

# Tlenek wapnia

## Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego<sup>1</sup>

*mgr inż. MAŁGORZATA KUPCZEWSKA-DOBECKA*  
*e-mail: dobecka@imp.lodz.pl*  
*Instytut Medycyny Pracy*  
*im. prof. dr. med. Jerzego Nofera*  
*91-348 Łódź*  
*ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

NDS: 1 mg/m<sup>3</sup> – frakcja respirabilna  
2 mg/m<sup>3</sup> – frakcja wdychalna  
NDSCh: 4 mg/m<sup>3</sup> – frakcja respirabilna  
6 mg/m<sup>3</sup> – frakcja wdychalna  
NDSP: -  
DSB: -

Data zatwierdzenia przez Zespół Ekspertów: 28.06.2012 r.

Data zatwierdzenia przez Komisję ds. NDS i NDN: 29.10.2012 r.

**Słowa kluczowe:** tlenek wapnia, wapno palone, NDS, narażenie zawodowe.  
**Key words:** calcium oxide, quick lime, unslaked lime, OEL, occupational exposure.

### Streszczenie

Tlenek wapnia (CaO, inaczej wapno palone, wapno kalcynowane) to nieorganiczny związek chemiczny z grupy tlenków, który ma zastosowanie w: budownictwie, metalurgii, przemyśle szklarskim i ceramicznym.

Tlenek wapnia wchodzi w skład klinkieru cementowego – podstawowego materiału wiążącego we wszystkich rodzajach budownictwa. Tlenek wapnia jest stosowany również jako środek owadobójczy (insektycyd) i nawóz sztuczny

w rolnictwie (podwyższa pH gleby) oraz do otrzymywania karbidu. Wapno palone (około połowa wyprodukowanej ilości tlenku wapnia) jest surowcem do produkcji wapna hydratyzowanego (Ca(OH)<sub>2</sub>) w procesie gaszenia.

Tlenek wapnia jest substancją wielkotonażową. W Unii Europejskiej jest produkowany przez 97 producentów. W Polsce znanymi producentami są Zakłady Wapiennicze Lhoist S.A. składające się z trzech jednostek produkcyjnych

<sup>1</sup> Wartości NDS i NDSCh tlenku wapnia dla frakcji respirabilnej i wdychalnej przyjęte przez Międzyresortową Komisję ds. NDS i NDN Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zostały w 2012 r. przedłożone ministrowi pracy i polityki socjalnej (wniosek nr 86) w celu wprowadzenia ich do rozporządzenia w załączniku nr 1 części A wykazu wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

zlokalizowanych w: Tarnowie Opolskim, Górażdżach oraz Wojcieszowie. Według danych GUS w pierwszych trzech kwartałach 2010 r. sprzedano łącznie cementu, wapna i gipsu za sumę 4468,5 mln PLN. Zakłady tego sektora zatrudniały przeciętnie w tym okresie 24 tys. pracowników.

W piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat ostrego zatrucia ludzi po spożyciu tlenku wapnia w postaci stałej. Mieszaniny tlenku wapnia z wodą są silnie zasadowe, wartość pH w zależności od stężenia wynosi około 12 ÷ 13. Spożycie mocnych zasad ze względu na ich działanie żrące powoduje oparzenia przełyku i śluzówki żołądka.

Skutki działania tlenku wapnia w wyniku kontaktu ze skórą ograniczają się do zewnętrznych powierzchni ciała. W piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat działania układowego tej substancji.

Pyły tlenku wapnia działają drażniąco na oczy i górne drogi oddechowe. Na podstawie wyników badań ludzi narażonych zawodowo na pył tlenku wapnia nie stwierdzono obniżenia parametrów spirometrycznych płuc po narażeniu na tlenek wapnia o stężeniu 1 mg/m<sup>3</sup> (zakres: 0,4 ÷ 5,8 mg/m<sup>3</sup>).

Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) tlenku wapnia w powietrzu i najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) w Polsce zostały ustalone w 1997 r. Stężenia 2 mg/m<sup>3</sup> tlenku wapnia przyjęto za wartość NDS związku, a stężenie 6 mg/m<sup>3</sup> za jego wartość NDSCh. Przyjęto, że głównym skutkiem narażenia na pyły tlenku wapnia jest działanie drażniące. W ACGIH ustalono wartość TLV dla tlenku wapnia na poziomie 2 mg/m<sup>3</sup> przez analogię do wodorotlenku sodu i wapnia, a nie ustalono wartości chwilowej (ACGIH 2011). W OSHA zaproponowano wartość TWA PEL dla tlenku wapnia równą 5 mg/m<sup>3</sup> przez analogię do wodorotlenku sodu. W SCOEL (SUM/137) ustalono następujące poziomy narażenia zawodowego dla tlenku wapnia: IOELV – 1 mg/m<sup>3</sup> dla frakcji respirabilnej pyłu oraz STEL – 4 mg/m<sup>3</sup> dla frakcji respirabilnej pyłu (wartości te zamieszczono w projekcie czwartej dyrektywy). Zaproponowano utrzymanie obecnie obowiązujących wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego dla frakcji wdychalnej tlenku wapnia, tj. wartość NDS – 2 mg/m<sup>3</sup> i wartość NDSCh – 6 mg/m<sup>3</sup> oraz ustalenie dla frakcji respirabilnej wartości NDS – 1 mg/m<sup>3</sup> oraz wartości NDSCh – 4 mg/m<sup>3</sup>. Nie ma podstaw merytorycznych do ustalenia dla tlenku wapnia wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB).

### Summary

Calcium oxide (CaO, quick lime, unslaked lime) is an inorganic, white powder. Calcium oxide is used in the production of iron and steel, glass, calcium carbide, aerated concrete, for soil stabilization and thermochemical reaction with industrial waste. About half of the CaO production is used for preparing Ca(OH)<sub>2</sub>. Calcium oxide is produced by about 97 manufacturers in the EU; in Poland mainly by Lhoist.

Calcium oxide dust irritates the eyes and upper respiratory tract. The irritant effects are probably due primarily to its alkalinity, but dehydrating and thermal effects can also be contributing factors. Mixtures of CaO and water are highly alkaline; the pH value, depending of the concentration, is about 12–13. Calcium oxide reacts with water on the external surfaces of the body and is converted to calcium hydroxide, which liberates OH<sup>-</sup> ions. Ingestion of CaO causes burns of the esophagus and stomach. Particles of calcium oxide cause severe burns of the eyes.

Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. Based on studies of people occupationally exposed to dust of calcium oxide, there was no reduction in performance spirometry lung at a concentration of 1 mg/m<sup>3</sup> (range 0.4–5.8 mg/m<sup>3</sup>). Effects of CaO in concentrations of 1–5 mg/m<sup>3</sup> (the mass median aerodynamic diameter +/-SD was 6.53 +/-0.76) were studied in 12 lightly exercising men breathing through the nose. The parameters studied included nasal resistance, nasal secretion, mucociliary transport time and chemesthetic magnitude (irritation, pungency, piquancy, cooling and burning). The level of 2.5 mg/m<sup>3</sup> can be considered as the LOAEL.

The Interdepartmental Commission recommended the following occupational limit values for calcium oxide: MAC 1 mg/m<sup>3</sup> for respirable fraction and 2 mg/m<sup>3</sup> for inhalable fraction and STEL 4 mg/m<sup>3</sup> for respirable fraction and 6 mg/m<sup>3</sup> for inhalable fraction.

## CHARAKTERYSTYKA SUBSTANCJI, ZASTOSOWANIE, NARAŻENIE ZAWODOWE

### Ogólna charakterystyka substancji (SCOEL 2008; ECHA 2012)

Tlenek wapnia (CaO) to nieorganiczny związek chemiczny z grupy tlenków.

Ogólna charakterystyka tlenku wapnia:

- wzór sumaryczny CaO
- wzór strukturalny Ca = O
- nazwa CAS calcium oxide
- nazwa IUPAC tlenek wapnia
- numer CAS 1305-78-8
- synonimy: wapno palone, wapno kalcynowane, quicklime, lime, unslaked lime
- nazwy handlowe: Agrical plus; Agrimag plus; agro apno; Akdolit; "AKTIV" Weissfeinkalk; Alucal; Asphacal; Biolime; Biocal; Bílé vápno; Branntkalk körnig; Brentkalk; Branntkalk gemahlen BKG; Baumit Feinkalk; Burnt lime; burned Quick lime; Building lime; Calce Calcium monoxide; Calce viva granulare; Cal viva; Calbux; Cal Viva; Calsical; Calfrit; Calciflu; Chaubat; Calcium oxide lime; Chaux calcique vive; Cal Chaux vive en roche; Chemical lime; Clayfix; Codecal; Carbocal; Darabos fehér mész; Dolomitický vápenatý hnojivo; Dolomag; Envical; ESTABYCAL; Fat lime; Fertical; Feinkalk; Flucal; Fluxing lime; Finelime; Granulime; Ground Burnt Lime; Innovox Bränd; Jardidol; Kusové vápno; Kovap; Lime; Limbase; Livcal; Meisterkalk; Micromlime; Microcal; Microflo; Mleté vápno; nekafin; nekasol; nekafer; Neutralac; Natur-

dep-Q; Nordkalk QL; Ongebluste kalk; Ossido di calico; Oxido Calcico; Oxychaux; Okadur LC 100; OXYFERTIL; Quicklime; poltettu kalkki; Proviacal; Proctocal; Puzocal; RY-GOL; Rheocal; Redoxcal; Rapidquell; Stahlwerkskalk; Staby cal; Sterilime; SANIBLANC; Stückkalk; Supervical; Sorbacal; Super 60; Terradur; Tradical; TOP-CRETE; Tudical; Tundish Lime; Unslaked lime; Visucal; Var nestins; Vápno mleté; Vápno vzdušné; viva Agricola; Walhalla Weißfeinkalk; Isoxyde RYGOL; Weißkalk; Weißfeinkalk CL-90 Q; wapno kawałkowe BWR; wapno nieg. kawałkowe BWR; wapno nieg. kawałkowe WR; wapno niegaszone mielone BWR; wapno niegaszone mielone NR; wapno niegaszone mielone BR; wapno niegaszone mielone WR; wapno niegaszone kawałkowe NR; White Rhino Superfine Lime; White lime CL90-Q; Vapno; Vápno pálené mleté; žgano apno; Ytong – Feinkalk; X100HR; X100TC; X200RM.

Tlenek wapnia nie ma zharmonizowanej klasyfikacji oraz oznakowania jako substancja stwarzająca zagrożenie zgodnie z tabelą 3.1. oraz 3.2. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. WE L 353 z dnia 31.12.2008, 1–1355 ze zm.).

Do Europejskiej Agencji ds. Chemikaliów 1354 podmiotów zgłosiło propozycję klasyfikacji tlenku wapnia do wykazu (C&L Inventory database). Zgłoszono 33 różne klasyfikacje tlenku wapnia. Najwięcej zgłaszających (425) zaproponowało przyjęcie następującej klasyfikacji:

- Skin Irrit. 2 H315
- Eye Dam. 1 H318
- STOT SE 3 H335.

Kolejne 216 propozycji obejmuje następująca klasyfikacja zagrożeń:

- Acute Tox. 4 H302
- Skin Corr. 1C H314
- Eye Dam. 1 H318.

Zaproponowane klasyfikacje oznaczają:

- H315 – działa drażniąco na skórę
- H318 – powoduje poważne uszkodzenie oczu
- H335 – może powodować podrażnienie dróg oddechowych
- H302 – działa szkodliwie po połknięciu
- H314 – powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

## Właściwości fizykochemiczne substancji

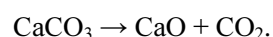
Właściwości fizykochemiczne tlenku wapnia (IUCLID 2011):

– postać i wygląd	drobnokrystaliczne, białe ciało stałe; w postaci krystalicznej ma kształt sześciątów
– masa cząsteczkowa	56,08 g/mol
– temperatura topnienia	2572 °C
– temperatura wrzenia	2850 °C
– prężność pary	0 hPa w temp. 20 °C
– gęstość	0,8 ÷ 1,2; 3,35 g/cm <sup>3</sup> w temp. 20 °C
– gęstość pyłu	900 ÷ 1250 kg/m <sup>3</sup> w temp. 20 °C
– rozpuszczalność w wodzie:	1,06 g/l w temp. 0 °C 1,33 g/l w temp. 10 °C 1,65 g/l w temp. 20 °C 77 g/l w temp. 100 °C
– pH	roztwór wodny o stężeniu tlenku wapnia 1070 mg/l – 12 ÷ 12,5

- temperatura zapłonu niepalny
- wybuchowość nie ma właściwości wybuchowych
- log P octanol/water -0,57 (oszacowany)
- reaktywność: tlenek wapnia ma właściwości higroskopijne; absorbuje ditlenek węgla z powietrza; łączy się gwałtownie z wodą, tworząc wodorotlenek wapnia, przy czym wydziela się ciepło (około 1140 kJ/kg CaO), tzw. proces gaszenia wapna. Podczas ogrzewania tlenku wapnia płomieniem palnika tlenowo-wodorowego pojawia się olśniewające białe światło. Związek reaguje z silnymi kwasami i neutralizuje je; reaguje także z: chlorem i trifluorkiem boru, fluorem, fluorowodorem. Rozpuszcza się w glicerolu.

## Otrzymywanie, zastosowanie, narażenie zawodowe (HSDB 2010)

Tlenek wapnia (CaO, wapno palone) jest otrzymywany technicznie na dużą skalę przez prażenie (tzw. kalcynowanie) kamienia wapiennego (węglanu wapnia) w temperaturze 900 ÷ 1000 °C w piecach zwanych wapiennikami, zgodnie z reakcją:



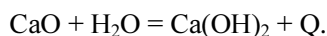
Głównymi zanieczyszczeniami wapna palonego są: krzemionka oraz tlenki magnezu i żelaza. Tlenek wapnia ma zastosowanie w: budownictwie (jako zaprawa murarska), metalurgii, przemyśle szklarskim i ceramicznym. Wchodzi w skład klinkieru cementowego – podstawowego materiału wiążącego we wszystkich rodzajach budownictwa.

Tlenek wapnia jest również używany: jako środek owadobójczy (insektycyd) i nawóz sztucz-

ny w rolnictwie (podwyższa pH gleby) oraz do otrzymywania karbidu (węglika wapnia). Na skalę laboratoryjną jest stosowany m.in. do otrzymywania amoniaku oraz jako środek odwadniający.

Wapno palone występuje w postaci kawałkowej o różnych zakresach ziarnowych lub zmielonej do wymaganej wielkości ziaren. Wapno palone jest surowcem do produkcji wapna hydratyzowanego (około połowa wyprodukowanej ilości). Wapno wcześniej rozdrobnione jest poddawane procesowi gaszenia w urządzeniach zwanych hydratorami oraz procesowi separacji w celu uzyskania właściwej granulacji.

Reakcja hydratacji tlenku wapnia jest reakcją egzotermiczną, która przebiega następująco:



Wapno hydratyzowane odpowiada suchemu, sproszkowanemu wodorotlenkowi wapnia, podczas gdy termin wapno gaszone (*slaked lime*) odpowiada wodnej zawieszynie wodorotlenku wapnia, znanej jako mleko wapienne.

Tlenek wapnia jest substancją wielkotonażową. W UE jest produkowany przez 97 producentów (ESIS 2011). W Polsce znanym producentem są

Zakłady Wapiennicze Lhoist S.A. składające się z trzech jednostek produkcyjnych zlokalizowanych w: Tarnowie Opolskim, Góraźdżach oraz Wojcieszowie, dysponujące tzw. normalnymi piecami szybowymi oraz piecami Maerz'a, które są obecnie najnowocześniejszymi urządzeniami do wypału wapna stosowanymi w przemyśle wapienniczym.

Według danych GUS produkcja sprzedana łącznie cementu, wapna i gipsu w pierwszych trzech kwartałach 2010 r. wyniosła 4468,5 mln PLN. Zakłady tego sektora zatrudniały przeciętnie w tym okresie 24 tys. pracowników (Sektor Wyrobów 2007-2013). Zużycie nawozów wapienowych w latach 2007-2008 wynosiło 38,5 kg/ha.

Liczba zatrudnionych na stanowiskach pracy, gdzie występowały pyły tlenku wapnia o stężeniach powyżej wartości NDS – 2 mg/m<sup>3</sup> wynosiła w 2007 r. 85 osób, w tym: 18 osób pracowało przy produkcji artykułów spożywczych, 14 osób przy produkcji wyrobów z surowców niemetalicznych pozostałych, a 53 osoby pracowały przy produkcji metali.

Zestawienie informacji dotyczącej narażenia pracowników na tlenek wapnia w 2010 i 2011 r. przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.**

**Pracownicy zatrudnieni w narażeniu na tlenek wapnia w 2010 i 2011 r.**

Polska Klasyfikacja Działalności	Liczba pracowników zatrudnionych w 2010 r. w warunkach:			Liczba pracowników zatrudnionych w 2011 r. w warunkach:		
	> 0,1 NDS – 0,5 NDS, 0,2 ÷ 1 mg/m <sup>3</sup>	> 0,5 NDS – NDS, 1 ÷ 2 mg/m <sup>3</sup>	> NDS, 2 mg/m <sup>3</sup>	> 0,1 NDS – 0,5 NDS, 0,2 ÷ 1 mg/m <sup>3</sup>	> 0,5 NDS – NDS, 1 ÷ 2 mg/m <sup>3</sup>	> ND33S, 2 mg/m <sup>3</sup>
10. produkcja artykułów spożywczych; 15. produkcja skór, wyrobów ze skór wyprawionych; 20. produkcja chemikaliów i wyrobów chemicznych; 23. produkcja wyrobów z pozostałych mineralnych surowców niemetalicznych; 24. produkcja metali; 25. produkcja metalowych wyrobów gotowych; 27. produkcja urządzeń elektrycznych; 35. wytwarzanie i zaopatrywanie w: energię elektryczną, gaz, parę wodną i powietrze do układów klimatyzacyjnych;	355	27	47	211	40	

cd. tab. 1.

Polska Klasyfikacja Działalności	Liczba pracowników zatrudnionych w 2010 r. w warunkach:			Liczba pracowników zatrudnionych w 2011 r. w warunkach:		
	> 0,1 NDS – 0,5 NDS, 0,2 ÷ 1 mg/m <sup>3</sup>	> 0,5 NDS – NDS, 1 ÷ 2 mg/m <sup>3</sup>	> NDS, 2 mg/m <sup>3</sup>	> 0,1 NDS – 0,5 NDS, 0,2 ÷ 1 mg/m <sup>3</sup>	> 0,5 NDS – NDS, 1 ÷ 2 mg/m <sup>3</sup>	> ND33S, 2 mg/m <sup>3</sup>
38. działalność związana ze zbieraniem, przetwarzaniem i unieszkodliwianiem odpadów, odzysk surowców; 85. edukacja						

Liczba zatrudnionych na stanowiskach pracy, gdzie występowały pyły cementu portlandzkiego i hutniczego zawierające tlenek wapnia o stężeniach powyżej wartości NDS, tj. 6 mg/m<sup>3</sup> dla pyłu całkowitego i 2 mg/m<sup>3</sup> dla pyłu respirabilnego, wynosiła w 2010 r. odpowiednio:

- dla pyłu całkowitego 85 osób, w tym: 36 osób przy produkcji chemikaliów i wyrobów chemicznych, 49 osób przy produkcji wyrobów z pozostałych mineralnych surowców niemetalicznych

- dla pyłu respirabilnego 49 osób, w tym: 27 osób przy produkcji chemikaliów i wyrobów chemicznych, 22 osoby przy produkcji wyrobów z pozostałych mineralnych surowców niemetalicznych.

Do Rejestru Chorób Zawodowych wywołanych wybranymi czynnikami w latach 2001-2010, prowadzonego przez Instytut Medycyny Pracy w Łodzi (IMP 2011) zgłoszono 2 przypadki chorób skóry związanych z narażeniem na wapń i jego związki, w górnictwie i zakładach wydobywania oraz w zakładach przetwórstwa przemysłowego.

Zgodnie z informacją uzyskaną w Krajowym Centrum Informacji Toksykologicznej IMP od 1998 r. nie zgłoszono w Łodzi lub województwie przypadków ostrych zatruc tlenkiem wapnia w postaci własnej lub w preparacie.

W piśmiennictwie podano, że w USA średnia liczba dni zwolnienia lekarskiego (tzw. DAFW, *days away from work*) spowodowana zapaleniem skóry na skutek narażenia na tlenek węgla i wapno hydratyzowane wynosiła 9, a maksymalna – 20 DAFW w 1993 r., w porównaniu do średniej liczby DAFW na skutek narażenia zawodowego na różne chemikalia, która wynosi 2 ÷ 4 (Burnett 1998).

W badaniu norweskim, przeprowadzonym na grupie 276 pracowników z oparzeniami che-

micznymi oczu, hospitalizowanych w klinice oftalmologii, u 8% badanych zdiagnozowano oparzenia spowodowane narażeniem na cement (Midelfart i in. 2004). W Finlandii podobne zmiany obserwowano u 12%, spośród 172 badanych. W fińskim badaniu 3% pacjentów było narażonych na wapno hydratyzowane (Saari i in. 1984). Badania australijskie przeprowadzone w latach 1987-1998 wykazały u 36, spośród 121 osób badanych, oparzenia oczu na skutek narażenia na wapno lub cement (Brodovsky i in. 2000).

W siedmiu fabrykach przetwarzających buraki cukrowe w USA stężenie tlenku wapnia na stanowisku operatora wypalania wapna wynosiło 12,9±/-15,9 mg/m<sup>3</sup> oraz na stanowisku operatora urządzeń chłodzących średnio 4,3 mg/m<sup>3</sup> (Mann 1990). Podczas bielenia pulpy stężenie tlenku wapnia oznaczono na poziomie 0,3 mg/m<sup>3</sup> (0 ÷ 1,1), (Astrakianakis i in. 1998) oraz 1,2 (0,4 ÷ 5,8) mg/m<sup>3</sup> lub 0,2 (0,1 ÷ 0,6) mg/m<sup>3</sup> (Toren i in. 1996). Stężenia cementu portlandzkiego zmierzone w cementowniach wynosiły:

- USA: frakcja wdychalna: 2,9 (0,01 ÷ 79) mg/m<sup>3</sup>, frakcja respirabilna: 0,57 (0,01 ÷ 46) mg/m<sup>3</sup> (Abrons i in. 1988)

- Norwegia: frakcja wdychalna: 7,4 (0,4 ÷ 54) mg/m<sup>3</sup>, frakcja respirabilna: 0,91 (0,0 ÷ 2,3) mg/m<sup>3</sup> (Fell i in. 2003)

- Tajwan: frakcja wdychalna: 3,6 (1,3 ÷ 8,1) mg/m<sup>3</sup> (Yang i in. 1996)

- Malezja: frakcja wdychalna: 0,27 ÷ 5,7 mg/m<sup>3</sup> (Noor i in. 2000)

- Arabia Saudyjska: frakcja wdychalna: 2,1 ÷ 25,8 mg/m<sup>3</sup> (Ali i in. 1998)

- Tanzania: frakcja wdychalna: 0,1 ÷ 229 mg/m<sup>3</sup> (Mwaiselage i in. 2005).

Tlenek wapnia jest stosowany jako dodatek do żywności. W National Research Council (NRC) oszacowano możliwe średnie dzienne

pobranie tlenu wapnia w następujących grupach wiekowych:

– 0 ÷ 5 mies.: 1 mg/kg

– 6 ÷ 11 mies.: 5 mg/kg

– 12 ÷ 23 mies.: 4 mg/kg

– 2 ÷ 65+ lat: 1 mg/kg.

## DZIAŁANIE TOKSYCZNE NA LUDZI

### Obserwacje kliniczne. Toksyčność ostra

W piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat ostrego zatrucia ludzi po spożyciu tlenu wapnia (CaO) w postaci stałej. Zawiesiny tlenu wapnia w wodzie są silnie zasadowe, wartość pH w zależności od stężenia wynosi około 12 ÷ 13. Spożycie mocnych zasad powoduje, że względu na ich działanie żrące, oparzenia przełyku. W przypadku spożycia bardzo dużych ilości alkaliów obserwowano także skutki działania żrącego na śluzówkę żołądka.

Skutki działania tlenu wapnia w wyniku kontaktu ze skórą ograniczają się do zewnętrznych powierzchni ciała. W piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat działania układowego substancji. Pyły tlenu wapnia działają drażniąco na oczy i górne drogi oddechowe. Uważa się, że narażenie inhalacyjne na umiarkowane (nie podano jakie) stężenie pyłu tlenu wapnia nie spowoduje podrażnień żołądka – oczekuje się, że powstający w reakcji z wodą wodorotlenek wapnia zostanie zobojętniony przez soki żołądkowe: dziennie wytwarzane jest 1 ÷ 2 l HCl o stężeniu około 0,15 mol/l (*Geibel, Wagner* 2006).

Skutki działania drażniącego pyłów tlenu wapnia na oczy i górne drogi oddechowe badano u 12 zdrowych mężczyzn ochotników (w wieku 18 ÷ 35 lat) przy lekkim obciążeniu pracą (60 W). Ochotnicy oddychali przez nos, a czas narażenia na pył tlenu wapnia (zawartość CaO 98% wg Aldrich) o stężeniach: 0; 1; 2 lub 5 mg/m<sup>3</sup> wynosił 20 min. Pył tlenu wapnia o średnicy aerodynamicznej (medianie) masowego rozkładu rozmiarów cząstek (MMAD, *mass median aerodynamic diameter*) 6,53 μm +/-0,76 μm (GSD = 2,6±0 μm), czyli w obszarze frakcji respirabilnej pyłu, był emitowany z generatora pyłu (*Cain* 2004). Z badań wykluczono osoby, które zgłaszały przypadki występowania u nich: przewlekłych zapaleń górnych dróg oddechowych, chorób układu sercowo-

-naczyniowego, wątroby, nerek, oczu czy przyjmujących leki, a także te, u których badania spirometryczne wykazały obniżenie parametrów spirometrycznych, tj. FEV<sub>1</sub> (natężona objętość wydechowa pierwszosekundowa) < 80% wartości normatywnej oraz całkowity opór w nosie > 5 cm/l/s. Wykluczono również osoby, u których we krwi liczba eozynofili, neutrofilów i bazofili przekraczała 3+. Badano następujące parametry:

- opór przepływu powietrza w nosie metodą rynomanometryczną
- wzmożenie wydzielania z błony śluzowej nosa
- czas transportu śluzowo-rzęskowego
- wentylację minutową, tętno, saturację
- wielkości chemestetyczne<sup>2</sup> (*chemesthetic*) w nosie, oku i gardle, jak np.: podrażnienie, odczuwanie zapachu, odczuwanie smaku, odczuwanie zimna i pieczenia.

W celu ilościowej oceny intensywności odczuwania drażnienia nosa i oczu na skutek narażenia na tlenek wapnia użyto jako wzorca ditlenku węgla. Każda osoba stanowiła grupę własną kontrolną. Ochotnicy najsilniej odczuwali (w skali VAS) zmiany w obrębie nosa, mniejsze w gardle i najmniejsze w obrębie oczu. Wyznaczono zależność między intensywnością drażnienia nosa i oczu w skali VAS (Y) a stężeniem procentowym wg równań (*Cain* 2004):

$$Y_{\text{nos}} = 0,065[\text{CO}_2]^2, r = 0,99$$
$$Y_{\text{oczy}} = 0,023[\text{CO}_2]^{2,2}, r = 0,99.$$

Interpretacja uzyskanych rezultatów odczuwania podrażnienia na tlenek wapnia była wyrażana jako procent ditlenku węgla (CO<sub>2</sub>). Narażenie ochotników na tlenek wapnia o stężeniu 0 mg/m<sup>3</sup> odpowiadało skutkom od-

<sup>2</sup> Chemesteza jest definiowana jako chemiczna wrażliwość skóry i błon śluzowych, gdy receptory związane z zakończeniami nerwowymi są podrażniane przez substancje chemiczne.

czuwanym w nosie i w gardle podczas narażenia na ditlenek węgla o stężeniu 7%.

W eksperymencie nie wyznaczono wartości NOAEC lub LOAEC. Narażenie na tlenek wapnia o stężeniach 1 lub 2 mg/m<sup>3</sup> powodowało jednakowy wzrost odczuwania podrażnienia w czasie trwania narażenia, tj. 20 min. Uczucie podrażnienia wzrastało przez cały czas trwania narażenia. Krzywa zależności dawka-skutek powoli spłaszczyła się, jednak nie obserwowano maksimum funkcji zależności stężenia od czasu narażenia. Odczuwanie podrażnienia nie zależało od stężenia tlenu wapnia w badanym zakresie. Pod koniec narażenia obserwowano odczuwanie skutków działania drażniącego związku w nosie równoważne narażeniu na ditlenek węgla o stężeniu 15%. Natomiast po narażeniu na tlenek wapnia o stężeniu 5 mg/m<sup>3</sup> obserwowano odczuwanie skutków działania drażniącego w nosie równoważne narażeniu na ditlenek węgla o stężeniu 20%. Wartość ta była statystycznie znamienne. Nie obserwowano istotnych skutków polegających na wzmożonym wydzielaniu błony śluzowej nosa oraz klirensie śluzowo-rzęskowym w teście sacharynowym.

Nieznaczna zmianę w oporze przepływu powietrza w nosie po narażeniu na związek o badanych stężeniach uzasadniono wysiłkiem fizycznym. Zmiana ta odpowiadała podrażnieniu błony śluzowej nosa na skutek narażenia na ditlenek węgla o stężeniu 10%.

Autorzy pracy konkludują, że ocena parametrów psychofizjologicznych wykazała, że tlenek wapnia może wywoływać odczuwanie podrażnienia w zakresie stężeń 2 ÷ 5 mg/m<sup>3</sup> (Cain i in. 2004). Na podstawie opisanego eksperymentu oceniono, że skutki działania tlenu wapnia o stężeniach 1 lub 2 mg/m<sup>3</sup> nie były zależne od wielkości stężenia, dlatego można tlenek wapnia o stężeniu 1 mg/m<sup>3</sup> uznać za niewywołujący istotnych, szkodliwych skutków dla zdrowia. Stężenie 1 mg/m<sup>3</sup> tlenu wapnia uznano za od-

powiednie do zabezpieczenia pracownika przed szkodliwym odczuwaniem działania drażniącego pyłu respirabilnego.

W kolejnym badaniu z 2008 r. (Cain i in. 2008) narażano 12 ochotników (6 mężczyzn i 6 kobiet w wieku 18 ÷ 35 lat) na pył respirabilny tlenu wapnia (o parametrach jak we wcześniejszym eksperymencie Cain'a) o stężeniu 2,5 mg/m<sup>3</sup>. Wydłużono czas trwania narażenia na tlenek wapnia do 45 min. U badanych obserwowano wzrost oporu powietrza w nosie. Skutki podrażnienia były najbardziej odczuwane w nosie, mniej w gardle i najmniej w obrębie oka. Najsilniej skutki działania drażniącego odczuwano po 30 min narażenia, po czym u ochotników następowała adaptacja do działania drażniącego związku. Najsilniejszemu odczuwaniu skutków działania drażniącego w nosie odpowiadało narażenie na ditlenek węgla o stężeniu 17%. Rozcieńczenie pyłu tlenu wapnia siarczanem wapnia w stosunku 1: 9 wykazało, że skutki działania drażniącego takiej mieszaniny są spowodowane całkowicie działaniem tlenu wapnia. Autorzy, na podstawie wyników tego eksperymentu, zaproponowali przyjęcie wartości OEL dla pyłu respirabilnego tlenu wapnia na poziomie 1 mg/m<sup>3</sup>, a za skutek krytyczny działania tlenu wapnia uznali odczuwanie podrażnienia w nosie.

Grant (1986) podaje, że cząstki pyłu tlenu wapnia w przypadku kontaktu z oczami mogą powodować ostre podrażnienia lub oparzenia. W piśmiennictwie znaleziono opisy znacznej liczby uszkodzeń oczu spowodowanych przez tlenek i wodorotlenek wapnia oraz cement zawierający tlenek wapnia. Opisy wypadków zwykle nie dały jednoznacznej odpowiedzi na pytanie: narażeniu, na którą substancję: tlenek wapnia, wodorotlenek wapnia czy cement, przypisuje się obserwowane skutki w oku, dlatego w tabeli 2. przedstawiono łącznie dostępne opisy przypadków.

**Tabela 2.**

**Opis przypadków uszkodzenia oczu przez tlenek (CaO) lub wodorotlenek wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>) oraz cement w sytuacjach awaryjnych (wypadki)**

Osoby narażone	Proces	Narażenie	Skutki	Piśmiennictwo
Mężczyzna (20 lat)	–	pryśnięcie cementu do oka	zmętnienie rogówki, niedokrwienie rogówki, obrzęk zębca; przezierność rogówki i ostrość widzenia wróciła do normy po zastosowaniu leczenia	Lim i in. 2006



cd. tab. 2.

Osoby narażone	Proces	Narażenie	Skutki	Piśmiennictwo
Mężczyzna (33 lat)	wylanie cementu ze zbiornika na ciężarówce	prysnięcie cementu na twarz	nieprzejrzystość rogówek obuoczną i zapalenie skóry; rozwinęło się obu stronnie zrośnięcie się powieki z gałką oczną	<i>Bodunde, Onadipe 2005</i>
Mężczyzna (-)	prace z mokrym cementem – mieszanie	kontakt z mokrym cementem podczas wypadku	oparzenia gałki ocznej; zapalenie rogówki, rozwój zaćmy, jaskry; dwuletni okres regeneracji nabłonka rogówki; niezbędne przeprowadzenie laserowej keratektomii	<i>Kottek i in. 1996</i>
Mężczyźni (n = 17) Kobiety (n = 4)	rozerwanie worków z Ca(OH) <sub>2</sub>	prysnięcie do oka	oparzenia oczu IV stopnia u 92% badanych na skutek zbyt późnej irygacji	<i>Agarwal i in. 2006</i>
Mężczyźni (n = 18) Wiek 29 ÷ 66 l	obsługa pieca do wypalania; produkcja CaO i Ca(OH) <sub>2</sub>	prysnięcie do oka i przyleganie cząstek pyłu CaO i Ca(OH) <sub>2</sub> do oka (wielkość ≈ 0,5 mm)	zmętnienie rogówki	<i>Miller 1966</i>
Mężczyzna (-)	produkcja cementu (tlenek wapnia, tlenek krzemu, tlenek glinu, tlenek magnezu w egzotermicznej reakcji z wodą)	rozprysk gorącej masy	termiczne uszkodzenia i zmętnienie w obu rogówkach	<i>Newsom i in. 1996</i>

Skutkiem działania mocnych zasad na skórę może być powstawanie w miejscu kontaktu: zaczerwienienia, pęcherzy lub owrzodzeń (*Spoa, Elsner 2001; Winder, Carmody 2002*). Roztwory tlenku wapnia i wodorotlenku wapnia mogą usuwać tłuszcze ze skóry, co powoduje jej wysuszenie, odtłuszczenie i kontaktowe zapalenie skóry na skutek drażnienia (*Winder, Carmody 2002*).

Przedstawiono przypadki zmian zapalnych skóry na skutek przypadkowego narażenia na cement, w którego skład wchodzi tlenek wapnia. Zmiany powstające na skórze na skutek hydrolizy nie były jednak wynikiem wyłącznie narażenia na tlenek wapnia lub wodorotlenek wapnia, ponieważ w skład cementu wchodzi także substancje o znanym działaniu uczulającym, jak: związki chromu(VI), kobaltu i niklu. Zapalenie skóry wywołane kontaktem z czynnikami drażniącymi zawartymi w cemencie i stanowiącymi

najczęstszą przyczynę dermatoz zawodowych dotyczyło: rąk, twarzy, szyi i strony grzbietowej stóp. Cement wilgotny może powodować również oparzenia chemiczne w wyniku powstawania wodorotlenku wapnia na skutek reakcji tlenku wapnia z wodą. Zmiany skórne o charakterze oparzeń powstałe wskutek działania wilgotnego cementu są na ogół słabo nasilone, dotyczą skóry rąk i mogą przypominać wyprysk. Niekiedy jednak oparzenia powstają np. po dostaniu się cementu do obuwiu roboczego i wówczas objawy kliniczne są bardziej nasilone. Oparzenia są zwykle II stopnia, ale już kontakt skóry z wilgotnym cementem przez 2 h może stać się przyczyną oparzeń III stopnia (*Maciejewska, Bieli-chowska-Cybula 1990*).

W tabeli 3. przedstawiono skutki kontaktu tlenku wapnia i wodorotlenku wapnia lub cementu ze skórą.

Tabela 3.

Skutki narażenia na tlenek wapnia (CaO) i wodorotlenek wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>) lub cement w wyniku kontaktu ze skórą

Osoby narażone (lata życia)	Proces	Narażenie	Skutki	Piśmiennictwo
Kobieta (42)	nawożenie kwaśnej gleby wapnem	przebite gumowych butów	oparzenia i czarnobrzazowe strupy na odkrytej powierzchni skóry powyżej buta	<i>Farkas</i> 1981
Dwaj chłopcy (12 i 16)	gra w piłkę nożną na boisku nawożonym CaO	upadki na nawożoną ziemię	nadżerki i zapalenie skóry	<i>Gelmetti, Cocca</i> 1992
Mężczyzna (47)	prace z mokrym cementem	kontakt z mokrym cementem przez 4 h	oparzenia skóry (10-dniowa hospitalizacja); 6-miesięczny okres zdrowienia	<i>Sherman, Larkin</i> 2005
Mężczyzna (25)	prace z mokrym cementem	klęczenie w mokrym cemencie przez 3 h w zapoconym ubraniu	zmiany martwicze na skórze obu podudzi	<i>Rados i in.</i> 2005
Dwaj mężczyźni (43 i 44)	obsługa pieca do wypalania cementu	wybuch gorącego pyłu	u jednego z mężczyzn oparzenia 41% powierzchni ciała u drugiego 8%	<i>Morley i in.</i> 1996
Mężczyzna (51)	układanie ścieżki z płyt cementowych; ziemia była nawożona 12 dni przed narażeniem	kontakt z kamieniem podczas przenoszenia; pH wodnego eluatu z kamienia wynosiło 12,6	oparzenia górnej części ud, dolnej części brzucha, genitaliów; okres zdrowienia 6 tygodni	<i>Tinholdt i in.</i> 2005
Dwaj mężczyźni (obaj 45)	rozładunek kamienia betonowego w czasie 1 h, z ciężarówki w deszczowy dzień	kontakt kamienia z wilgotną koszulą w okolicy żołądka; pH wodnego eluatu z kamienia wynosiło 11,2	wrzodziejące zapalenie skóry	<i>Stoermer, Wolz</i> 1983

Tlenek wapnia nie wykazywał działania uczulającego w w wynikach testów otwartych u ludzi (Pechiney Electrometallurgie Paris L Defense, ICI Chemicals & Polymers Limited Runcom, RWK Kalk Aktiengesellschaft Wuppertal – Dornap, BVK Koeln, Kalkwerk Rygol Painten) [cyt. za IUCLID 2011].

### Narażenie zawodowe

W badaniach ICI Chemicals & Polymers u osób mających kontakt z tlenkiem wapnia (CaO), zatrudnionych przez 40 lat przy jego produkcji lub dalszym wykorzystaniu do wytwarzania produktów wapiennych, stwierdzono wyłącznie przypadki podrażnienia oczu. Nie opisano innych skutków związanych z narażeniem na tlenek wapnia (IUCLID 2011).

U ludzi narażonych zawodowo na pył tlenku wapnia o stężeniu 25 mg/m<sup>3</sup> obserwowano silne podrażnienie błony śluzowej nosa, natomiast o stężeniu 9 ÷ 10 mg/m<sup>3</sup> nie obserwowano widocznych skutków podrażnienia, chociaż więk-

szość narażonych pracowników uskarżała się na uczucie podrażnienia skóry i oczu (ACGIH 2002).

Przeprowadzono badania pracowników (n = 315) w 23 zakładach produkujących tlenek wapnia i wodorotlenek wapnia z wapienia. Grupa badana składała się głównie z białych mężczyzn. Średni okres zatrudnienia wynosił 12 lat: 32% badanych osób było narażonych na tlenek wapnia, 12% na wodorotlenek wapnia, 16% łącznie na tlenek wapnia i wodorotlenek wapnia, a 40% na żadną z tych substancji. Metoda była oparta na badaniach ankietowych i spirometrycznych. W grupie osób narażonych na wodorotlenek wapnia częściej zgłaszano: przewlekły kaszel (*RR*, *risk ratio* = 1,5), odkrztuszanie flegmy (*RR* = 1,3), zapalenie oskrzeli (*RR* = 1,4), świsty w klatce piersiowej (*RR* = 2,2), uczucie ucisku w klatce piersiowej (*RR* = 1,7) oraz duszność (*RR* = 2,2) w porównaniu z grupą nienarażoną. U pracowników narażonych na tlenek wapnia nie obserwowano tego typu dolegliwości. W grupie narażonej wyłącznie na wodorotlenek wapnia więcej osób uskarżało się na

występowanie podrażnienia: oczu ( $RR = 1,9$ ), nosa ( $RR = 4,7$ ), gardła ( $RR = 3,0$ ) oraz ostrego kaszlu ( $RR = 3,1$ ) w porównaniu z grupą nienarażoną na żadną z substancji. U narażonych na tlenek wapnia mniejsza liczba osób uskarżała się na występowanie podrażnienia niż w grupie narażonej na wodorotlenek wapnia. Tylko w przypadku podrażnienia nosa i gardła ryzyko było nieznacznie podwyższone. Stwierdzono, że nie jest możliwa ocena względnych potencjałów skutków działania drażniącego z powodu braku wielkości stężeń tlenku i wodorotlenku wapnia w powietrzu środowiska pracy (Wegman i in. 1992). Jednocześnie podkreślono, że nie ma uzasadnienia biologicznego, aby tlenek wapnia był mniej drażniący niż wodorotlenek wapnia, ponieważ w przeliczeniu na jednostkę masy tworzy on więcej jonów  $\text{OH}^-$  podczas hydrolizy, a reakcja ta jest silnie egzotermiczna (Wegman i in. 1992).

Ocena narażenia 12 pracowników na tlenek wapnia używany jako środek poślizgowy została przeprowadzona w zakładach produkujących stal w Colorado (USA). Podczas przeprowadzonego badania ankietowego wszyscy badani uskarżali się na występowanie uczucia podrażnienia nosa oraz gardła. Stężenie pyłu całkowitego tlenku wapnia w strefie oddychania wynosiło  $0,8 \div 5,8 \text{ mg/m}^3$ , natomiast w pomiarach stacjonarnych  $0,9 \text{ mg/m}^3$ . Stężenie pyłu respirabilnego wynosiło odpowiednio  $0,7 \div 2,4$  oraz  $0,4 \text{ mg/m}^3$ . Czas pobierania prób wynosił  $7 \div 7,4 \text{ h}$ . Nie podano dodatkowych szczegółów związanych z oceną narażenia (Gunther, Schulenberg 1981).

U 75 pracowników zatrudnionych w dwóch fabrykach produkujących tlenek wapnia z węgla wapnia w Belgii oceniano skutki kliniczne narażenia na tlenek wapnia na podstawie wyników badań: RTG klatki piersiowej, EKG i parametrów spirometrycznych. U osób narażonych na pył tlenku wapnia (średnia wieku  $46 \pm 8$ ) przewlekłe zapalenie oskrzeli występowało u 6/13 (46%), a u osób nigdy nienarażonych na pyły tlenku wapnia lub krzemionki (średnia wieku  $39 \pm 11$ ) u 3/20 (15%). We wszystkich badanych grupach parametry spirometryczne płuc ( $VC$  – pojemność życiowa,  $FEV_1$  – natężona objętość wydechu pierwszosekundowa,  $RV$  – objętość zalegająca i zdolność dyfuzyjna  $DL_{CO}$ ) były w normie, z wyjątkiem osób palących tytoń, u których badane parametry były

obniżone. U narażonych na pyły tlenku wapnia parametry wynosiły:  $VC - 96,4 \pm 15,5$ ;  $FEV_1 - 94,15 \pm 23,2$ ;  $RV - 128,8 \pm 31,6$ ;  $DL_{CO} - 95,2 \pm 15,2$ . Nie opisano dobrze poziomów narażenia, ale podano, że maksymalne stężenia pyłu wynosiły sporadycznie nawet około  $620 \text{ mg/m}^3$ . Średnica cząstek pyłu wynosiła  $1 \div 5 \mu\text{m}$  (średnio  $3 \mu\text{m}$ ). Wszystkie próbki zawierały krystaliczną krzemionkę ( $0,03 \div 1\%$ , średnio:  $0,077\%$ ), (Lahaye i in. 1987).

Przeprowadzono badania 15 osób zatrudnionych w celulozowni przy wypalaniu wapnia w Finlandii (Torén i in. 1996). Grupę kontrolną (15 osób) stanowili pracownicy działu transportu i biura w tym zakładzie. Średnie stężenie tlenku wapnia mierzone jako pył całkowity wynosiło  $1,2 \text{ mg/m}^3$  ( $0,4 \div 5,8 \text{ mg/m}^3$ ) w temperaturze  $42^\circ\text{C}$ . W badanych grupach nie obserwowano statystycznie znamiennej różnicy w objawach ujętych w badaniu ankietowym, związanych z odczuwaniem drażnienia oraz takich skutków, jak: krwawienie z nosa, stwardnienie i rogowacenia naskórka, zatkanie nosa, wydzielina z nosa. Nie obserwowano istotnych różnic w badaniach klinicznych nosa i gardła oraz w wielkościach: parametrów spirometrycznych:  $FEV_1$  – natężona objętość wydechu pierwszosekundowa (*forced expiratory volume in one second*),  $FVC$  – natężona pojemność życiowa (*forced vital capacity*),  $FEV_1/FVC$  (%) – wskaźnik Tiffeneau, a także parametrów rymometrycznych:  $PEF$  – szczytowy przepływ wydechu (*peak expiratory flow*) oraz markerów stanu zapalnego: eozynofilowe białko kationowe (ECP), mieloperoksydaza, obecność ziarnistości w granulocytach obojętno-chłonnych, kwas hialuronowy w popłuczynach z nosa. Stwierdzono natomiast, że klirens śluzoworzęskowy wyznaczony w teście sacharynowym był znamiennej wydłużony (średnia  $13,4 \text{ min}$ , zakres  $6 \div 26 \text{ min}$ ) w grupie narażonej w porównaniu do grupy kontrolnej (średnia  $10 \text{ min}$ , zakres  $4 \div 20 \text{ min}$ ). Po przebudowaniu pieca do wypalania średnie stężenie pyłu całkowitego zostało zredukowane do  $0,2 \text{ mg/m}^3$  ( $0,1 \div 0,6 \text{ mg/m}^3$ ), a temperatura do  $28^\circ\text{C}$ . Czas przejścia sacharyny przez nos u narażonych wynosił średnio  $8,6 \text{ min}$  ( $1,4 \div 15 \text{ min}$ ) i nie różnił się istotnie od grupy kontrolnej, tj.  $10,2 \text{ min}$  ( $5,5 \div 20 \text{ min}$ ).

Rozenbaum (1991) opisał 27 przypadków oparzenia oczu na skutek narażenia na pyły

tlenku wapnia w celulozowni: 25/27 – nadżerki rogówki, 16/27 – nadżerki spojówki, 27/27 – przekrwienie i obrzęk spojówek oraz 2/27 – światłowstręt, zaburzenia widzenia. Nie podano jednak wielkości stężeń tlenku wapnia w powietrzu.

Morley i in. (1996) opisał przypadki oparzeń 41 oraz 8% powierzchni ciała u dwóch operatorów pieca do wypalania cementu podczas wyrzutu pyłu. U pracowników obsługujących piec do wypalania podczas produkcji tlenku i wodorotlenku wapnia prysnięcie do oka, a następnie przyłgnięcie cząstek pyłu tlenku wapnia i wodorotlenku wapnia do oka (wielkość  $\approx 0,5$  mm) na skutek kontaktu z wilgocią spowodowało opa-

rzenia oczu przejawiające się zmętnieniem rogówki (Miller 1966).

### **Toksyczność przewlekła**

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych o wynikach badań toksyczności przewlekłej dotyczących narażenia ludzi na tlenek wapnia (CaO).

### **Badania epidemiologiczne**

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych o badaniach epidemiologicznych związanych z narażeniem na tlenek wapnia (CaO).

## **DZIAŁANIE TOKSYCZNE NA ZWIERZĘTA**

### **Toksyczność ostra**

Mediana dawki śmiertelnej tlenku wapnia (CaO) po podaniu dożołądkowym wynosi  $500 \div 2000$  mg/kg m.c. dla szczurów (IUCLID 2011).

Nie wykazano działania drażniącego tlenku wapnia (91%) na skórę królików w badaniach przeprowadzonych zgodnie z OECD Guideline 404 „Acute dermal irritation/corrosion” (1994), wykonanych w czterech laboratoriach: Minermix SRL Fasano, Brindisi oraz ICI Chemicals & Polymers Limited Runcorn, Cheshire (91% CaO), RWK Kalk Aktiengesellschaft Wu-

ppertal – Dornap, BVK Koeln (91% CaO), Kalkwerk Rygol Painten (IUCLID 2011).

Tlenek wapnia powodował silne podrażnienie oczu u badanych zwierząt. Skutki tego działania nie zawsze były odwracalne (Pechiney... IUCLID 2011).

### **Toksyczność po podaniu wielokrotnym. Toksyczność podprzewlekła**

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych o wynikach badań toksyczności przewlekłej dotyczących narażenia zwierząt na tlenek wapnia (CaO).

## **ODLEGŁE SKUTKI DZIAŁANIA TOKSYCZNEGO**

### **Działanie mutagenne i genotoksyczne**

Nie wykazano działania mutagennego tlenku wapnia (CaO) w badaniach w warunkach in

vitro w teście mutacji powrotnych u *Salmonella* Typhimurium i mitotycznej rekombinacji u *Saccharomyces cerevisiae* (tab. 4.).

Tabela 4.

## Działanie mutagenne tlenku wapnia (CaO) w warunkach in vitro

Badany organizm	Test	Substancja (stężenie), %	Wynik	Piśmiennictwo
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	mitotycznej rekombinacji	0,00125	– (z aktywacją metaboliczną i bez aktywacji metabolicznej)	Minermix Fasano, Brindisi; ICI Chemicals&Polymers Limited Runcorn, Chech-sire
<i>Salmonella Typhimurium</i>	mutacji powrotnych	0,00125	– (z aktywacją metaboliczną i bez aktywacji metabolicznej)	ICI Chemicals&Polymers Limited Runcorn, Chech-sire; RWK Kalk

## Działanie rakotwórcze

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat działania rakotwórczego tlenku wapnia (CaO).

## Działanie embriotoksyczne, teratogenne oraz wpływ na rozrodczość

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat: działania embriotoksycznego, teratogennego oraz wpływu na rozrodczość tlenku wapnia (CaO).

## TOKSYKOKINETYKA

Wchłanianie i rozmieszczenie.  
Metabolizm i wydalanie

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat wchłaniania tlenku wapnia (CaO) drogą inhalacyjną i przez skórę.

Wapń wchodzi w skład kości oraz niektórych rodzajów ścian komórkowych. Całkowita zawartość wapnia w organizmie człowieka wynosi  $1,4 \div 1,66\%$  masy ciała, z czego 99% występuje w postaci związanej w kościach, natomiast pozostała część występuje w postaci zjonizowanej w płynie śródkomórkowym oraz wewnątrznaczyniowym.

Poziom wapnia w surowicy krwi zależy od: ilości wapnia w pożywieniu, stopnia wchłaniania wapnia w przewodzie pokarmowym oraz stopnia wydalania wapnia z moczem. Zalecane dzienne spożycie wapnia wynosi 1200 mg dla dorosłych od 19 do 50 lat, natomiast powyżej 50 lat – 1500 mg.

W  $1 \text{ mg/m}^3$  tlenku wapnia jest zawarte  $0,71 \text{ mg Ca/m}^3$ , dlatego narażenie na  $1 \text{ mg/m}^3$  w ciągu 8-godzinnej zmiany roboczej powoduje wchłanianie  $7,1 \text{ mg}$  wapnia dziennie, przy założeniu 100-procentowej absorpcji. Tolerowane maksymalne dzienne pobranie (*tolerable upper intake level*) wynosi  $2500 \text{ mg/dzień}$  (Flynn i in. 2003).

Szczurom szczepu Wistar (8-miesięcznym, łącznie 120 zwierząt) podawano dożylnie, jednorazowo znakowany radioizotopem  $^{45}\text{Ca}$  kation wapnia, niespecyfikowany, w dawce  $16 \mu\text{Ci}$   $^{45}\text{Ca}$  wraz z  $5 \mu\text{Ci}$   $^{85}\text{Sr}$  (grupa I). Pozostałym szczeniom podawano:

- grupa II:  $0,8 \mu\text{Ci}$   $^{85}\text{Sr}$  lub  $1,7 \mu\text{Ci}$   $^{133}\text{Ba}$
- grupa III:  $0,75 \mu\text{Ci}$   $^{226}\text{Ra}$ .

Przez kilka tygodni przed rozpoczęciem eksperymentu oraz w trakcie jego trwania szczury karmiono paszą zawierającą wapń o stężeniu 0,5% i fosfor o stężeniu 0,5%. U szczurów stężenie wapnia w osoczu wynosiło około  $100 \mu\text{g/mL}$  (średnio  $100,4 \mu\text{g/mL}$  we wszystkich grupach) 24 h po podaniu. Radioaktywność w przeliczeniu na gram w osoczu zmniejszała się wykładniczo. Dzień po iniekcji retencja trzech elementów, tj.: Ca, Ba i Sr była prawie identyczna. Po 96 h po podaniu największa retencja w kościach została zmierzona dla  $^{133}\text{Ba}$ , a następnie  $^{45}\text{Ca} > ^{226}\text{Ra} > ^{85}\text{Sr}$ . W tym czasie mierzone poziomy wapnia w kości piszczelowej były niższe niż w kości udowej –  $10 \div 35\%$ .

Średnie wydalanie wapnia z moczem w ciągu 16-dniowego okresu wynosiło: 0,044; 0,062 i  $0,058 \text{ mg/h}$  odpowiednio w grupie: I, II i III, a

z kalem: 1,42; 1,02 i 1,47 mg/h. W grupie I 0,05 mg/h (Domanski 1969).  
poziom wapnia endogenego w kale wynosił

## MECHANIZM DZIAŁANIA TOKSYCZNEGO

W przypadku tlenku wapnia (CaO) i wodorotlenku wapnia Ca(OH)<sub>2</sub> ich właściwości toksyczne wynikają głównie z ich właściwości zasadowych. Dodatkowo tlenek wapnia w wyniku reakcji z wodą tworzy wodorotlenek wap-

nia, przy czym reakcja ta jest silnie egzotermiczna – wydziela się ciepło w ilości około 1140 kJ/kg CaO, co powoduje wysuszenie tkanki i oparzenia.

## DZIAŁANIE ŁĄCZNE

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych ilościowych na temat działania łącznego

tlenku wapnia (CaO) z innymi związkami chemicznymi.

## ZALEŻNOŚĆ SKUTKU TOKSYCZNEGO OD WIELKOŚCI NARAŻENIA

W tabeli 5. podsumowano skutki działania inhalacyjnego na ludzi pyłów tlenku wapnia (CaO).

**Tabela 5.**

**Skutki wdychania pyłów tlenku wapnia (CaO) u ludzi**

Stężenie, czas trwania narażenia	Warunki narażenia	Obserwowane skutki	Piśmiennictwo
Pył respirabilny tlenku wapnia o stężeniach: 0; 1; 2 lub 5 mg/m <sup>3</sup> o średnicy aerodynamicznej (medianie) masowego rozkładu rozmiarów cząstek (MMAD0 6,53 μm±/0,76 μm (GSD = 2,6 μm ±0); ddychanie nosem, przez 20 min	12 ochotników – mężczyzn (18 ÷ 35 lat) obciążenie pracą (60 W)	narażenie na CaO o stężeniach 1 lub 2 mg/m <sup>3</sup> powodowało jednakowy wzrost odczuwania podrażnienia w czasie trwania narażenia (20 min)  uczucie podrażnienia nie osiągnęło maksimum pod koniec narażenia (choć krzywa zależności dawka-skutek powoli spłaszczyła się); pod koniec narażenia obserwowano odczuwanie skutków działania drażniącego w nosie równoważnych narażeniu na CO <sub>2</sub> o stężeniu 15%;  przy narażeniu na CaO o stężeniu 5 mg/m <sup>3</sup> skutki działania drażniącego w nosie odpowiadały stężeniu CO <sub>2</sub> wynoszącemu 20%; wartości te były statystycznie istotne; nie obserwowano istotnych zmian w wydzielaniu błony śluzowej nosa oraz klirensie śluzowo-rzęskowym w teście sacharynowym; nieznaczna zmianę w oporze w nosie w badanych stężeniach uzasadniono wysiłkiem fizycznym; zmiana ta odpowiadała podrażnieniu błony śluzowej nosa na skutek narażenia na CO <sub>2</sub> o stężeniu 10%	Cain i in. 2004

cd. tab. 5.

Stężenie, czas trwania narażenia	Warunki narażenia	Obserwowane skutki	Piśmiennictwo
<p>Pył respirabilny tlenku wapnia o stężeniu <math>2,5 \text{ mg/m}^3</math>, o średnicy aerodynamicznej (medianie) masowego rozkładu rozmiarów cząstek (MMAD) <math>6,53 \mu\text{m} \pm 0,76 \mu\text{m}</math> (GSD = <math>2,6 \mu\text{m} \pm 0</math>); oddychanie nosem przez 45 min</p>	12 ochotników (6 mężczyzn i 6 kobiet) wiek $18 \div 35$ lat	LOAEC – $2,5 \text{ mg/m}^3$ skutki podrażnienia były najbardziej odczuwane w nosie, mniej w gardle i najmniej w obrębie oka; maksymalne skutki odczuwano po 30 min narażenia, a następnie obserwowano adaptację do warunków narażenia; najsilniej odczuwane skutki działania drażniącego w nosie odpowiadało narażeniu na $\text{CO}_2$ o stężeniu 17%	Cain i in. 2008
<p>Stężenie pyłu całkowitego CaO w strefie oddychania wynosiło <math>0,8 \div 5,8 \text{ mg/m}^3</math> (w pomiarach stacjonarnych <math>0,9 \text{ mg/m}^3</math>), a stężenie pyłu respirabilnego <math>0,7 \div 2,4 \text{ mg/m}^3</math>, czas pobierania prób wynosił <math>7,0 \div 7,4</math> h</p>	zakład produkcji stali Colorado, USA 12 pracowników, CaO stosowany jako środek poślizgowy	badania ankietowe wykazały, że wszyscy badani uskarżali się na występowanie uczucia podrażnienia nosa i gardła	Gunther, Schulenberg 1981
<p>Średnie stężenie tlenku wapnia mierzone jako pył całkowity wynosiło <math>1,2 \text{ mg/m}^3</math> (<math>0,4 \div 5,8 \text{ mg/m}^3</math>) w temperaturze <math>42^\circ\text{C}</math></p>	15 osób zatrudnionych w celulozowni, w Finlandii	NOAEC – $1,2 \text{ mg/m}^3$ dla pyłu całkowitego (temp. $42^\circ\text{C}$ ) nie obserwowano znamienych różnic w objawach ujętych w badaniu ankietowym, związanych z odczuwaniem drażnienia oraz takimi skutkami, jak: krwawienie z nosa, stwardnienie i rogowacenie naskórka, zatkanie nosa, wydzielina z nosa; nie obserwowano istotnych różnic w badaniu klinicznym nosa i gardła oraz w wielkości parametrów spirometrycznych płuc: $FEV_1$ , $FVC$ , $FEV_1/FVC$ (%), rymetrycznych (szczytowy przepływ wydechowy) oraz markerach stanu zapalnego: eozynofilowe białko kationowe (ECP), mieloperoksydaza, obecność ziarnistości w granulocytach obojętnochłonnych, kwas hialuronowy w płucach z nosa. Stwierdzono, że klirens śluzowo-rzęskowy wyznaczony w teście sacharynowym był znamienne wydłużony (średnia $13,4$ min, zakres $6 \div 26$ min) w grupie narażonej w porównaniu do grupy kontrolnej (średnia $10$ min, zakres $4 \div 20$ min), a skutek ten był odwracalny	Toren i in. 1996
<p>Średnie stężenie pyłu całkowitego zmniejszono do <math>0,2 \text{ mg/m}^3</math> (<math>0,1 \div 0,6 \text{ mg/m}^3</math>), w temperaturze do <math>28^\circ\text{C}</math></p>	jw. po przebudowaniu pieca do wypalania	czas przejścia sacharyny przez nos u narażonych wynosił średnio $8,6$ min ( $1,4 \div 15$ min) i nie różnił się istotnie od grupy kontrolnej, tj. $10,2$ min ( $5,5 \div 20$ min)	
<p>Pył tlenku wapnia o stężeniu <math>25 \text{ mg/m}^3</math></p>	narażenie zawodowe	silne podrażnienie błony śluzowej nosa	Pensylwania ... (ACGIH 2002)
<p>Pył tlenku wapnia <math>9 \div 10 \text{ mg/m}^3</math></p>	narażenie zawodowe	nie stwierdzono objawów działania drażniącego; większość narażonych pracowników uskarżała się na uczucie podrażnienia skóry i oczu	

cd. tab. 5.

Stężenie, czas trwania narażenia	Warunki narażenia	Obserwowane skutki	Piśmiennictwo
Maksymalne stężenie pyłu CaO wynosiło 620 mg/m <sup>3</sup> ; wszystkie próbki zawierały krzemionkę krystaliczną (0,03 ÷ 1%)	75 pracowników, zatrudnionych w fabryce produkującej wapno, w Belgii (średnia wieku 46 +/-8)	przewlekłe zapalenie oskrzeli u 46% badanych	Lahaye i in. 1987

## NAJWYŻSZE DOPUSZCZALNE STĘŻENIE (NDS) W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

### Istniejące wartości NDS i ich podstawy

Najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS i NDSCh) tlenku wapnia (CaO) w powietrzu w Polsce zostały ustalone w 1997 r. Przyjęto, że głównym skutkiem narażenia na pyły tlenku wapnia jest działanie drażniące. U ludzi narażonych zawodowo na pyły tlenku wapnia obserwowano skutki działania drażniącego związku na: skórę, oczy oraz drogi oddechowe. Przy ustalaniu wartości NDS pyłów tlenku wapnia wzięto pod uwagę dane, według których tlenek wapnia o stężeniu 9 ÷ 10 mg/m<sup>3</sup> nie wykazywał działania drażniącego na ludzi narażonych zawodowo na tę substancję. Przyjmując stężenie 10 mg/m<sup>3</sup> tlenku wapnia za wartość NOAEL dla ludzi, a także uwzględniając jednocześnie filozofię zastosowaną w ACGIH, tj. ustalenie wartości normatywnej tlenku wapnia na poziomie 2 mg/m<sup>3</sup> przez analogię do wodorotlenku sodu i wapnia (ACGIH 2011), zaproponowano przyjęcie stężenia 2 mg/m<sup>3</sup> tlenku wapnia za wartość NDS związku oraz stężenia 6 mg/m<sup>3</sup> za jego wartość NDSCh.

W OSHA zaproponowano wartość TWA PEL dla tlenku wapnia równą 5 mg/m<sup>3</sup> przez analogię do wodorotlenku sodu. Według Pennsylvania Department of Health (ACGIH 2002) silne podrażnienie błony śluzowej nosa stwierdzono u ludzi narażonych zawodowo na pył tlenku wapnia o stężeniu: 25 mg/m<sup>3</sup>, natomiast o stężeniach 9 ÷ 10 mg/m<sup>3</sup> nie stwierdzono widocznego podrażnienia. Wodorotlenek sodu o stężeniu 0,005 ÷ 0,7 mg/m<sup>3</sup> powodował pieczenie i zaczerwienienie w: nosie, gardle i w oku u osób zatrudnionych przy operacjach czyszczenia środkami zawierającymi wodorotlenek sodu (Hervin, Cohen 1973, cyt. za OSHA 1989).

Grupa Holenderska za skutek krytyczny w przypadku narażenia na tlenek wapnia przyjęła działanie drażniące w nosie. Na podstawie badania *Cain'a* na ochotnikach (*Cain* i in. 2004) przyjęto, że działanie drażniące występuje, gdy stężenie pyłu całkowitego > 2 mg/m<sup>3</sup>. Komitet postanowił przyjąć tę wartość za limit w narażeniu zawodowym (15 min średnia ważona) dla frakcji wdychalnej pyłu tlenku wapnia.

W SCOEL (SUM/137) ustalono następujące poziomy narażenia zawodowego dla tlenku wapnia: IOELV – 1 mg/m<sup>3</sup> dla frakcji respirabilnej pyłu i STEL – 4 mg/m<sup>3</sup> dla frakcji respirabilnej pyłu (wartości te zamieszczono w projekcie czwartej dyrektywy). Podkreślono, że tlenek wapnia nie wykazuje działania układowego, a skutki jego działania są ograniczone do działania drażniącego na błony śluzowe i skórę. Za skutki krytyczne działania tlenku wapnia u ludzi przyjęto odczuwanie podrażnienia oraz potencjalne obniżenie parametrów spirometrycznych płuc. Na podstawie badania *Cain'a* wartość OEL na poziomie 1 mg/m<sup>3</sup> powinna wystarczająco chronić pracowników przed skutkami działania pyłu respirabilnego tlenku wapnia. Podobne rozważania dotyczą wartości STEL. Na podstawie wyników badań *Torena* (1996) nie stwierdzono zmniejszenia parametrów spirometrycznych płuc przy narażeniu pracowników na pył całkowity tlenku wapnia o stężeniu 1 mg/m<sup>3</sup> (zakres: 0,4 ÷ 5,8 mg/m<sup>3</sup>). Jednocześnie podkreślono, że na podstawie wyników przeprowadzonych badań cementu, którego zasadowość jest zbliżona do tlenku wapnia, wynika, że ten poziom jest wystarczający dla pracowników narażonych na cement. W SCOEL (2008) do oceny zależności dawka-skutek dla pyłów tlenku wapnia wzięto także



pod uwagę dane dotyczące skutków narażenia ludzi na pyły cementu zawierającego m.in. pyły tlenku wapnia. Z opracowanej dokumentacji wynika, że u ludzi nie obserwowano skutków narażenia na pyły respirabilne cementu o stężeniach  $0,57 \div 1,5 \text{ mg/m}^3$  dla pyłu oraz dla pyłu całkowitego o stężeniu  $< 3,3 \text{ mg/m}^3$ . U ludzi zmniejszenie parametrów spirometrycznych płuc występowało, gdy stężenie pyłu respirabilnego wynosiło  $1,6 \div 3,9 \text{ mg/m}^3$  oraz  $> 5,7 \text{ mg/m}^3$  dla pyłu cał-

kowitego. Cement zawierał także: węglan wapnia, glinę, kwarc oraz inne substancje, które mogły mieć wpływ na skutki badania. Wyznaczono wartość NOAEL dla pyłów cementu na poziomie  $3 \text{ mg/m}^3$ , przyjmując za skutek krytyczny zmniejszenie parametrów spirometrycznych płuc<sup>3</sup>.

W tabeli 6. zestawiono wartości dopuszczalnych stężeń przyjęte dla tlenku wapnia w różnych państwach.

**Tabela 6.**

**Wartości dopuszczalnych stężeń przyjęte dla tlenku wapnia w różnych państwach** (ACGIH 2010; rozporządzenie 2002, ze zm.; RTECS 2011; GESTIS 2011)

Państwo/instytucja/organizacja	Wartość NDS, $\text{mg/m}^3$	Wartość NDSCh, $\text{mg/m}^3$	Uwagi
Austria	2	4	frakcja wdychalna
Belgia	2	–	
Kanada	2		
Szwecja	1	2,5	frakcja wdychalna
Dania	2	4	–
Francja	2	–	–
Holandia	2	–	frakcja wdychalna (15 min)
Niemcy DFG	–	–	Grupa IIb substancje, dla których wartość MAK nie może być obecnie ustalona z powodu niewystarczających danych
Polska	2	6	pyły
Propozycja SCOEL (2008)	1 frakcja respirabilna	4 frakcja respirabilna	substancja w projekcie czwartej dyrektywy SCOEL/SUM/137
Szwajcaria	2	2	
Węgry	5	5	
USA:			
– ACGIH (1990)	2	–	
– OSHA	5	–	
– NIOSH	2	–	
Wielka Brytania	2	–	

## Podstawy proponowanej wartości NDS

Do wyznaczenia wartości NDS dla frakcji wdychalnej tlenku wapnia za skutek krytyczny przyjęto działanie drażniące związku odczuwane w nosie. Stwierdzono, że nie ma podstaw do zmiany obecnie obowiązującej wartości NDS i NDSCh dla frakcji wdychalnej tlenku wapnia i postanowiono utrzymać je na obecnym poziomie, tj. wartość NDS –  $2 \text{ mg/m}^3$  i wartość NDSCh –  $6 \text{ mg/m}^3$ .

Analizowano możliwość ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla frakcji respirabilnej pyłów tlenku wapnia na podstawie wyników badań na ochotnikach (Cain i

in. 2004; 2008). W badaniach tych stosowano pył o średnicy aerodynamicznej (medianie) masowego rozkładu rozmiarów cząstek (MMAD) wynoszącej  $6,53 \mu\text{m} \pm 0,76 \mu\text{m}$  (GSD =  $2,6 \mu\text{m} \pm 0$ ).

W kontekście definicji frakcji aerozoli przyjętych przez Międzyresortową Komisję ds. NDS i NDN na 66. posiedzeniu Komisji w dniu 6.05.2011 r. frakcja respirabilna to frakcja aerozolu wnikażąca do dróg oddechowych, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowa-

<sup>3</sup> W Polsce wartość NDS dla pyłów cementów portlandzkiego i hutniczego wynoszą:  $6 \text{ mg/m}^3$  (pył całkowity) i  $2 \text{ mg/m}^3$  (pył respirabilny).

niu w obszarze wymiany gazowej. Uważa się, że wymiar cząstek frakcji respirabilnej jest opisany logarytmiczno-normalną funkcją prawdopodobieństwa ze średnią wartością średnicy aerodynamicznej  $4,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$  i z geometrycznym odchyleniem standardowym  $1,5 \pm 0,1$ .

Cain i in. (2008) u 12 ochotników obserwowali wzrost oporu powietrza w nosie jako skutek narażenia na pył tlenku wapnia o stężeniu  $2,5 \text{ mg/m}^3$  przez 45 min. Badani odczuwali skutki podrażnienia – najbardziej w nosie, mniej w gardle i najmniej w obrębie oka, a największe nasilenie objawów działania drażniącego występowało po 30 min narażenia. Stężenie to można przyjąć za wartość LOAEC wyłącznie do odczuwania skutków działania drażniącego tlenku wapnia na błony śluzowe nosa, natomiast nie można stwierdzić na podstawie tego eksperymentu, czy tlenek wapnia stosowany w badaniu stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze wymiany gazowej. W badaniu tym u ochotników nie oceniano np. parametrów spirometrycznych płuc.

Proponowane wartości dopuszczalne dla frakcji respirabilnej tlenku wapnia nie mogą być oparte na działaniu drażniącym związku głównie w nosie, gdyż skutek ten w żaden sposób nie może być przeniesiony na obszar wymiany gazowej. Dopuszczalne stężenie dla frakcji respirabilnej powinno być ustalane dla substancji deponowanych i działających szkodliwie w tym obszarze dróg oddechowych.

Analizowano także wyniki badania 15 osób zatrudnionych w celulozowni przy wypalaniu wapnia w Finlandii (Toren i in. 1996). Zmierzone stężenie frakcji wdychalnej tlenku wapnia wynosiło  $1,2 \text{ mg/m}^3$  ( $0,4 \div 5,8 \text{ mg/m}^3$ ) w podwyższonej temperaturze, tj.  $42 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nie obserwowano statystycznie znamiennych różnic w objawach ujętych w badaniu ankietowym, związanych z odczuwaniem drażnienia, a także istotnych różnic w badaniu klinicznym nosa i gardła oraz w wielkości parametrów spirometrycznych:  $FEV_1$ ,  $FVC$ ,  $FEV_1/FVC$  (%), rytmometrycznych:  $PEF$ , markerach stanu zapalnego: eozynofilowe, białko kationowe (ECP), mieloperoksydaza, obecność ziarnistości w granulocytach obojętnochłonnych, kwas hialuronowy w popłuczykach z nosa. Stwierdzono natomiast, że klirens śluzowo-rzęskowy wyznaczony w teście sacharynowym był znamienne wydłużony (średnia

$13,4 \text{ min}$ , zakres  $6 \div 26 \text{ min}$ ) w grupie narażonej w porównaniu do grupy kontrolnej (średnia  $10 \text{ min}$ , zakres  $4 \div 20 \text{ min}$ ). Po przebudowaniu pieca do wypalania średnie stężenie pyłu całkowitego zostało zredukowane do  $0,2 \text{ mg/m}^3$  ( $0,1 \div 0,6 \text{ mg/m}^3$ ), a temperatura do  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ . Czas przejścia sacharyny przez nos u narażonych wynosił średnio  $8,6 \text{ min}$  ( $1,4 \div 15 \text{ min}$ ) i nie różnił się istotnie od grupy kontrolnej, tj.  $10,2 \text{ min}$  ( $5,5 \div 20 \text{ min}$ ). Stwierdzono, że dane te nie są miarodajne i nie mogą stanowić podstawy do wyliczenia wartości NDS, ponieważ mierzona wielkość stężenia może zmieniać się znacząco w czasie pomiaru z powodu warunków zewnętrznych, a pomiary stężeń przeprowadzono w podwyższonej temperaturze.

W SCOEL (SUM/137/2008) ustalono następujące poziomy narażenia zawodowego dla pyłu respirabilnego tlenku wapnia: IOELV –  $1 \text{ mg/m}^3$  i STEL –  $4 \text{ mg/m}^3$  na podstawie wyników dobrze udokumentowanego badania Cain'a (2004). Stwierdzono, że ustalenie dopuszczalnego poziomu narażenia (wartość średnia ważona) dla pyłu respirabilnego tlenku wapnia na poziomie  $1 \text{ mg/m}^3$  zapobiegnie podrażnieniu czuciowemu (sensorycznemu) w nosie. Wartość STEL  $4 \text{ mg/m}^3$  jest także ustalona przez SCOEL dla pyłu respirabilnego. Podkreślono, że na podstawie badania Cain'a (2004) nie można wyprowadzić wartości normatywów higienicznych dla frakcji wdychalnej.

Grupa Holenderska na podstawie tego samego badania Cain'a na ochotnikach (2004) przyjęła natomiast, że działanie drażniące tlenku wapnia występuje, gdy stężenie frakcji wdychalnej pyłu wynosi  $> 2 \text{ mg/m}^3$  i tę wartość przyjęła za dopuszczalny poziom narażenia zawodowego dla frakcji wdychalnej pyłu tlenku wapnia, a za skutek krytyczny narażenia przyjęła działanie drażniące tlenku wapnia w nosie.

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, zaproponowano pozostawienie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia NDS dla frakcji wdychalnej tlenku wapnia na obecnie obowiązującym poziomie, tj.  $2 \text{ mg/m}^3$  oraz przyjęcie zgodnie z zaleceniami SCOEL wartości  $1 \text{ mg/m}^3$  dla frakcji respirabilnej. Ponieważ tlenek wapnia wykazuje działanie drażniące, zaproponowano przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) dla frakcji wdychalnej tlenku wapnia na poziomie trzech warto-

ści NDS, tj.  $6 \text{ mg/m}^3$  oraz dla frakcji respirabilnej na poziomie  $4 \text{ mg/m}^3$ .

Nie ma podstaw merytorycznych do ustalenia wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) tlenu wapnia.

## ZAKRES BADAŃ WSTĘPNYCH I OKRESOWYCH, NARZĄDY (UKŁADY) KRYTYCZNE, PRZECIWSKAZANIA LEKARSKIE DO ZATRUDNIENIA

*dr n. med. EWA WĄGROWSKA-KOSKI*  
*Instytut Medycyny Pracy*  
*im. prof. dr. med. Jerzego Nofera*  
*ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

### Zakres badania wstępnego

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na: układ oddechowy, spojówki i skórę.  
Badania pomocnicze: spirometria w zależności od wskazań.

### Zakres badania okresowego

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na spojówki i skórę. Badanie laryngologiczne w zależności od wskazań.  
Badania pomocnicze: spirometria w zależności od wskazań.  
Częstotliwość badań okresowych: co 3 ÷ 4 lata.

### U w a g a

Lekarz przeprowadzający badanie profilaktyczne może poszerzyć jego zakres o dodatkowe specjalistyczne badania lekarskie oraz badania pomocnicze, a także wyznaczyć krótszy termin następnego badania, jeżeli stwierdzi, że jest to niezbędne do prawidłowej oceny stanu zdrowia pracownika czy osoby przyjmowanej do pracy.

### Zakres ostatniego badania okresowego przed zakończeniem aktywności zawodowej

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem

uwagi na spojówki i skórę. Badanie laryngologiczne w zależności od wskazań.  
Badania pomocnicze: spirometria.

### Narządy (układy) krytyczne

Układ oddechowy, skóra.

### Przeciwwskazania lekarskie do zatrudnienia

Zanikowe i przerostowe nieżyty górnych dróg oddechowych, stany zapalne skóry i stany zapalne spojówek.

### U w a g a

Wymienione przeciwwskazania dotyczą kandydatów do pracy.  
O przeciwwskazaniach w przebiegu zatrudnienia powinien decydować lekarz sprawujący opiekę profilaktyczną, biorąc pod uwagę wielkość i okres trwania narażenia zawodowego oraz ocenę stopnia zaawansowania i dynamikę zmian chorobowych.

## PIŚMIENNICTWO

- ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2002) Calcium oxide. [W:] Documentation of the TLVs® and BEIs® with other worldwide occupational exposure values. Cincinnati, OH, USA [CDROM].
- Abrons H.L., Petersen M.R., Sanderson W.T., Engelberg A.L., Harber P. (1988) Symptoms, ventilatory function, and environmental exposures in Portland cement workers. *Br. J. Ind. Med.* 45, 368–375.
- Agarwal T., Vajpayee R.B., Sharma N., Tandon R. (2006) Severe ocular injury resulting from chuna packets. *Ophthalmology* 113, 960–61.
- Ali B.A., Ballal S.G., Albar A.A., Ahmed H.O. (1988) Post-shift changes in pulmonary function in a cement factory in eastern Saudi Arabia. *Occup. Med.* 48, 519–522.
- Astrakianakis G., Svirchev L., Tang C., Janssen R., Anderson J., Band P., Le N., Fang R., Bert J. (1998) Industrial hygiene aspects of a sampling survey at a bleached-kraft pulp mill in British Columbia. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 59, 694–705.
- Bodunde O.T., Onadipe J.O. (2005) Ocular emergency – a case report. *Niger J. Med.* 14, 327–8.
- Brodovsky S.C., McCarty C.A., Snibson G., Loughnan M., Sullivan L., Daniell M., Taylor H.R. (2000) Management of alkali burns. An 11-year retrospective review. *Ophthalmology* 107, 1829–1835.
- Burnett C.A., Lushniak B.D., McCarthy W., Kaufman J. (1993) Occupational dermatitis causing days away from work in U.S. private industry. *Am. J. Ind. Med.* 34, 568–573.
- Cain W.S., Jalowayski A.A., Kleinman M., Lee N.S., Lee B.R., Ahn B.H., Magruder K., Schmidt R., Hillen B.K., Warren C.B., Culver B.D. (2004) Sensory and associated reactions to mineral dusts: sodium borate, calcium oxide, and calcium sulfate. *J. Occup. Environ. Hyg.* 1, 222–236.
- Cain W.S., Jalowayski A.A., Schmidt R., Kleinman M., Magruder K., Lee K.C., Culver B.D. (2008) Chemesthetic responses to airborne mineral dusts: boric acid compared to alkaline materials. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 81, 337–345.
- Calcium oxide (2006) Health-based recommended occupational exposure. Dutch Expert Committee on Occupational Standards. In cooperation with the Committee on Updating of Occupational Exposure Limits. the State Secretary of Social Affairs and Employment. The Hague, 2006/08OSH.
- Domanski T. i in. (1969) Kinetics of calcium, strontium, barium, and radium in rats. [W:] Effects of bone-seeking radionuclides. Univ. of Utah Press, 79–94.
- ECHA, European Chemical Agency (2012) [<http://echa.europa.eu/>].
- ESIS, European Substances Information System (2011) Institute of Health and Consumer Protection (d. Europejskie Biuro Chemikaliów) [<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>].
- Farkas J. (1981) Caustic ulcers from lime dust. *Contact Dermatitis* 7, 59.
- Fell A.K.M., Thomassen T.R., Kristensen P., Egeland T., Kongerud J. (2003) Respiratory symptoms and ventilatory function in workers exposed to portland cement dust. *J. Occup. Environ. Med.* 45, 1008–1014.
- Flynn A., Moreiras O., Stehle P., Fletcher R.J., Müller D.J.G., Rolland V. (2003) Vitamins and minerals: a model for safe addition to foods. *Eur. J. Nutr.* 42, 118–130.
- Geibel J.P., Wagner C. (2006) An update on acid secretion. *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* 156, 45–60.
- Gelmetti C., Cecca E. (1992) Caustic ulcers caused by calcium hydroxide in 2 adolescent football players. *Contact Dermatitis* 27, 265–266.
- GESTIS (2011) [<http://biade.itrust.de/biaen/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>].
- GIS, Główny Inspektor Sanitarny (2007- 2010).
- Grant W.M. (1986) Toxicology of the eye. 3<sup>rd</sup> ed., 163, Charles C. Thomas, Springfield, IL.
- Gunther B.J., Schulenberg M.K. (1981) Health hazard evaluation report. HETA-81-11-967, CF&I Steel Cooperation, Pueblo, Colorado. Cincinnati OH, USA, NIOSH (available from National Technical Information Service, Springfield VA, USA; rep no PB83-158691) [cyt. Dutch committee.]
- Hervin i Cohen 1973/Ex. 1-945 [cyt. za NIOSH 1976k/Ex.1-965; OSHA comments from the January 19, 1989 Final Rule on Air Contaminants Project extracted from 54FR2332 et.seq].
- HSDB, Hazardous Substances Data Bank (2010) [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?/.temp/~3qnbje:1>].
- IUCLID Dataset (2011) Calcium oxide. European Commission. European Chemical Bureau [[http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data\\_sheets/1305788.pdf](http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data_sheets/1305788.pdf)].
- Kottek A.A., Redbrake C., Schlossmacher B.W., Kuckelkorn R. (1996) Therapie einer persistierenden Erosio nach schwerer Verätzung mit dem Excimer-Laser. *Klin. Monatsbl. Augenheilkd* 208, 251–253.
- Lahaye D., Strauss P., Schalenbourg J., Dondeyne F. (1987) Etude de la fonction pulmonaire de travailleurs exposés aux poussières de chaux vive. *Arch. Belg. Med. Soc. Hyg. Med. Trav. Med. Leg.* 45, 144–153.
- Lim G.C.S., Yeh L.K., Lin H.C., Hwang C.M. (2006) Sequels, complications and management of a chemical burn associated with cement splash. *Chang Gung. Med. J.* 29, 424–9.
- Maciejewska A., Bielichowska-Cybula G. (1990) Dokumentacja najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy. Pyły cementów. Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN. Łódź, Instytut Medycyny Pracy [dane niepublikowane].

- Mann J.H. (1990) An industrial hygiene evaluation of beet sugar processing plants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 51, 313–318.
- Midelfart A., Hagen Y.C., Myhre G.B.S. (2004) Chemical burns to the eye. *Tidsskr. Nor. Laegeforen.* 124, 49–51 [article in Norwegian].
- Miller E.M. (1966) Genesis of white rings of the cornea. *Am. J. Ophthalmol.* 61, 904–907.
- Morley S.E., Humzah D., McGregor J.C., Gilbert P.M. (1996) Cement-related burns. *Burns* 22, 646–647.
- Mwaiselage J., Bråtveit M., Moen B., Mashalla Y. (2004) Cement dust exposure and ventilator function impairment: an exposure-response study. *J. Occup. Environ. Med.* 46, 658–667.
- Mwaiselage J., Bråtveit M., Moen B., Yost M. (2005) Variability in dust exposure in a cement factory in Tanzania. *Ann. Occup. Hyg.* 49, 511–519.
- Newsom R.S.B., Oberstein S.L., Falcon M.G. (1996) An unusual corneal injury. *Br. J. Ophthalmol.* 80, 1112–1113.
- Noor H., Yap C.L., Zolkepli O., Faridah M. (2000) Effect of exposure to dust on lung function of cement factory workers. *Med. J. Malaysia* 55, 51–57.
- Rados J., Lipozencic J., Milavec-Puretic V. (2005) Caustic reaction caused by cement. *Acta Dermatovenereol. Croat.* 13, 114–117.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 29.11.2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833 z późn. zm.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE nr L 353 z dnia 31.12.2008 r., 1–439).
- RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (2011) [<http://csi.micromedex.com/>].
- Saari K.M., Leinonen J., Aine E. (1984) Management of chemical eye injuries with prolonged irrigation. *Acta Ophthalmol. suppl.* 161, 52–59.
- Saini J.S., Sharma A. (1993) Ocular chemical burns – clinical and demographic profile. *Burns* 19, 67–69.
- SCOEL (2008) Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for calcium oxide (CaO) and calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>). SCOEL/SUM/2008.
- Sektor wyrobów z surowców niemetalicznych w Polsce Wschodniej. Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Rozwój Polski Wschodniej 2007-2013. Warszawa, Polska Agencja Informacji i Inwestycji Zagranicznych S.A.
- Sherman S.C., Larkin K. (2005) Cement burns. *J. Emerg. Med.* 29, 97–99.
- Spoor J., Elsner P. (2001) Cement burns: a review 1960–2000. *Contact Dermatitis* 45, 68–71.
- Stoermer D., Wolz G. (1983) Cement burns. *Contact Dermatitis* 9, 421–422.
- Tinholdt T.T., Danielsen T.E., Abyholm F.E. (2005) Skin burned by contact with flagstones made of cement. *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. Hand Surg.* 39, 373–375.
- Torén K., Brisman J., Hagberg S., Karlsson G. (1996) Improved nasal clearance among pulp-mill workers after reduction of lime dust. *Scand. J. Work Environ. Health* 22, 102–107.
- Wegman D.H., Eisen E.A., Smith R.A. (1992) Acute and chronic effects of calcium oxide and calcium hydroxide exposures. Eight International Symposium on Epidemiology in Occupational Health, Paris, France. *Rev. Epidemiol. Sante Publique* 40 (suppl. 1), S118–S119.
- Winder C., Carmody M. (2002) The dermal toxicity of cement. *Toxicol. Ind. Health* 18, 321–331.
- Yang C.Y., Huang C.C., Chiu H.F., Ciu J.F., Lan S.J., Ko Y.C. (1996) Effects of occupational dust exposure on the respiratory health of Portland cement workers. *J. Toxicol. Environ. Health* 49, 581–588.