

Analýza pracovního prostředí a nanočástic uvolněných při zpracování unikátního hoříckého pískovce a jejich možný vliv na zdraví

Analysis of the Work Environment and Nanoparticles Released during the Processing of Unique the Sandstone from Hořice Area and their Possible Effect on Health

Ing. Lenka Frišhansová¹

doc. Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc., Ph.D., MBA¹

Ing. Marek Nechvátal¹

Ing. Petra Roupcová²

doc. Ing. Pavel Barták, Ph.D.³

¹Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v. v. i.

Jeruzalémská 9, 110 00 Praha 1

²VŠB - TU Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství

Lumírova 13, 700 30 Ostrava - Výškovice

³Kámen Ostroměř, s.r.o.

Nádražní 414, 507 52 Ostroměř

frishansova@vubp-praha.cz, klouda@vubp-praha.cz,

nechvatal@vubp-praha.cz, petra.roupcova@vsb.cz,

bartak@piskovce.cz

Abstrakt

Príspevek popisuje provedenou analýzu pracovního prostředí provozovny KÁMEN Ostroměř, s.r.o., kde se zpracovává hořícký pískovec, který se používal již v dávné minulosti pro stavební, dekorativní a sochařské účely. V rámci této studie se analyzovala pracoviště se zaměřením na koncentraci a velikost nanočástic uvolněných při zpracování pískovce a zároveň jejich vliv na zdraví.

Klíčová slova

Nanočástice, pískovec, těžba a zpracování, toxicita (fytotoxicita).

Abstract

The paper describes the analysis of the work environment of the company KÁMEN Ostroměř, s.r.o., where the sandstone from Hořice is processed. This sandstone was used already many years ago for building, decorative and sculptural purposes. This study analyzed the workplace focusing on the concentration and size of the nanoparticles released during sandstone processing and their influence on health.

Keywords

Nanoparticles, sandstone, mining and processing, toxicity (phytotoxicity).

Úvod

Mezi významný přírodní kamenný materiál patří usazená hornina pískovec. Je tvořená křemičitými zrny stmelými různým pojivem. Na druhu pojiva je závislá tvrdost, barva a odolnost vůči povětrnostním podmínkám [1].

Jedno z nejvýznamnějších ložisek pískovce z mořské cenomanu svrchní korycanské vrstvy se nachází na jižním svahu hoříckého hřbetu asi 300 m severovýchodně od obce Podhorní Újezd. Jedná se o lom otevřený roku 1661, který spravoval klášter řádu kartuziánu z Valdic. Rozvoj lomu přišel po vybudování železniční tratě z Chlumce nad Cidlinou (1870) do lokality Ostroměř, a to umožnilo dovážet kámen například pro stavbu národního divadla, dostavbu

katedrály Sv. Víta, chrámu sv. Barbory v Praze apod. V poslední době na opravu Karlova mostu a na vytvoření replik soch na mostě [1].

Surovina v ložisku reprezentuje nejstarší fázi sedimentace - sedimenty mořské transgrese. Tvoří v lomu monotónně uspořádané lavice o průměrné nosnosti 0,5-1,5 m [1].

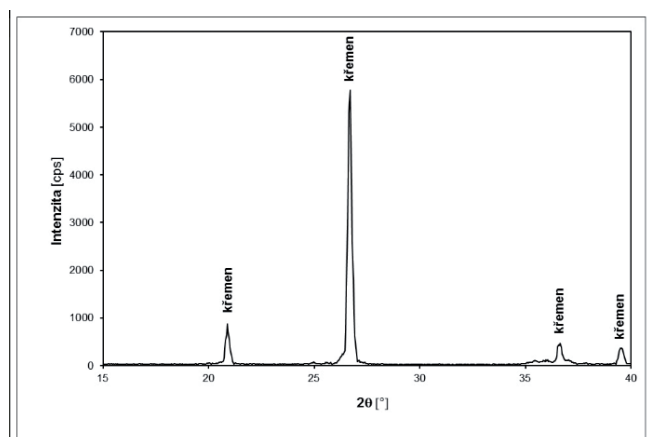


Obr. 1 Ložisko hoříckého pískovce v lomu Podhorní Újezd (nahore); detailní pohled na hořícký pískovec (dole)

Jsou to křemenné klastry, živec (hlinitokřemičitany), šupinky muskovitu (slída) a biolitu (trojvrstvá slída) a úlomky kvarcitu (vyzrálý sediment). Složení tmele je jílovité s převahou kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH}_4$) nad smíšenými strukturami illitu a montmorillonitu, oxidy a hydroxidy železa [2].

Tab. 1 Chemické (XRF) a fázové (XRD) složení hořického pískovce [2]

Parametr	Výsledek [%]
Na ₂ O	0,03
MgO	0,15
Al ₂ O ₃	7,30
SiO ₂	90,0
P ₂ O ₅	0,04
S	0,05
Cl	0,02
K ₂ O	0,46
CaO	0,09
TiO ₂	0,25
Fe ₂ O ₃	0,45



Obr. 2 Difraktogram hořického pískovce [2]

Dle difraktogramu je zřejmé, že hořický pískovec obsahuje převážně křemen SiO₂.

Tab. 2 Petrografické a fyzikálně-mechanické zhodnocení [2]

Parametr	Hodnota
Křemen - velikost zrn (průměr)	0,2-0,15 mm
Slída - rozpětí délek šupin	0,0x-0,2 mm
Hustota	1,9-2 g/cm ³
Nasákavost	6-11 %

Bloky (kvádry) suroviny se v lomu dobývají odvrtním řadou svislých vývrtů a oddělovány pomocí nebrizantních trhavin. Bloky se převážejí ke zpracování do provozovny společnosti Kámen Ostroměř, s.r.o. V této provozovně se moderní řezací technikou zpracovávají na stavební, interiérový a sochařský materiál.



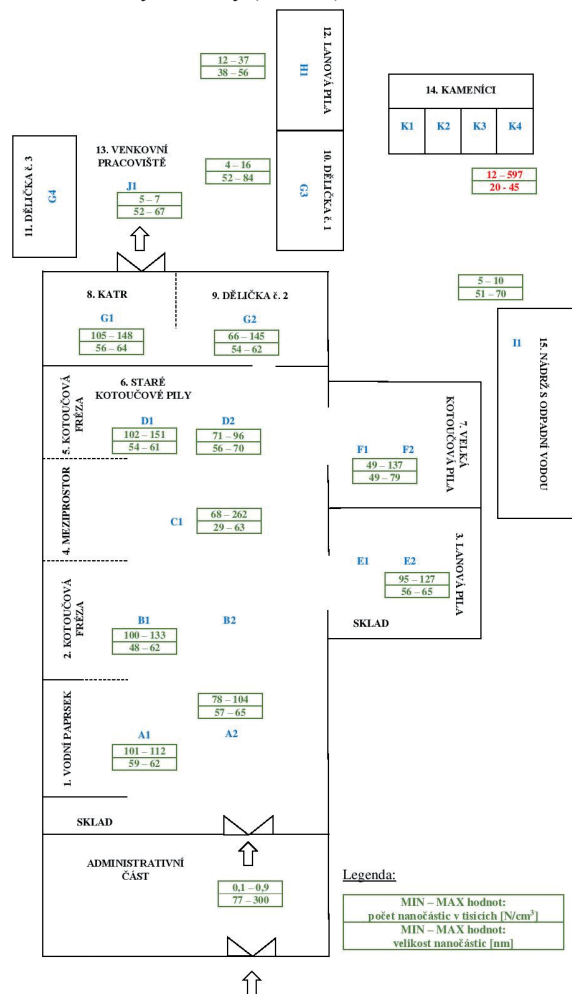
Obr. 3 Profilový výrobek

Experimentální část

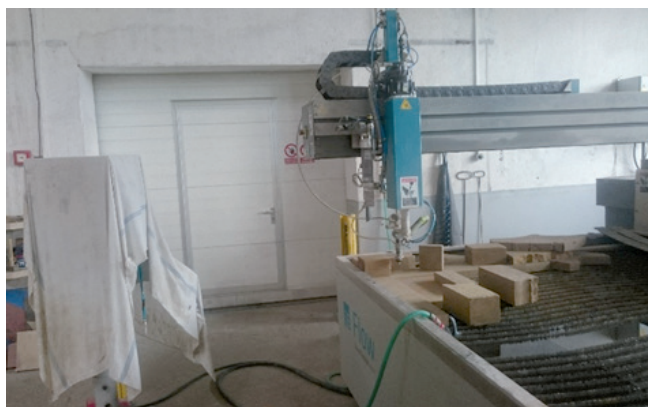
Měření probíhalo v provozu, kde se zpracovává vytěžený hořický pískovec. Byla identifikována všechna pracoviště a vytipovány body měření, kde se nejčastěji zdržují a pohybují pracovníci provozu. K měření byl využit přenosný ruční klasifikátor velikosti částic testu DISCmini, který registruje počet nanočástic [N/cm³], průměrnou velikost částic v rozsahu od 10 do 300 nm [3]. Měření probíhalo ve dvou časových úsecích - dopolední a odpolední.

Rozmezí naměřených hodnot jsou zobrazeny v plánu provozu (obr. 4), pracoviště a její řezací technika na obr. 5-9.

Z naměřených výsledků je zřejmé, že uvnitř provozní haly (technologie) bylo největší rozpětí hodnot v bodě C1 (meziprostor), a to 68-262 tisíc nanočástic na cm³ o velikostech 29-63 nm. V hlavní provozní hale jsme změřili v podstatě minimální měřenou hladinu obsahu nanočástic v průměru 83-142 tisíc N/cm³. A to v celém rozsahu směny (začátek měření 2 hod. po začátku směny). Docela nás překvapil i minimální rozptyl rozměru nanočástic 52- 65 nm. Ten byl větší jen ve venkovních prostorech v boxech kameníků 20-45 nm a v prvním patře administrativní budovy 77-300 nm při minimálním obsahu koncentrace nanočástic jako celku do 1000 N/cm³. Celkově největší koncentrace nanočástic 12-597 tisíc o velikosti 20-45 nm se vyskytovaly na pracovišti ručního frézování menších dílčích bloků pískovců (K4). Tuto činnost provádějí zaměstnanci vybaveni ochrannými filtračními polomaskami pro snížení množství vdechovaného prachu. Na základě těchto výsledků bude provedeno navazující měření účinnosti filtračních ochranných polomasek používaných zaměstnanci. Zároveň byly odebrány vzorky sedimentu z míst, kde hodnoty byly nejhorší (K4) a vzorek odpadní vody pro provedení testu fytotoxicity (viz níže).



Obr. 4 Plánek provozu na zpracování pískovce Kámen Ostroměř, s.r.o.



Obr. 5 Řezání vodním paprskem (nahore) - bod měření A1, A2, Kotoučová fréza (dole) - bod měření D1, D2



Obr. 7 Katr (nahore) - bod měření G1, Dělička č. 2 (dole) - bod měření G2



Obr. 6 Velká kotoučová pila (nahore) - bod měření F1, F2, Lanová pila (dole) - bod měření E1, E2



Obr. 8 Lanová pila (nahore) - bod měření H1, Dělička č. 1 (dole) - bod měření G3



Obr. 9 Frézování menších dílů - KAMENÍCI (nahore) - bod měření K4 + odebrání vzorku sedimentu, Nádrž s odpadní vodou - II - odebrání vzorku

Ekotoxicita - Fytotoxicita

Odpady, které vznikají po zpracování bloků pískovce, jsou předpoklady, že se dostane do životního prostředí. Sledování odpadů u těchto látek na složku životního prostředí testuje ekotoxicita. Testy zabývající se toxickými dopady na rostliny se nazývají testy fytotoxicity. Fytotoxicita se projevuje jako škodlivé odchylky od normálního vzhledu a růstu rostlin na základě expozice dané chemické látky. Tyto odchylky se zjišťují jak měřením, tak vizuálním hodnocením. Vzhledem ke skutečnosti, že klíčení a časná stadia růstu představují kritickou etapu vývoje rostliny a rostliny v tomto období citlivě reagují na expozici chemickým látkám, jsou testy fytotoxicity u suchozemských rostlin zaměřeny právě na stadia klíčení, prodloužení kořene. Předností testů fytotoxicity je jejich jednoduchost, variabilita a materiálová a ekonomická nenáročnost.

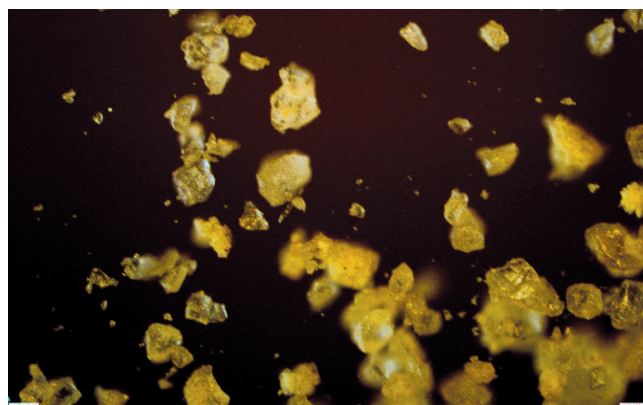
Fyzicky jsme odebrali vzorky sedimentu v pracovních prostorech kameníků (viz obr. 9), a to ve vzdálenosti cca 1 m od frézy (vzorek LF) a pod pracovním stolem (vzorek KK), vzorek stěru štětečkem (vzorek P) ze zpracovaného kamene a kalného sedimentu z nádrže odpadní vody (vzorek VR) ze zkrápnění technologií řezání. Byly provedeny mikroskopické snímky odebraných vzorků (viz obr. 10-12) pořízené před nasazení testu klíčovosti.

Z mikroskopických snímků je patrný rozdíl velikostí a tvaru odpadních částic při zpracování pískovce. Nejpravidelnější tvar má odpad nacházející se 1 m od frézování (obr. 11 a), drobnější částičky vlivem kinetické energie se bezprostředně nacházejí pod stolem po frézování (obr. 11 b). Velmi drobné shluky částic zůstaly po plném vysušení vzorku sedimentu (obr. 12 b) z odpadních nádrží, kam jsou sváděny odpady z hlavního provozu z technologií, kde se využívá zkrápnění vodou. Zajímavý je mikroskopický snímek ne plně vysušeného vzorku (obr. 12 a) koagulace s vodou a agregace drobných částic, které se po vysušení rozpadnou (viz obr. 12 b).

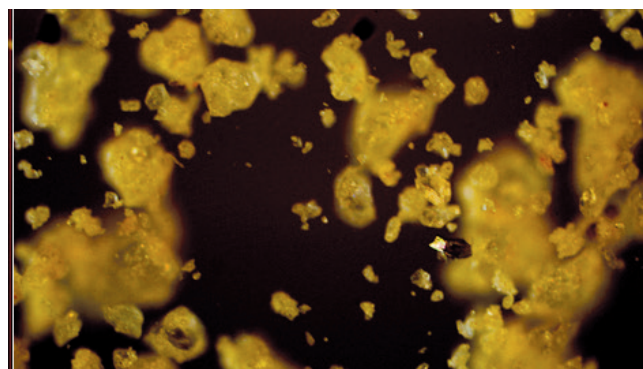
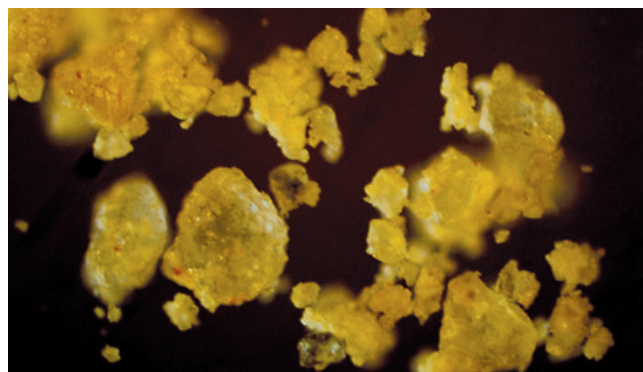
Test klíčovosti u odebraných vzorků probíhal na semenech hořčice bílé (*Sinapis alba* L) po dobu 72 hodin. Testu bylo podrobeno 21 semen ve třech paralelních stanoveních plus kontrola bez vzorku. Rozložení semen na filtračním papíru a umístění navážky vzorků LF a VR v kontaktu se semenem a mimo kontakt je patrný ze schématu a fotodokumentace testování (viz obr. 13-16). Navážky vzorků pro paralelní stanovení je uvedeno v tab. 3.

Tab. 3 Navážky vzorků pro tři paralelní stanovení

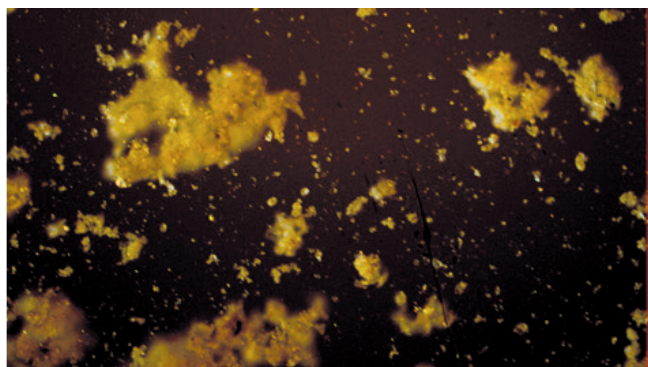
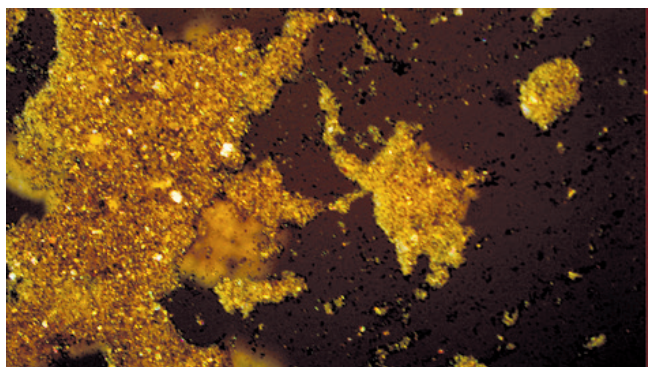
Vzorky	Paralelní stanovení [g]		
	m_1	m_2	m_3
P	0,1218	0,0838	0,156
KK	0,107	0,0693	0,0938
LF	0,1295	0,1057	0,1487
VR	0,0711	0,0791	0,0861



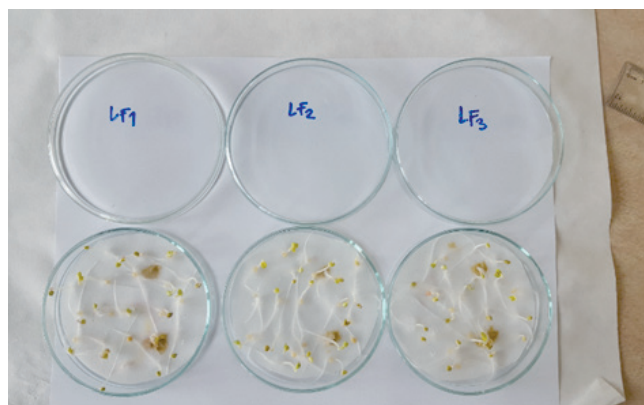
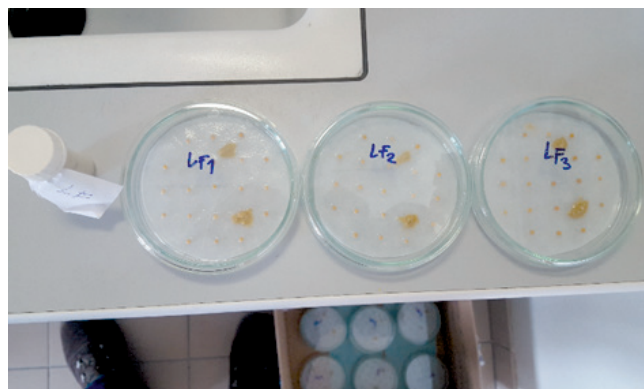
Obr. 10 Stěr z výchozího materiálu (vzorek P)



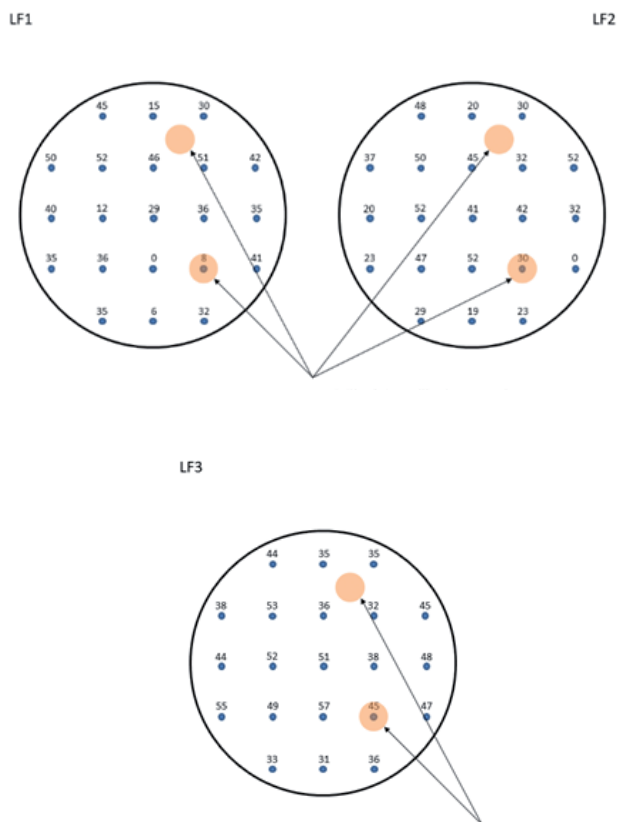
Obr. 11 a) Sedimentované částice odebrané ve vzdálenosti 1 m od frézy (vzorek LF) - nahore; 11 b) Sedimentované částice odebrané pod pracovním stolem (vzorek KK) - dole



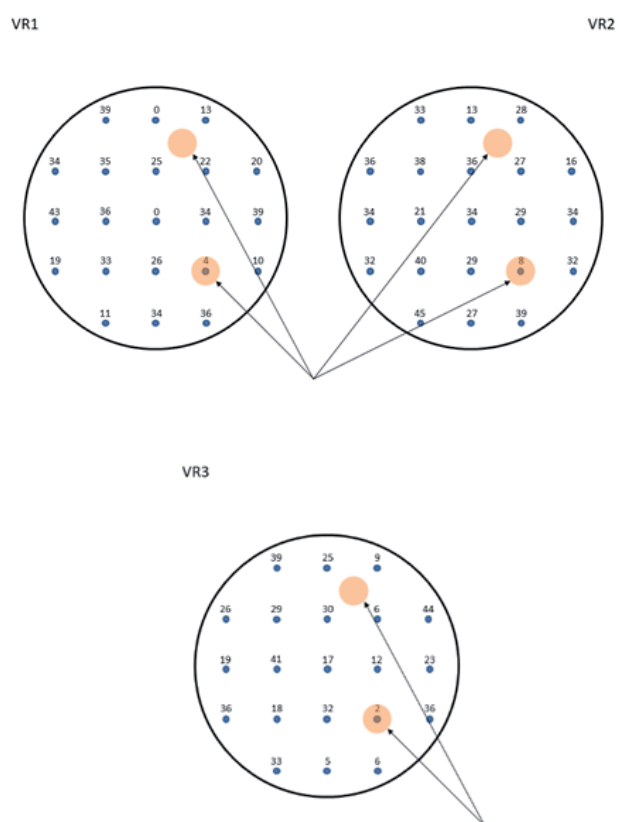
Obr. 12 a) Kalový sediment odebraný z nádrže odpadních vod - dílčí vysušení (vzorek VR1) - nahoře; 12 b) Kalový sediment odebraný z nádrže odpadních vod vysušený do konstantní váhy (vzorek VR2) - dole



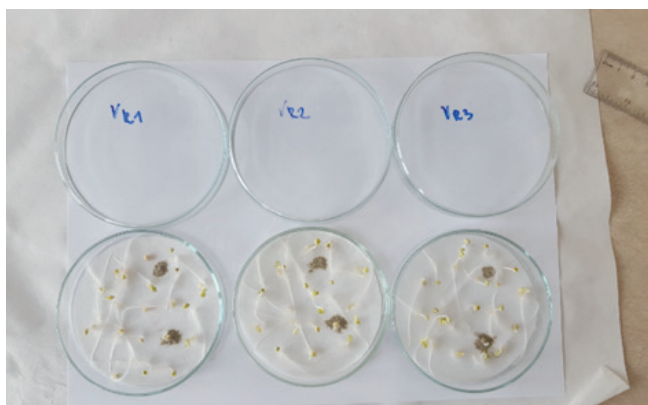
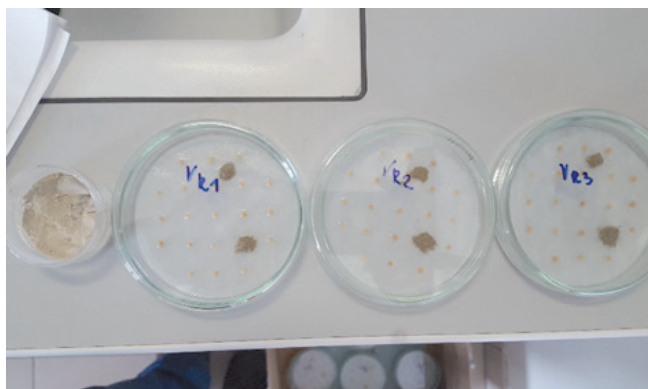
Obr. 14 Nasazení vzorku LF na semeno (nahore), Výsledná reakce vzorku LF (dole)



Obr. 13 Popis reakce vzorku LF1, LF2, LF3 (zleva) na semeno (přímý / nepřímý kontakt)



Obr. 15 Popis reakce vzorku VR1, VR2, VR3 (zleva) na semeno (přímý / nepřímý kontakt)



Obr. 16 Nasazení vzorku VR na semeno (nahore), Výsledná reakce vzorku VR (dole)

Po ukončení testů se u každého semene změřil délka kořene L [nm] a ze všech paralelních stanovení se vypočítá aritmetický průměr délky kořenů a vypočítá se inhibice (stimulace) růstu kořene v přítomnosti vzorku, a to se porovná s délkou kořene u semen kontroly dle vzorce:

$$I = \frac{L_c - L_v}{L_c} \cdot 100 \quad (1)$$

kde je

I inhibice nebo stimulace růstu kořene [%],

$I < 0$ stimulace,

$I > 0$ inhibice,

L_c průměrná délka kořene v kontrole [mm],

L_v průměrná délka kořene ve vzorku [mm].

Výsledky testu po zpracování jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Tabulka výsledků testu klíčivosti

Vzorek	Výsledek	Závěr
P	- 13,1106	STIMULACE
KK	- 0,4976	STIMULACE
LF	- 14,8553	STIMULACE
VR	18,7439	INHIBICE

Je patrné, že toxicitu vůči semenům se projevila u sedimentu odebranému z odpadní nádrže.

V literatuře jsou popsány testy klíčivosti $nSiO_2$ u tykve obecné (*Cucurbita pepo*) [5], soji luštinaté (*Glycine max*) [6], rýže seté (*Oryza sativa*) [7], pšeničné trávy (*Agropyrum elongatum*) [8], čočky jedlé (*Lens culinaris*) [9] a rajčete jedlého (*Lycopersicon esculentum*) [10].

Výsledkem je neprokázání negativního efektu na délku kořene a výhonku u testovaných semen. Byly naopak zjištěny zmírňující účinky $nSiO_2$ vůči nepříznivému jevu - stres slanosti (salinitě, abiotický stres). Je to jeden z nejzávažnějších faktorů, který omezuje produktivitu zemědělských plodin. Podrobným studiem testu klíčivosti u semen rajčat [10] a čočky [9] v přítomnosti určité koncentrace chloridu sodného se po přidání $nSiO_2$ k testu klíčivosti se u sledovaných semen zredukovala degradace chlorofyly, zvýšila se rychlost fotosyntézy, vodivost stomatu (průduchu) a rychlost transpirace. To mělo ve svém důsledku zvětšení délky výhonku a kořenů u testovaných semen. Autoři [9] prezentovali úvahu o aplikaci $nSiO_2$ v zemědělství na rozdíl od fytoxicity jsou výsledky s $nSiO_2$ vůči cytotoxicitě a genotoxicitě opačné. $nSiO_2$ vyvolávají intracelulární oxidační stres a způsobují nepříznivé biologické odezvy [11]. Testy byly prováděny na HT-20, což je buněčná linie lidského adenokarcinomu tlustého střeva s nanočásticemi SiO_2 v rozměrech 25 a 100 nm. Oba typy nanočástic prokázaly po 24 hodinách expozici cytotoxický a genotoxický efekt. Zajímavý závěr je, že se zvyšující dávkou SiO_2 100 nm je nižší cytotoxický účinek. Je publikována studie [12] jejichž cílem bylo porovnat toxické účinky u oxidů kovů ZnO_2 , TiO_2 , SO_2 a Al_2O_3 na buňce HFL1, což je vzorek z plic 3-4 měsíčního plodu vedlo po 8 hodinách k dávkově závislému zvýšení mitochondriální dysfunkci (produkce reaktivních forem kyslíku, inhibice beta-oxidace mastných kyselin, změna permeability mitochondriální membrány).

Výsledkem testování oxidů, které jsou rovněž složkou našeho pískovce, byl identifikován jako nejtoxičtější ZnO_2 a následuje TiO_2 .

Závěr

Měření ve vnitřním prostoru technologické haly prokázalo vyváženost množství nanočástic v prostoru a hlavně byl zajímavý minimální rozptyl nanočástic 13 nm. Nebyl identifikován hlavní technologický zdroj produkce nanočástic. Všechny technologie jsou vybaveny zkrápění vodou a produkty „odpadu“ z řezů jsou strhávány vodou do odpadních jímek mimo vnitřní prostor. Zkrápění vodou vyvolává nadprůměrnou vlhkost v provozu. Což snižuje prašnost v celé hale a kladně ovlivňuje chování vznikajícího aerosolu, a tím snižuje riziko vdechování a jeho sedimentaci. Přesto vdechováním malých částic SiO_2 (fylosilikátu SiO_4^{2-}) dochází k usazování v plicních sklípcích. Nedaří se jejich stravení (imunitní procesy) → poškodí se plicní tkáň → vzniká plicní fibróza (neinfekční zánět) → vzniká SILIKOZA. Ta se projevuje dušností, kašlem, únavou, bolestí na hrudi, horečkou. Pro její identifikaci je nutné provést RTG snímek plic, dále je nutná podpurná medikamentní léčba - antibiotika (aby nedocházelo k dalšímu poškození plic vlivem kašle). Při těžších formách silikózy je nutná transplantace plic [4].

U nanočástic je pravděpodobnost, že se dostanou do krevního řečiště a budou hledat další cíl působení.

Použitá literatura

- [1] SLIVKA, V. aj. (1999): *Petrografické a fyzikálně-mechanické zhodnocení hořického pískovce s ohledem na otvorku nových těžebních bloků*. GEOCON - geologické poradenství Ostrava/ Institut geologického inženýrství HGF VŠB - TU Ostrava.
- [2] Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem (2011-2015): *Dekorační kameny, vápence a vybrané písky*. Dostupné z: <http://kamenolomy.fzp.ujep.cz/index.php?page=record&id=189&tab=chem>.
- [3] Testo (2018): *Testo DiSCmini - ruční přístroj pro měření počtu nanočástic*. Dostupné z: <https://www.testo.com/cz-CZ/testo-discmini/p/133>, updated on 2018.
- [4] Wikipedie (2016): *Silikóza*. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Silik%C3%B3za>, updated on 2016.

- [5] Siddiqui, Manzer, H.; Al-Wahaibi, Mohamed, H.; Faisal, Mohammad; Al Sahli, Abdulaziz A. (2014): Nano-silicon dioxide mitigates the adverse effects of salt stress on Cucurbita pepo L. In *Environmental toxicology and chemistry* 33 (11), pp. 2429-2437. DOI: 10.1002/etc.2697.
- [6] Lu, C.M.; Zhang, C.Y.; Wen, J.Q.; Wu, G.R.; Tao M.X. (2002): Research on the effect of nanometer materials on germination and growth enhancement of Glycine max and its mechanism. In *Soybean Science* 21 (3), pp. 68-72.
- [7] Tapan Adhikari, S. (2013): Impact of SiO₂ and Mo Nano Particles on Seed Germination of Rice (*Oryza Sativa* L.). In *International Journal of Agriculture and Foos Science Technology* 4 (8), pp. 809-816.
- [8] Azimi, Reyhane; Borzelabad, Mohammad Jankju; Feizi, Hassan; Azimi, Amin (2014): Interaction of SiO₂ Nanoparticles with Seed Prechilling on Germination and Early Seedling Growth of Tall Wheatgrass (*Agropyron Elongatum* L.). In *Polish Journal of Chemical Technology* 16 (3). DOI: 10.2478/pjct-2014-0045.
- [9] Janmohammadi Mohsen (2015): Impact of silicon dioxide nanoparticles on seedling early growth of lentil (*Lens culinaris* Medik.) genotypes with various origins. In *AgricultForest* 61 (3), pp. 19-33. DOI: 10.17707/agricultforest.61.3.02.
- [10] Siddiqui, Manzer H.; Al-Wahaibi, Mohamed H. (2014): Role of nano-SiO₂ in germination of tomato (*Lycopersicum esculentum* seeds Mill.). In *Saudi journal of biological sciences* 21 (1), pp. 13-17. DOI: 10.1016/j.sjbs.2013.04.005.
- [11] Sergent, Jacques-Aurélien; Paget, Vincent; Chevillard, Sylvie (2012): Toxicity and genotoxicity of nano-SiO₂ on human epithelial intestinal HT-29 cell line. In *The Annals of occupational hygiene* 56 (5), pp. 622-630. DOI: 10.1093/annhyg/mes005.
- [12] Zhang, X.Q.; Yin, L.H.; Tang, M.; Pu, Y.P. (2011): ZnO, TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles-induced toxic effects on human fetal lung fibroblasts. In *Biomedical and environmental sciences: BES* 24 (6), pp. 661-669. DOI: 10.3967/0895-3988.2011.06.011.