zdrowia człowieka wynikające z obecności związków chromu w pyłe cementowym są sprawą bezsporną. Dlatego też, w podsumowaniu należy postawić pytanie, czy istnieją techniczne możliwości unieszkodliwiania alergogennego Cr (+6) zawartego w cemencie?. Producenci cementu przyznają, że na specjalne życzenie odbiorców produkują cement bezalergiczny, np. przy zastosowaniu dodatku węgla, siarki lub związków żelaza Fe (+2) do redukcji jonów Cr (+6), według reakcji: $\text{Cr (+6)} + 3 \text{Fe (+2)} \rightarrow \text{Cr (+3)} + 3 \text{Fe (+3)}$, w procesie mielenia klinkieru.

Producenci cementu wskazują, że realna jest produkcja bezalergicznego cementu portlandzkiego dla wszystkich odbiorców gdyby zostali do tego prawnie zobligowani. Dlatego uzasadniona jest regulacja prawna dotycząca dopuszczalnej zawartości chromu w cemencie.

Literatura

- [1] Avnstorp Ch., Cement Eczema An Epidemiological Intervention Study, Laegeforeningens – forlag, Copenhagen Universitet, 1992.
- [2] Avnstorp Ch., Follow – up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement, Contact Dermatitis 1989;20:365-371.
- [3] Avnstorp Ch., Prevalence of Cement Eczema in Denmark Before and Since Addition of Ferrous Sulfate to Danish Cement, Acta Derm Venereol (Stockh). 1989;69:151-155.
- [4] Prüfung des Gehalts an wasserlöslichem Chrom (VI) nach TRGS 613, Prüfbericht 11-24306/Cr6/Sche, OTTO-GRAF-INSTITUT, Stuttgart, 1999 (für Zulassung...2-3 12-1119, Hydraulisches Bindemittel Fix-Zement, Für Bautechnik..., Berlin, 88).
- [5] Sprung S. i inni, Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement, Beton 5/1988.
- [6] Sprung S. i inni, Umweltverträglichkeit von Zement, Zement-Kalk-Gips, nr 8/1994.
- [7] Chmarniak M., Czarne paliwo-biały dym, Trybuna nr 166, 19.07.1999.
- [8] Pistors H., Chrom im Zement und Chromatekzem, Zement - Kalk - Gips, nr 10/66.
- [9] Sprung S. i inni, Schwermetallgehalte im Klinkier und im Zement, Zement - Kalk - Gips, nr 5/98.
- [10] Scur P. i inni, Umweltverträglichkeit und Anlagensicherheit beim Einsatz von Sekundärstoffen im Zementwerk Ruderstoff, ZKG International, nr 11/1999.
- [11] Niemieckie Stowarzyszenie Badawcze DFG, Maksymalne stężenia na stanowiskach pracy i biologiczne progi tolerancji materiałów roboczych 1988. Raport XXIV Kom.Sen.ds./Badań Szkodliwych dla Zdrowia Materiałów Robocz., Weinheim 88.
- [12] Zarządzenie MZiOS z dnia 12.03.1996, Monitor Polski nr 19 poz. 231.
- [13] Cooke M. A. Wybrane ryzyka zdrowotne w środowisku pracy. Metale ciężkie i niemetale, J. Industr. News, 14, 1213, 1962.

CHOSEN LEVELS OF HEAVY METALS IN CEMENT, AGGREGATE AND CONCRETE ON THE ENVIRONMENT AND HUMAN'S HEALTH

Summary

The report presents hazards arising from presence of heavy metals in cement, aggregate and concrete, which can influence on the environment and human's health. The report refers to the Disposition MZiOS from 12.03.96 in the range of concentration of chemical substances and their mixtures permit. Cement, aggregate, concrete and included chosen heavy metals were analysed and estimated with regard to their potential influence on human's body and on concrete road pavements in different environmental conditions. The report presents conclusions in the range of indispensable, lawful regulations concerning concentration of chromium (+6) permits in cement