

## Aktuálna prevencia fibrogénneho účinku minerálnych prachov

Milan Bobro<sup>1</sup>

### The actual prevention of fibrogenic effect of mineral dust

*The dustiness occurs in the mining work environment during the process of disintegration of rocks by drilling, explosion and dislocation. The dust contains minerals forming the massif, under Slovak mining conditions, it was usually quartz and some other minerals. They usually accompanied utility minerals. The characteristic mining aerosol is created during disintegration process. It was inhaled by miners and due to the most dangerous fibrogenic mineral – quartz – it caused that employees suffered from the so far incurable industrial disease. From that reason a long-term research of reaction qualities of quartz dust was carried out and the possibility to decrease its fibrogenic properties was researched. The prevention vested in the elimination of these properties on the surface of quartz grain or other silicate before entering, i.e. being inhaled by lungs, using water soluble aluminium hydroxide compound. This water was used for flushing in drilling process and to decrease dustiness by spraying it directly in the mining workplace. The aluminium hydroxide agent reacted with mineral dust directly in aerosol before being inhaled. The principle vested in the reaction of one mole of agent with two moles of surface structures of quartz particle forming a thermodynamic layer of a new mineral type, in this case aluminium silicate of kaolinite. The required concentration of aluminium hydroxide compound solution for pure quartz dust was determined by experimental works and calculation with a required reserve or even slight excess of agent. If the fibrogenicity of quartz not influenced in this manner was considered as 100%, its cytostatic and consequently fibrogenic effect would be decreased by the influence of this agent minimally by 60%. The method has been tested directly in mines, but due to recession of mining industry, it was not introduced in practice, however, it is currently getting a certain significance in tunnelling of transport tunnels in granite rocks, in ceramic industry, production of refractory materials, such as ganister etc.*

**Key words:** prevention, fibrogenous material, to affect of structure, siliceous grain.

### Úvod

Tuhé disperzoidy mikrometrických rozmerov, ktoré vznikajú pri dezintegrácii hornín, vŕtaní, rezaní a narábaní s materiálmi, ktoré obsahujú kremeň, znamenajú riziko pre pracovníkov, ktorí dýchajú aerosól s obsahom kremeňa aj rôznych ďalších kremičitanov. Takéto rizikové pracoviská sú v baníctve, keramike, stavebníctve, ale aj v medicíne-zubárstve. Cytotoxický účinok aerosólov s obsahom silikátových minerálov v tuhej fáze je závislý na povrchových reakčných vlastnostiach kremenného a silikátového zrna. Pri hľadaní prevencie, príp. profylaxie, sa pozornosť sústreďuje práve na túto oblasť, kde sa hľadajú možnosti ovplyvnenia reakčnej schopnosti minerálneho zrna na organizmus už pred vstupom do dýchacieho orgánu.

### Výsledky

Na podklade rozsiahlych výskumných prác, vykonaných na bývalom Baníckom ústave SAV v Košiciach, Klinike chorôb z povolania v Košiciach v spolupráci s KHS Ostrava a Výskumným ústavom pracovného lekárstva v Bratislave v kontexte s výsledkami zahraničných autorov (Kupka a kol., 1988; Kupka a kol., 1987; Léonard a kol., 1998) je možné tento zložitý problém zhrnúť do niekoľkých hlavných téz:

- miera cytotoxicity a následne fibrogenity kremeňa je podmienená genézou minerálnej sústavy, v ktorej kremeň vzniká, a to najmä jeho štruktúrnou čistotou bez prímiesi istého typu (napr. Al -Ti ióny v mriežke),
- špecifická reaktivnosť kremenného zrna je viazaná na povrch zrn určitého rozmeru s maximom účinnosti medzi 1 – 3 µm. Je to typ zrna, v ktorom sa pri rozpojení dosahuje relatívne vysoká štruktúrna čistota, vysoký povrch a neuplatňuje sa ešte výrazne amorfizácia kryštálovej štruktúry na povrchu zrna. Na základe uvedených vlastností ide aj o vysokú mieru depozície takýchto častíc v pľúcach,
- podmienkou špecifickej cytotoxickej reaktivity kremenného zrna je hydratácia jeho povrchových Si-O skupín OH skupinami. Hydratačný proces nastáva obyčajne už pri samotnom rozpojovaní (rezanie, vŕtanie, nakladanie a pod.) a v každom prípade je ukončený v prostredí pľúc. Dôkazom toho je rozdiel v cytotoxicite kremenného prachu pri vŕtaní a manipulácii na sucho a s výplachom ako aj dočasne znížená cytotoxicita kremenného prachu v pokuse na zvieratách, príp. bunkách, ak boli z kremennej častice termicky odbúrané – OH skupiny výhrevom do 800°C.

Všetky tieto fenomény boli súhrnne nazvané formovanie povrchových stavov kremenného zrna a iných minerálnych silikátových častíc.

Na základe množstva uvedených poznatkov bola hľadaná možnosť prevencie, ktorá by účinne blokovala primárny cytotoxický účinok minerálneho, prednostne kremenného zrna na makrofágy.

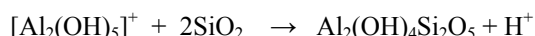
<sup>1</sup> host. Doc. RNDr. Milan Bobro, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované v roku 2000)

Na rozdiel od predošlých foriem zdravotníckej prevencie silikózy, kde sa obyčajne aplikovali médiá inhalačnou alebo inou cestou do dýchacieho orgánu až po expozícii kremenného prachu alebo ďalších silikátových minerálov, tento problém bol riešený kombinovanou technicko-inhalačnou metódou, aplikovanou v procese expozície človeka v pracovnom prostredí so škodlivým aerosólom.

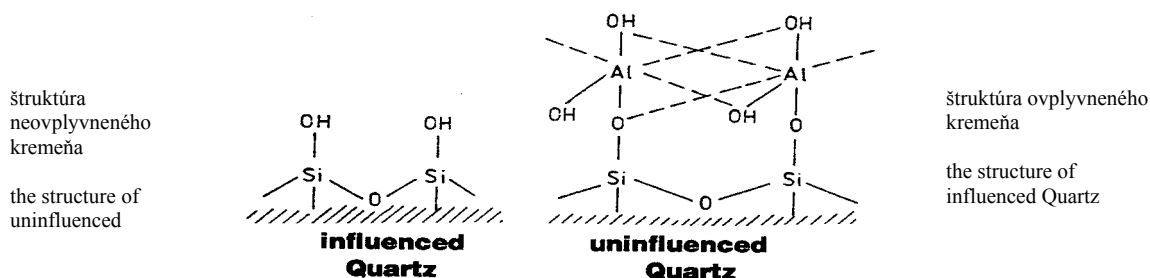
Zmeny pri tomto prístupe spočívajú v tom, že sa prakticky obchádzal dýchací orgán a interakcia škodliviny s preventívnou reagentiou nastávala už pri vzniku škodlivého komponentu v aerosóle, pred jeho vdychnutím do pľúc.

Princípom prevencie je blokovanie špecifických reakčných fenoménov na povrchu kremenného alebo iného silikátového zrna v mineralogickej premene hydratovanej povrchovej vrstvy na alumosilikátovú štruktúru. Táto reakcia nastáva na fázovom rozhraní tuhej fázy kremeňa s roztokom hydroxihlinitkej zlučiny už v aerosóle, čo sa dá z hľadiska účinnosti interakcie kvantitatívne aplikovať.

Poznávacím prvkom pre túto prevenciu bolo teoretické a technické overenie komplexnej hydroxihlinitkej vo vode rozpustnej zlučiny typu  $[Al_2(OH)_5]^+$ , ktorá reagovala s povrchom kremeňa podľa schémy



Bolo dokázané, že mól reagentie zreaguje s dvoma mólmí povrchových Si-O štruktúr, čím sa vytvára termostabilná vrstva alumosilikátu typu kaolinitu [obr.1.], [tab.1.].



Obr.1. Zmeny povrchu štruktúry kremenného zrna ovplyvneného hydroxihlinitou zlučeninou.  
Fig.1. The Changes of siliceous grain surface structure which is effected by  $Al_2(OH)_5Cl$  solution.

Tab.1. Zmeny vlastností kremenného prachu ovplyvneného roztokom hydroxi hlinitkej soli.

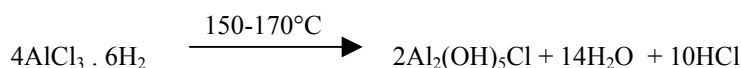
Tab.1. The changes of properties of siliceous grain which is affecting with  $Al_2(OH)_5Cl$  solution.

Označené vzorky	Merný povrch $[m^2 \cdot g^{-1}]$	Zmáč. teplo $[J \cdot g^{-1}]$	Dg $[\mu m]$	VHP		Hydroxirolín		Lipidy		Fibrogenita
				[g]	zvýš. [%]	[g]	zvýš. [%]	[g]	zvýš. [%]	
neovplyvnený	3,5	1,87	0,8	6,3	420	17,85	496	628	826	vysoká
ovplyvnený	3,4	2,89	1,1	2,7	182	5,90	165	203	267	stredná

dg  $[\mu m]$  – geometrický priemer prachového zrna – geometrical diameter of grain dust, VHP – vlhká hmotnosť pľúc – damp mass of lungs

Počas série meraní experimentálneho programu boli vypracované zásady pre použitie tohto princípu na zníženie fibrogénnej aktivity kremenného prachu. Tieto zásady boli použité pri technickej aplikácii v banskom pracovnom prostredí. Základné výsledky boli nasledovné:

- výpočet potrebnej koncentrácie roztoku hydroxihlinitkej zlučiny pre čistý kremenný prach s nutnou rezervou mierneho nadbytku reagentie na 0,02 % vodného roztoku, určeného pre aerosoláciu – rozprášenie a zmáčanie,
- alumosilikátová vrstvička na povrchu ovplyvneného kremeňa znižuje jeho cytotoxický a následne fibrogénny účinok minimálne o 60% (z pokusov na bunkách a zvieratách). (Vid'. tab. 1, hodnoty VHP, hydroxirolínu, lipidov, kde pri neovplyvnenom kremeni dosahujú hodnoty vysokú fibrogenitu),
- vypracovanie receptúry na prípravu komplexnej hydroxihlinitkej zlučiny z komerčne dostupného chloridu hlinitého ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) termickou metódou, podľa schémy.



- návrh technologickej schémy aplikácie hydroxihlinitkej soli do aerosólu, hlavne banského ovzdušia pri rôznych baníckych operáciách. Tieto boli použiteľné v rudnom baníctve, uhoľnom baníctve, v keramickom priemysle a pri rôznych stavebných činnostiach. Overená bola aj najnižšia koncentrácia preventívneho média – hydroxihlinitkej zlučiny pre pracovníkov v prašnom prostredí, kde zvyškové Al vo výplachovej vode predstavuje  $40 \mu g \cdot dm^{-3}$ , pričom hranica najvyššej prípustnej koncentrácie pre Al v pitnej vode je  $200 \mu g \cdot dm^{-3}$ .

- (na reálnych banských pracoviskách (Slovinky)) aplikácia preventívnej reagentie do technickej vody počas ½ roka. Dosažené sľubné výsledky ale po útlme baníctva už neboli ďalej overované a v pokuse sa nepokračovalo hlavne klinickými vyšetreniami baníkov pracujúcich v prostredí, kde bola tuhá fáza v aerosóle ovplyvnená hydroxihlinitou soľou.

### Záver

Návrh a overovanie účinnej technickej prevencie fibrogenity kremenného a iného silikátového prachu ako tuhej fázy v aerosóle, ešte pred vstupom do organizmu sa začal realizovať v období, v ktorom dochádza k útlmu baníctva, kde mohla mať táto metóda veľmi široké použitie. Aplikácia predstavenej prevencie má význam aj v prostrediach, kde sa narába s ostatnými minerálnymi látkami a vzniká prach. Hydroxihlinitá soľ reaguje s povrchom rôznych typov najmä silikátových minerálov, vrátane uhlia. Pri jej pôsobení sa uplatňuje prvok zvýšenej hydrofilítity tuhých častíc aerosólovej sústavy, čím vzniká reálny predpoklad účinnejšej koagulácie, a tým aj intenzívnejšieho vypadávanie tuhých častíc z aerosólu.

Pri dobývaní uhlia bola táto metóda navrhnutá vo forme preventívneho zavlažovania dobývaných blokov roztokom hydroxihlinitkej soli. Prakticky – in situ - sa už táto aplikácia v uhoľných baniach v Handlovej neodsúhlasila. Ďalšie návrhy boli orientované na aplikáciu hydroxihlinitkej soli pri mletí, miešaní, rezaní, vrtaní dinasových a šamotových tehál a ostatných keramických materiálov rôzneho stavebného charakteru.

Princíp metódy je patentovaný a jej popis bol zverejnený na významných celosvetových vedeckých podujatiach (Rochester, 1983, USA (7) ) pre prípadné použitie v baníctve a keramickom priemysle rozvojových zemí, kde riziko silikózy pretrváva. V našich podmienkach sa stáva otázka rizikových aerosólov aktuálna pri razení diaľničných tunelov v horninách granitoidného charakteru (napr. Branisko, Dubná skala a i.). V takomto prostredí sa môžu zásady prevencie fibrogénnych prachov aplikovať pri raziaciach technológiách tunelovacích mechanizmov, ale aj pri klasickom razení.

Uplatnenie predstavenej prevencie môže byť využité aj v podmienkach ďalších rôznorodých technológií, najmä pri výrobe stavených materiálov na báze silikátov. V technologických postupoch, jako sú rezanie, mletie, vrtanie a iné prašné technológie by sa našlo jej uplatnenie hlavne s podporou hygienickej služby.

### Literatúra

- BOBRO, M., KUPKA, J. & GOMBOŠ, B. 1997. Nové možnosti využitia hydroxihlinitých solí v technickej prevencii fibrogenity kremenného prachu. In: *Vedecká konferencia pri príležitosti 75. nar. doc. MUDr. B. Gomboša*, Klinika pracovného lekárstva a klinickej toxikológie FN L. Pasteura, Košice, 29. 4. 1997.
- BOBRO, M. & KUPKA, J. 1996. Aktuálnosť technickej prevencie fibrogenity kremenných prachov hydroxihlinitou soľou, In: *VI. Martinské dni pracovného lekárstva a toxikológie so zahraničnou účasťou*, Martin 17. – 18. 10. 1996.
- HALÍK, J., NAUŠ, A. & LEGÁTH, L. 1988. Factors influencing the deposition of airborne particles in the respiratory tract. *J. Aerosol Med.*, Vol 1, No 3, p. 200 – 201, 1988.
- HARIS, W.R., BERTHON, G.J.P. et. al., 1966. Specialization of aluminium in biological systems. *J. Toxicol, Environ. Health*, 48, p. 543 – 568, 1996.
- KUPKA, J. & SIROKOVÁ, K. 1988. Protective affect of aerosol  $Al_2(OH)_5 Cl$  on fibrogenity of quartz in technical prevention, In: *The seventh international congress on aerosols in medicine*. Rochester NY, Journal of Aerosols in Medicine 1, p. 279, 1988.
- KUPKA, J. BOBRO, M. VÍTEK & CHASAK, R. 1988. Vodný roztok pro zmáčeni prachu a hornin. *AO č. 258832*.
- KUPKA, J. 1979. Fibrogénne vlastnosti priemyselných prachov, *Doktorská diz. práca*, BaÚ SAV Košice, 1979.
- KUPKA, J., MERVA, M., SIROKOVÁ, K. & MACÁK, S. 1988. Princípy indikačných systémov škodlivých zložiek pracovného prostredia v baníctve. In: *Zborník referátov z II. konferencie "Tvorba a ochrana životného prostredia vo Východoslovenskom kraji z pohľadu nových koncepcií"*, Valkov 12. – 14. 9. 1988.
- KUPKA, J., MERVA, M., BOBRO, M. & SIROKOVÁ, K. 1987. Skrúpania kvapalina *AO 257360*, 1987.
- LÉONARD, S. & GERBER, C.B. 1998. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of aluminium. *Mutation research*, Elsevier, 196, 1998.
- NAUŠ, A., HALÍK, J. & LEGÁTH, L., 1987. Základní charakteristika aerosolů vhodných pro studium depozice v plicích člověka. *Prac. Lék.*, 39, 1987, 7, s. 250 – 292
- ROBOCK, K. 1967. Beinträge Silikose – *Forsch. H-92*, 1/46, 1967.
- SALÁT, D., LEGÁTH, L., KUJANÍK, Š. & SALÁTOVÁ, V. 1996. Aerosol in diagnostics, therapy and prophylaxis & cardiorespiratory relations. *Sympos 1996*, ISBN : 80 – 900971 – 7 – 0, p.61, 1996.
- SIROKOVÁ, K. 1988. Riešenie technickej protiprašnej prevencie na princípe ovplyvnenia fibrogenity kremeňa. *Kandidátska dizertačná práca, Expertízna správa*, BaÚ SAV Košice, 1988.