

# Wodorotlenek wapnia

## Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego<sup>1,2,3</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:** wodorotlenek wapnia, wapno gaszone, wapno lasowane, NDS, narażenie zawodowe.

**Keywords:** calcium hydroxide, hydrated lime, slaked lime, lime milk, OEL, occupational exposure.

### Streszczenie

Wodorotlenek wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>), pospolicie zwany wapnem gaszonym, stosuje się do: oczyszczania soku buraczanego w cukrownictwie, zmięk-

czania wody, produkcji nawozów sztucznych oraz procesów odsiarczania spalin w energetyce. Termin wapno gaszone (*slaked lime*) odpowiada

---

<sup>1</sup> Wartości NDS i NDSCH wodorotlenku wapnia przyjęte przez Międzyresortową Komisję do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynnikiów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy zostały w 2012 r. przedłożone (wniosek nr 86) ministrowi pracy i polityki społecznej w celu ich wprowadzenia do rozporządzenia w załączniku nr 1 wykazu wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

<sup>2</sup> Metodę oznaczania stężenia wodorotlenku wapnia na stanowiskach pracy opublikowano w czasopiśmie Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 1997, z. 17.

<sup>3</sup> Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.

wodnej zawiesinie wodorotlenku wapnia, znanej jako mleko wapienne. Zawiesina wodna jest stosowana w procesach chemicznych do malowania oraz jako składnik zaprawy murarskiej. Wapna hydratyzowanego, czyli suchego, sproszkowanego wodorotlenku wapnia, używa się do: produkcji węgla sodu metodą Solvay'a (soda Ash, soda bezwodna, soda amoniakalna), odkwaszania gleb, dezynfekcji, bielenia wnętrz mieszkalnych, budynków gospodarczych oraz pni drzew. Wodorotlenek wapnia jest substancją wielkotonażową. W Unii Europejskiej jest produkowany przez 93 producentów. W Polsce znanym producentem są Zakłady Wapiennicze Lhoist S.A. Działanie toksyczne wodorotlenku wapnia wynika z jego właściwości zasadowych. Wodorotlenek wapnia jest uważany za mocną zasadę, całkowicie zjonizowaną w roztworach. W porównaniu z mocnymi zasadami nieorganicznymi ma podobne działanie, ale 2,5-krotnie słabsze. Mieszanki wodne wodorotlenku wapnia są wysoce alkaliczne i ich pH wynosi, w zależności od stężenia, około 12 ÷ 13. Mieszanki wodorotlenku wapnia działają żrąco po spożyciu, głównie w przełyku oraz w żołądku. Wodorotlenek wapnia w miejscu kontaktu ze skórą powoduje: zaczerwienienia, pęcherze oraz owrzodzenia. Narażenie zawodowe pracowników na pyły wodorotlenku wapnia ma miejsce w trakcie rozdrabniania substancji, ale także w wyniku narażenia na tlenek wapnia, który w środowisku wilgotnym w reakcji z wodą tworzy wodorotle-

nek wapnia. Pyły wodorotlenku wapnia u ludzi działają drażniąco na oczy i górne drogi oddechowe oraz skórę.

Najwyższe dopuszczalne stężenie wodorotlenku wapnia (NDS) w powietrzu zostało ustalone w Polsce w 1995 r. Wartość NDS dla wodorotlenku wapnia jest taka sama jak dla pyłów tlenku wapnia i wynosi 2 mg/m<sup>3</sup>. Dla wodorotlenku wapnia nie ustalono wartości chwilowej, podczas gdy dla pyłów tlenku wapnia wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) wynosi 6 mg/m<sup>3</sup>. Przyjęto, że głównym skutkiem narażenia na pyły wodorotlenku wapnia jest działanie żrące związku.

W SCOEL zaproponowano określenie wartości OEL dla frakcji respirabilnej wodorotlenku wapnia na tym samym poziomie co dla tlenku wapnia, tj. 1 mg/m<sup>3</sup> oraz wartość chwilową równą 4 mg/m<sup>3</sup>.

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych dotyczących zależności dawka-skutek u ludzi i zwierząt dla wodorotlenku wapnia. Biorąc pod uwagę analogie w działaniu tlenku i wodorotlenku wapnia, który powstaje na skutek reakcji z wodą tego pierwszego, zaproponowano utrzymanie obecnie obowiązującej wartości NDS dla frakcji wdychalnej wodorotlenku wapnia wynoszącej 2 mg/m<sup>3</sup> i przyjęcie stężenia 6 mg/m<sup>3</sup> za wartości NDSCh, a dla frakcji respirabilnej stężenia 1 mg/m<sup>3</sup> za wartości NDS i stężenia 4 mg/m<sup>3</sup> za wartości NDSCh.

### Summary

Calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>), commonly known as slaked lime, is used to clean beet juice in the sugar industry, as a water softener, in fertilizer production and in flue gas desulphurisation in power. The term slaked lime (slaked lime) corresponds to an aqueous slurry of calcium hydroxide known as milk of lime. The aqueous slurry is used in chemical processes for painting and as a component of mortar. Hydrated lime, or dry powdered calcium hydroxide, is used to manufacture sodium carbonate by Solvay (Soda Ash), in deacidification of soils, disinfection, in bleaching households, farm buildings and tree trunks. Calcium hydroxide is an HPV substance. Calcium hydroxide is considered as a strong base, completely ionized in solution. Compared with the strong inorganic base, it has a similar effect, but 2.5-fold weaker. Mixtures of aqueous calcium hydroxide are strongly alkaline and its pH is,

depending on the concentration, 12–13. Calcium hydroxide is corrosive after ingestion, especially in the esophagus and the stomach and causes redness, blisters and sores at the contact with the skin. Occupational exposure of workers to calcium hydroxide dusts takes place during the comminution of the substance, but also as a result of exposure to calcium oxide, which in humidity reacts with water to form calcium hydroxide. Particles of calcium hydroxide in humans are irritating to the eyes, upper respiratory tract and skin. In the available literature, there are no data about dose-response in humans and animals for calcium hydroxide. Given the similarities in the action of the oxide and calcium hydroxide, it was proposed to maintain the current value of TWA for inhalable fraction of calcium hydroxide 2 mg/m<sup>3</sup> and adopt STEL of 6 mg/m<sup>3</sup>, and for respirable fraction of 1 mg/m<sup>3</sup> for TWA and STEL of 4 mg/m<sup>3</sup>.

## CHARAKTERYSTYKA SUBSTANCJI, ZASTOSOWANIE, NARAŻENIE ZAWODOWE

### Ogólna charakterystyka substancji

Wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , inaczej wapno gaszone, wapno lasowane) to nieorganiczny związek chemiczny z grupy wodorotlenków:

- wzór sumaryczny  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- wzór strukturalny  $\text{Ca} - \text{O} - \text{H}$   
|  
O – H
- nazwa CAS calcium hydroxide
- nazwa IUPAC wodorotlenek wapnia
- numer CAS 1305-62-0
- postać i wygląd białe, bezwonne ciało stałe; postać krystaliczna romboidalna i trygonalna
- synonimy: wodzian wapnia, hydrat wapnia, diwodorotlenek wapnia, hydrated lime, calcium dihydroxide, calcium hydrate, calcium hydroxide, lime water, slaked lime
- nazwy handlowe: Supercalco, Fruitcal, Hydrated Lime, Ledacal, Hydraat kalk, Kalkschlamm, Gritt, Neutralac, Akdolit, Sorbacal, Tradical, Saniblanco, Chaubat, Proviacal, Precal, Kalkmilch, NAWÓZ WAPNIOWY TLENKOWY, SORBACAL H, Wapno, Wapno hydratyzowane, Wapno budowlane EN 459 CL 90-S, vápenné mlieko, lime milk, Wapno nawozowe, Hydratkalk, SLAKED LIME, Asphacal, RYGOL, Hydrapure, D-cal, Olympic, Depurcal, Eurolime, Supercalco 95, Ultralime, Aqualime, Hydrate 180, Nordkalk

SL, Limbux, White Peak, Kalic, Var hidratat, Sumpfkalk, Ultraleicht, Dolomag, Flucal, Visucal, Wetsorb, Sorbacal H, Akdolit H, Tradical 80, Lime Slurry, wapno pogaszalnicze, Gelöschter Kalk, Lusical, lime water, Naturdep-S, Stabycal CL90S, Juratkalk, Oxycal, Læsket kalk, BaunitSpeziKalk, Purical, Medra, Estavol, Ecobat, Cal Tipo, Cal apagada, Kalkteig, Walthalla Hydrat, Otterlit H 100, Caustic lime, VAR HIDRATAT, Hidrocal, Lime putty, Gebrande kalk.

Wodorotlenek 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 dyrektywę 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.).

Zgłoszono 3594 propozycji klasyfikacji wodorotlenku wapnia do wykazu klasyfikacji (C&L Inventory Database) Europejskiej Agencji ds. Chemikaliów. Zgłoszono także 31 różnych klasyfikacji wodorotlenku wapnia. Najwięcej zgłaszających (1129) zaproponowało następującą klasyfikację:

– Eye Dam. 1 H318.

Wśród 764 propozycji znajduje się następująca klasa zagrożeń:

– Skin Corr. 1B H314.

Wśród 746 propozycji znajdują się następujące klasy zagrożeń:

– Skin Irrit. 2 H315

- Eye Dam. 1 H318
  - STOT SE 3 H335.
- Zaproponowane klasyfikacje oznaczają:
- H315 – działa drażniąco na skórę
  - H318 – powoduje poważne uszkodzenie oczu
  - H335 – może powodować podrażnienie dróg oddechowych
  - H314 – powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

### Właściwości fizykochemiczne substancji

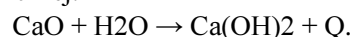
Właściwości fizykochemiczne wodorotlenku wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>), (IUCALD 2011; CRC 1993; Sax's... 2004):

- masa cząsteczkowa 74,10 g/mol
- temperatura topnienia 600 °C (rozkład termiczny – rozkłada się, tworząc CaO i wodę)
- gęstość 2,24 g/cm<sup>3</sup> (w temp. 20 °C)
- rozpuszczalność w wodzie słabo rozpuszczalny w wodzie (około 1,7 g/l (w temp. 20 °C); 0,185 g/100 ml w temp. 0 °C; 0,077 g/100 ml w temp. 100 °C; zmieszany z wodą tworzy zawiesinę koloidalną, zwaną mlekiem wapiennym
- pH stężony nasycony roztwór jest mocną zasadą o silnym działaniu żrącym (pH około 12)
- zasadowość pK<sub>b1</sub> < 0; pK<sub>b2</sub> 1,2
- temperatura zapłonu niepalny
- wybuchowość nie ma właściwości wybuchowych
- reaktywność jest mocnym wodorotlenkiem; w roztworach wodnych dysocjuje całkowicie zgodnie z równaniem: Ca(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → Ca<sup>+2</sup> + 2OH<sup>-</sup>; reaguje egzotermicznie

z kwasami, a podczas ogrzewania w temperaturze 580 °C rozkłada się na tlenek wapnia i wodę; reaguje z glinem w obecności wilgoci, wydzielając wodór, zgodnie z reakcją: Ca(OH)<sub>2</sub> + 2 Al + 6 H<sub>2</sub>O = Ca[Al(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>; z ditlenkiem węgla tworzy węglan wapnia; reaguje z sacharozą; rozpuszcza się w: kwasach, solach amonowych, glicerynie, a nie rozpuszcza się w etanolu; reaguje gwałtownie z: bezwodnikiem maleinowym, nitroetanem, nitrometanem, nitroparafinami, nitropropanem i związkami fosforu, a w reakcji z polichlorowanymi fenolami w obecności azotanu potasu powstają ekstremalnie toksyczne produkty.

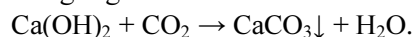
### Otrzymywanie, zastosowanie, narażenie zawodowe (HSDB 2010)

Wodorotlenek wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>), pospolicie zwany wapnem gaszonym, otrzymuje się na skalę przemysłową w reakcji gaszenia, w urządzeniach zwanych hydratorami, rozdrobnionego wapna palonego (około połowa wyprodukowanej ilości CaO), czyli reakcji tlenku wapnia z wodą w reakcji egzotermicznej:



Produkt końcowy (hydrat) jest składowany w silosach ekspedycyjnych lub pakowany, układany na paletach i foliowany.

Stężony roztwór wodorotlenku wapnia jest mocną zasadą o pH około 12 i jest nazywany wodą wapienną, którą wykorzystuje się w laboratorium do wykrywania ditlenku węgla. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Wodorotlenek wapnia jest stosowany do: oczyszczania soku buraczanego w cukrownic-

twie, zmiękczenia wody, produkcji nawozów sztucznych oraz procesów odsiarczenia spalin w energetyce.

Wapno hydratyzowane odpowiada suchemu, sproszkowanemu wodorotlenkowi wapnia. W stanie suchym stosuje się go do: odkwaszania gleb oraz bielenia wnętrz mieszkalnych, budynków gospodarczych i pni drzew w celu zwalczania szkodników jako środek dezynfekcyjny. Wapno hydratyzowane jest używane do produkcji węglanu sodu metodą Solvay'a (soda Ash, soda bezwodna, soda amoniakalna).

Termin wapno gaszone (*slaked lime*) odpowiada wodnej zawieszynie wodorotlenku wapnia, znanej jako mleko wapienne. Zawiesinę wodną używa się: w procesach chemicznych, do malowania oraz jako składnika zaprawy murarskiej. Przy małej ilości wody tworzy, tzw. ciasto wapienne. Jest także składnikiem cementu stomatologicznego – w stomatologii stosuje się go jako podkład pod wypełnienie ubytku przy pokryciu miazgi oraz opatrunek w kanale przy zapaleniu tkanek okołowierzchołkowych.

Głównymi zanieczyszczeniami wapna hydratyzowanego są sześciowartościowe rozpuszczalne chromiany. Według danych niemieckich średnia zawartość Cr(VI) wynosi 2 mg/kg (0,3 ÷ 10 mg/kg w zależności od badanego obszaru), (Weiler, Russel 1974).

Wodorotlenek wapnia jest substancją wielkotonażową. W Unii Europejskiej jest produkowany przez 93 producentów (ESIS 2011). W Polsce znanym producentem są Zakłady Wapiennicze Lhoist S.A. składające się z trzech jednostek produkcyjnych zlokalizowanych w: Tarnowie Opolskim, Górażdżach i Wojcieszowie.

Na stanowiskach pracy, gdzie występowały pyły wodorotlenku wapnia o stężeniach powyżej wartości NDS, tj. 2 mg/m<sup>3</sup>, pracowały w 2007 r. 4 osoby przy produkcji wyrobów z surowców niemetalicznych.

W tabeli 1. zestawiono informacje dotyczące narażenia pracowników na wodorotlenek wapnia w 2010 i 2011 r.

**Tabela 1.**

**Pracownicy zatrudnieni w narażeniu na wodorotlenek wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>) w 2010 i 2011 r.**

Polska Klasyfikacja Działalności, PKD	Liczba pracowników zatrudnionych w 2010 r. w warunkach:			Liczba pracowników zatrudnionych w 2011 r. w warunkach:		
	> 0,1NDS ÷ 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> )	> NDS (2 mg/m <sup>3</sup> )
15. produkcja skór, wyrobów ze skór wyprawionych; 20. produkcja chemikaliów i wyrobów chemicznych; 23. produkcja wyrobów z pozostałych mineralnych surowców niemetalicznych; 25. produkcja metalowych wyrobów gotowych; 41. roboty budowlane związane ze wznoszeniem budynków; 85. edukacja	48	41	25	60	47	25

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 związane z narażeniem na wapń i jego

związki w: zakładach wydobywania w górnictwie oraz zakładach przetwórstwa przemysłowego.

Zgodnie z informacją uzyskaną w Krajowym Centrum Informacji Toksykologicznej IMP, od 1998 r. nie zgłoszono w Łodzi (ani w woje-

wództwie) przypadków ostrych zatruc wodorotlenkiem wapnia w postaci własnej lub w preparacie.

W piśmiennictwie znaleziono informację, że średnia liczba dni zwolnienia lekarskiego w USA (tzw. DAFW, *days away from work*) spowodowana zapaleniem skóry na skutek narażenia na tlenek i wodorotlenek wapnia wynosiła 9 dni, a maksymalna – 20 w 1993 r., w porównaniu do średniej liczby dni DAFW na skutek narażenia zawodowego na różne inne chemikalia, tj.  $2 \div 4$  (Burnett i in. 1998).

W badaniu norweskim, przeprowadzonym na grupie 276 pracowników z oparzeniami chemicznymi oczu i hospitalizowanych w klinice

oftalmologii, zdiagnozowano oparzenia cementem u 8% badanych (Midelfart i in. 2004), natomiast w Finlandii u 12% spośród 172 badanych. W fińskim badaniu 3% pacjentów było narażonych na wodorotlenek wapnia (Saari i in. 1984). Na podstawie wyników badań australijskich przeprowadzonych w latach 1987-1998 wykazano oparzenia wapnem lub cementem u 36, spośród 121 osób z oparzeniami oczu na skutek narażenia na alkalia (Brodovsky i in. 2000). W północnych Indiach obserwowano 12% przypadków oparzenia oczu wodorotlenkiem wapnia, spośród 102 z chemicznymi oparzeniami (Saini, Sharma 1993).

## DZIAŁANIE TOKSYCZNE NA LUDZI

### Obserwacje kliniczne. Toksyčność ostra

Mieszaniny wodne wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) są alkaliczne, ich pH wynosi około 12 ÷ 13, w zależności od wielkości stężenia. Omyłkowe spożycie alkaliów powoduje działanie żrące, głównie w przełyku. W przypadku spożycia dużych ilości alkaliów obserwowano także skutki ich działania żrącego na śluzówkę żołądka.

W dokumentacji rejestracyjnej REACH, zgłoszonej do Europejskiej Agencji Chemikaliów,

przyjęto wartość DNEL (*derived no effect level*, pochodny poziom niepowodujący zmian) dla wodorotlenku wapnia na poziomie  $4 \text{ mg/m}^3$  dla działania ostrego i  $1 \text{ mg/m}^3$  dla działania przewlekłego (ECHA). Podstawy tej wartości nie zostały podane.

W piśmiennictwie znaleziono opis znacznej liczby przypadków uszkodzenia oczu na skutek wypadków, spowodowanych przez wodorotlenek wapnia oraz mokry cement zawierający tlenek wapnia (tab. 2.).

Tabela 2.

Przypadki uszkodzenia oczu na skutek kontaktu z tlenkiem (CaO) i wodorotlenkiem wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oraz cementem

Osoby narażone (wiek)	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
Mężczyzna (33 lat)	wylanie cementu ze zbiornika na ciężarówce	pryśnięcie cementu na twarz	nieprzejrzystość rogówek obuoczną i zapalenie skóry; rozwinęło się obustronne zrośnięcie się powieki z gałką oczną	Bodunde, Onadipe 2005
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	Kottek i in. 1996

cd. tab. 2.

Osoby narażone (wiek)	Proces	Narażenie	Skutki	Piśmiennictwo
Mężczyźni (n = 17) Kobiety (n = 4)	rozerwanie worków z Ca(OH) <sub>2</sub>	pryśnięcie do oka	oparzenia oczu 4. stopnia u 92% badanych na skutek zbyt późnej irygacji	Agarwal i in. 2006
Mężczyźni (n = 18) (29 ÷ 66 lat)	obsługa pieca do wypalania; produkcja CaO i Ca(OH) <sub>2</sub>	pryśnięcie do oka i przyleganie cząstek pyłu CaO i Ca(OH) <sub>2</sub> do oka (wielkość ≈ 0,5 mm)	zmętnienie rogówki	Miller 1966
Mężczyźni (-)	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	Newsom i in. 1996

W miejscu kontaktu ze skórą w wyniku działania mocnych alkaliów mogą powstać: pęcherze, zaczerwienienie skóry oraz owrzodzenia (Spoo, Elsner 2001; Winder, Carmody 2002). Roztwory wodorotlenku wapnia mogą usuwać tłuszcze ze skóry, co powoduje jej wysuszenie, odtłuszczenie i kontaktowe zapalenie skóry na skutek drażnienia (Winder, Carmody 2002).

Na podstawie wyników badań Solvay'a (Bruksela) wykazano, że wodorotlenek wapnia jest umiarkowanie drażniący na skórę u ludzi (IUCLID 2011).

Przedstawiono przypadki zmian zapalnych skóry na skutek przypadkowego narażenia na mokry cement, w którego skład wchodzi tlenek wapnia (tab. 3.). Zmiany te nie są jednak skutkiem wyłącznie narażenia na tlenek lub wodorotlenek wapnia, który powstaje na skutek reakcji tlenku wapnia z wodą, ponieważ w skład cementu wchodzi także takie substancje o uzna-

nym działaniu uczulającym, jak: związki chromu(VI), kobaltu i niklu. Zapalenie skóry wywołane kontaktem z czynnikami drażniącym zawartymi w cemencie dotyczy: rąk, twarzy, szyi i strony grzbietowej stóp. Zapalenie te są zaliczane do najczęstszych dermatoz zawodowych. Cement wilgotny powoduje 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 po dostaniu się cementu do obuwia roboczego i wówczas objawy kliniczne są bardziej nasilone. Oparzenia są zwykle 2. stopnia, ale już dwugodzinny kontakt skóry z wilgotnym cementem może stać się przyczyną oparzeń 3. stopnia (Sherman, Larkin 2005; Rados i in. 2005).

Tabela 3.

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

Osoby narażone (wiek)	Proces	Narażenie	Skutki	Piśmiennictwo
Kobieta (42 lata)	nawożenie kwaśnej gleby wapnem	przebiecie gumowych butów	oparzenia i czarnobrazowe strupy na odkrytej powierzchni skóry powyżej buta nadżerki i zapalenie skóry	Farkas 1981
Dwaj chłopcy (12 i 16 lat)	gra w piłkę nożną na boisku nawożonym CaO	upadki na nawożoną ziemię		Gelmetti, Cocco 1992

cd. tab. 3.

Osoby narażone (wiek)	Proces	Narażenie	Skutki	Piśmiennictwo
Mężczyzna (47 lat)	prace z mokrym cementem	kontakt z mokrym cementem przez 4 h	oparzenia skóry (10-dniowa hospitalizacja) i 6-miesięczny okres zdrowienia	<i>Sherman, Larkin</i> 2005
Mężczyzna (25 lat)	prace z mokrym cementem	klęczenie w mokrym cemente przez 3 h w zapoconym ubraniu	zmiany martwicze na skórze obu podudzi	<i>Rados i in.</i> 2005
Dwaj mężczyźni (43 i 44 lata)	obsługa pieca do wypalania cementu	wybuch gorącego pyłu	u jednego z mężczyzn oparzenia 41% powierzchni ciała, a u drugiego 8%	<i>Morley i in.</i> 1996
Mężczyzna (51 lat)	układanie ścieżki z płyt cementowych; ziemia była nawożona 12 dni przed narażeniem	kontakt z płytą podczas przenoszenia; pH wodnego eluatu z płyty cementowej wynosiło 12,6	oparzenia górnej części ud, dolnej części brzucha, genitaliów; okres zdrowienia 6 tygodni	<i>Tinholdt i in.</i> 2005
Dwaj mężczyźni (oba 45 lat)	rozładunek płyt betonowych w czasie 1 h, z ciężarówki w deszczowy dzień	kontakt płyty z wilgotną koszulą w okolicy żołądka; pH wodnego eluatu z płyty betonowej wynosiło 11,2	wrzodziejące zapalenie skóry	<i>Stoermer, Wolz</i> 1983

Wodorotlenek wapnia nie wykazywał działania uczulającego ludzi w teście otwartym. Szczegółowe opisy badań wykonanych przez wiodące laboratoria (ICI Chemicals & Polymers Limited Runcorn, RWK Kalk Aktiengesellschaft Wuppertal – Dornap, BVK Koeln, Johann Bergmann, Wustefeld-Kalk, Marker Kalwerk, Baustoffwerke Durmersheim, Kalwerk Rygol Painten) nie są dostępne w piśmiennictwie. Dane są cytowane wyłącznie przez IUCLID (2011).

### Narażenie zawodowe

Narażenie zawodowe na wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) wynika głównie z kontaktu pracownika z pyłem powstającym w trakcie jego rozdrabniania, ale również podczas narażenia na tlenek wapnia w wilgotnym środowisku, gdzie podczas reakcji tlenu wapnia powstaje wodorotlenek wapnia, który jest czynnikiem działającym.

U ludzi zatrudnionych przez 40 lat przy produkcji lub dalszym wykorzystywaniu wodorotlenku wapnia do wytwarzania produktów wapiennych, nie stwierdzono skutków związanych z narażeniem. Raportowano wyłącznie przypadki podrażnienia oczu u osób mających kontakt z substancją (ICI Chemicals & Polymers, cyt. za IUCLID). Pryśnięcie do oka, a następnie przygnięcie cząstek pyłu tlenu i wodorotlenku

wapnia do oka (wielkość  $\approx 0,5$  mm) na skutek kontaktu z wilgocią, spowodowało oparzenia oczu przejawiające się tworzeniem białych pierścieni około 1 mm w rogówce u pracowników obsługujących piec do wypalania podczas produkcji tlenu i wodorotlenku wapnia (*Miller* 1966).

### Toksyczność przewlekła

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych o wynikach badań toksyczności przewlekłej dotyczących narażenia ludzi na wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

### Badania epidemiologiczne

Przeprowadzono badania pracowników ( $n = 315$ ) w 23 zakładach produkujących tlenek wapnia ( $\text{CaO}$ ) i wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) z wapienia. Grupa badawcza składała się głównie z białych mężczyzn. Średni okres zatrudnienia wynosił 12 lat; 32% zatrudnionych było narażonych na tlenek wapnia, 12% na wodorotlenek wapnia, 16% łącznie na tlenek wapnia i wodorotlenek wapnia, a 40% na żadną z tych substancji. W metodyce badań wykorzystano badania kwestionariuszowe i spirometryczne. W grupie osób zwykle narażonych na wodorotlenek wapnia częściej występował przewlekły kaszel (*risk ratio*,  $RR = 1,5$ ), 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 duszności ( $RR = 2,2$ ) w porównaniu z grupą nienarażoną. U 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 ( $RR = 4,7$ ) i gardła ( $RR = 3,0$ ) oraz ostrego kaszlu ( $RR = 3,1$ ) w porównaniu z grupą nienarażoną na żadną substancję.

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 tlenu i wodorotlenku wapnia w powietrzu środowiska pracy (Wegman i in. 1992).

## DZIAŁANIE TOKSYCZNE NA ZWIERZĘTA

### Toksyczność ostra

Wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) nie został zaklasyfikowany pod kątem toksyczności ostrej do żadnej kategorii niebezpieczeństwa, niezależnie od drogi podania. Mediana dawki śmiertelnej wodorotlenku wapnia po podaniu dożołądkowym wynosi 7340 mg/kg m.c. dla szczurów i 7300 mg/kg m.c. dla myszy (Smyth i in. 1969). Wyznaczono ostrą toksyczność wodorotlenku wapnia, stosowanego jako składnik nawozów, dla suma afrykańskiego  $\text{LC}_{50}$  (96 h) – 33,9 mg/l (Ufodike, Onosiriuka 1990).

Nie wykazano działania drażniącego wodorotlenku wapnia (94%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) na skórę królików w badaniach przeprowadzonych zgodnie z OECD Guideline 404 „Acute Dermal Irritation/Corrosion” (1994), wykonanych w 9 laboratoriach – Minermix SRL Fasano, Brindisi oraz ICI Chemicals & Polymers Limited Runcorn, Cheshire, RWK Kalk Aktiengesellschaft Wuppertal – Dornap, BVK Koeln, Johann Bergmann GmbH&Co Kasendorf, Wustefeld-Kalk Katlenburg-Lindau, Marker Kalwerk GmbH Harburg, Baustoffwerke Durmersheim GmbH, Kalwerk Istein Efringen-Kirschen, Kalwerk Rygol Painten (cyt. za IUCLID 2011).

Wodorotlenek wapnia wykazywał działanie żrące na oczy u badanych zwierząt. Obserwowano działanie żrące 10-procentowego roztworu wodorotlenku wapnia u królików w badaniach testem Draize’a w badaniach metodą Solvay’a (Bruksela). Sax podaje (Sax’s... 2004), że aplikacja 10 mg wodorotlenku wapnia do oka królika powoduje ostre działanie drażniące. Według badań ICI Chemicals & Polymers Limited Runcorn, Cheshire wodorotlenek wapnia spełnia

kryteria klasyfikacji pod kątem działania drażniącego na oczy z przypisanym zwrotem „ryzyko poważnego uszkodzenia oczu”. Podobne oceny przeprowadziło 6 innych ośrodków badawczych. Skutki działania na oczy wodorotlenku wapnia nie zawsze były odwracalne (RWK Kalk, Johann Bergmann, BVK Koeln, Wustefeld-Kalk, Marker Kalwerk, Baustoffwerke Durmersheim, Kalkwerk Rygol Painten – cyt. za IUCLID 2011). U królików, którym zaaplikowano pastę wodorotlenku wapnia do oka na 1 min, a następnie wypłukano roztworem fizjologicznym soli obserwowano zmniejszenie zawartości mukopolisacharydów rogówki, które osiągnęło maksimum w ciągu 24 h od narażenia i nie wróciło do normy w ciągu 3 miesięcy (HSDB 2010). W teście Draize’a ostre podrażnienie oka królika Albino obserwowano po aplikacji bezpośrednio na rogówkę 10 mg wodorotlenku wapnia (Griffith i in. 1980). W przyjętej skali ostre podrażnienie oznaczało, że skutki nie były odwracalne w ciągu 21 dni.

### Toksyczność po podaniu wielokrotnym. Toksyczność podprzewlekła

Szczurom (10 zwierząt w grupie) podawano przez 3 miesiące wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) w dawkach 50 i 350 mg/l w wodzie do picia. U zwierząt obserwowano: niepokój, agresję, zmniejszenie spożycia paszy i zmiany we krwi: zmniejszenie stężenia hemoglobiny, upośledzenie fagocytozy (odpowiednio 3,9 razy w grupie pierwszej i 6,8 razy w grupie drugiej). U zwierząt narażonych na większą dawkę pod koniec trzeciego miesiąca stwierdzono statystycznie zmniejszenie masy ciała ( $p > 0,98$ ). Na

podstawie wyników badania sekcijnego wykazano zmiany w: wątrobie, nerkach, żołądku oraz zmiany zapalne w jelitach: zmniejszenie aktywności mitotycznej komórek nabłonka jelita, zwyrodnienia ziarniste w wątrobie i martwicę kanałków nerkowych (*Elpiner, Vojtenko* 1968).

Przewlekły kontakt wodorotlenku wapnia ze skórą lub błoną śluzową powoduje miejscowe działanie drażniące, obejmujące zapalenie skóry

podczas używania mleka wapiennego w mieszaninie z betelem jako używką do żucia w kulturze wschodu (*Kandarkar, Sirsat* 1978; *Kandarkar* i in. 1981; *Sirsat, Kandarkar* 1968; *Muir, Kirk* 1960; *Dunham* i in. 1966). Ponieważ głównym celem przeprowadzonych badań była obserwacja pod kątem występowania nowotworów, badania te opisano szczegółowo w następnym rozdziale „Odległe skutki działania toksycznego”.

## ODLEGŁE SKUTKI DZIAŁANIA TOKSYCZNEGO

### Działanie mutagenne i genotoksyczne

Wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) nie powodował uszkodzenia DNA w teście kometowym (tab. 4.).

**Tabela 4.**

**Działanie genotoksyczne wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca(OH)}_2$ )**

Badane komórki	Dawka, $\mu\text{g/ml}$	Uszkodzenie DNA (przerwanie nici)	Piśmiennictwo
Komórki jajnika chomika chińskiego (CHO)	100	–	<i>Ribeiro</i> i in. 2005
Komórki chłoniaka L5178Y u myszy	20 ÷ 80	–	<i>Ribeiro</i> i in. 2004
Ludzkie fibroblasty	20 ÷ 80	+	<i>Ribeiro</i> i in. 2004

Objaśnienia:  
– negatywny; + pozytywny.

### Działanie rakotwórcze

Przewlekły kontakt wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ze skórą lub błoną śluzową powoduje ostre miejscowe zapalenie skóry, stąd niektórzy badacze przypuszczają, że wodorotlenek wapnia może odgrywać rolę w rozwoju raka, np. na skutek supresji apoptozy przez cytokiny, promocję proliferacji komórek i angiogenezy, tworzenie reaktywnych form tlenu (ROS, *reactive oxygen species*), które mogą spowodować uszkodzenie DNA (*Kandarkar, Sirsat* 1978; *Agarwal* i in. 2006).

Mleko wapienne wodorotlenku wapnia jest stosowane wraz z przyprawami, liśćmi pieprzu betelowego i nasionami palmy areki jakożywka, tzw. *pieprz żuwny*. Jest on popularny w krajach Dalekiego Wschodu. Stąd podjęto w tym rejonie badania wpływu wodorotlenku wapnia, głównie na stan błony śluzowej jamy ustnej, w związku z występowaniem stanów zapalnych u ludzi żujących tężywkę.

Opisano właściwości mieszaniny będącejżywką na bazie: betelu, gambiru i tytoniu w wodnym roztworze wodorotlenku wapnia. Codziennie, przez okres 2 lat, smarowano uszy 12 myszom wodnym roztworem: wapna, betelu, gambiru oraz suchym tytoniem. Obserwowano: pogrubienie, stwardnienie, częściowe owrzodzenie i zapalenie skóry. Raki płaskonabłonkowe uszu stwierdzono u 2 zwierząt – łagodny brodawczak płaskonabłonkowy i jeden o typie mięsaka komórek siateczki (*Muir, Kirk* 1960). W badaniu tym nie było grupy kontrolnej. Nie zdefiniowano ilościowo składu stosowanej mieszaniny. Z kolei, w badaniu przeprowadzonym na 41 myszach, przez 13 miesięcy obserwowano zmiany skórne podobne do opisanych wcześniej, tj.: owrzodzenia, zapalenia i pogrubienia skóry, ale nie stwierdzono żadnych nowotworów.

*Dunham* i in. (1966) podawali wodorotlenek wapnia 6 czterotygodniowym chomikom do worków policzkowych: 250 mg/dzień przez 5 dni w tygodniu, w ciągu pierwszych dwóch tygodni, a

następnie 250 mg/dzień przez 3 dni w tygodniu, w ciągu około 40 tygodni i następnie znów przez 5 dni w tygodniu. Grupa kontrolna (4 zwierzęta) otrzymywała niekoloidalną, homogeniczną mieszaninę amylozy i amylopektyny z mąki kukurydzianej z 2-procentowym tlenkiem magnezu w dawce 250 mg dziennie, 5 dni w tygodniu, a następnie 50 mg dziennie przez 5 dni w tygodniu. W grupie kontrolnej nie obserwowano zmian zapalnych skóry policzków ani nowotworów w miejscu podania. W grupie narażonej stwierdzono raka jelita grubego u 2 na 6 zwierząt, a u wszystkich zwierząt obserwowano zmiany na skórze w miejscu podania.

W innej grupie, 6 zwierząt otrzymywało 50 mg/dzień wodorotlenku wapnia rano i 50 mg mieszaniny kontrolnej 3 ÷ 5 h później, przez 5 dni w tygodniu. U wszystkich chomików wystąpiły zmiany zapalne na skórze kieszeni policzkowych. U jednego zwierzęcia stwierdzono guzy komórek ziarnistych jajników.

W innych grupach (łącznie 29 zwierząt, średnia masa chomika 100 g) podawano dawki 50 ÷ 250 mg/dzień wodorotlenku wapnia w mieszaninie z gambirem lub z tabaką. U wszystkich zwierząt wystąpiły: zmiany zapalne skóry kieszeni policzkowych, przerost, znaczne pogrubienie warstwy rogowej naskórka związane z nadmiernym rogowaceniem, pogrubienie warstwy kolczystej nabłonka wielowarstwowego płaskiego i atypia komórek nabłonka. Nie stwierdzono zmian w przedzołądku, chociaż u 2 zwierząt obserwowano pogrubienie i przerost nabłonka. Narażenie odpowiadało dawkom 0,5 ÷ 2,5 g/kg/dzień.

W innym badaniu (Sirsat, Kandarkar 1968) pędzlowano śluzówkę podniebienia i pyska szczurów Wistar 5 dni w tygodniu przez 12 miesięcy, handlowym wodorotlenkiem wapnia

do produkcji używki (betel do żucia). W grupie kontrolnej używano do pędzlowania mieszaniny niezawierającej wapnia. U zwierząt narażonych stwierdzono przerost i nadmierne rogowacenie nabłonka. W tkance podśluzowej obserwowano: proliferację fibroblastów, obrzęk, hialinizację (szkliwieniem), przewlekłe zapalenie z wysiękiem i rozszerzeniem naczyń krwionośnych. Badania przeprowadzono na 139 zwierzętach, z których 115 narażono na wodorotlenek wapnia. Nie stwierdzono nowotworów złośliwych u narażanych zwierząt (nie podano wielkości dawki wodorotlenku wapnia).

W innym badaniu całozyciowym do worków policzkowych chomików 3 razy w tygodniu aplikowano: tytoń (30 zwierząt) lub wodorotlenek wapnia i tytoń (41 zwierząt) czy wodorotlenek wapnia, witaminę A i tytoń (41 zwierząt). U zwierząt, które otrzymywały wodorotlenku wapnia, wystąpiły w miejscach podania ostre zmiany w nabłonku. U żadnego zwierzęcia nie stwierdzano zmian o charakterze złośliwym (Kandarkar i in. 1981).

### **Działanie embriotoksyczne, teratogenne oraz wpływ na rozrodczość**

Nie obserwowano toksyczności u matek (padnięcia zwierząt, zmniejszenie masy ciała) oraz toksyczności rozwojowej (liczby ciałek żółtych, implantacji i resorpcji, płodów żywych i martwych oraz masy płodów, anomalii szkieletowych i narządowych) u szczurów Wistar ( $n = 19 \div 21$ /grupa) i myszy CD-1 ( $n = 17 \div 21$ /grupa), którym podawano dożołądkowo dawki 6,8 ÷ 680 i 4,4 ÷ 440 mg/kg m.c. wodorotlenku wapnia z wodą do picia, odpowiednio między 6. ÷ 15. dniem ciąży (Bailey i in. 1975).

## **TOKSYKOKINETYKA**

### **Wchłanianie i rozmieszczenie.**

#### **Metabolizm i wydalanie**

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych na temat wchłaniania wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) drogą inhalacyjną i przez skórę.

Wapń wchodzi w skład kości oraz niektórych rodzajów ścian komórkowych. Całkowita zawar-

tość wapnia w organizmie człowieka wynosi 1,4 ÷ 1,66% masy ciała, z czego 99% występuje w postaci związanej w kościach, natomiast pozostała część występuje w postaci zjonizowanej w płynie śródkomórkowym oraz pozakomórkowym.

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 dla dorosłych w wieku od 19 do 50 lat 1200 mg, natomiast powyżej 50 lat – 1500 mg.

## MECHANIZM DZIAŁANIA TOKSYCZNEGO

W przypadku wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) jego działanie toksyczne wynika głównie z jego właściwości zasadowych. Wodorotlenek wapnia jest uważany za mocną zasadę, całkowicie zjonizowaną w roztworach. Wyróżnia się 8 mocnych zasad, uporządkowanych wg siły działania od najsilniejszej w następujący sposób:  $\text{LiOH}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{KOH}$ - $\text{RbOH}$ - $\text{CsOH}$ - $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{Sr(OH)}_2$ - $\text{Ba(OH)}_2$ . Według National Lime Association (Fed. Reg. 1989) wodorotlenek wapnia posiada około 2,5-krotnie słabsze właściwości alkaliczne niż wodorotlenek sodu. Sax (2004) podaje również, że wodorotlenek wapnia w porównaniu z mocnymi zasadami nieorganicznymi ma podobne działanie, ale 2,5-krotnie słabsze. Osłabienie

działania drażniącego pyłów wapnia gąszonego po dostaniu się do dróg oddechowych może wynikać z wiązania wodorotlenku wapnia z wydychanym ditlenkiem węgla, prowadząc do powstania węglanu wapnia. Należy też podkreślić różnice w rozpuszczalności wodorotlenków w wodzie: około 20 razy więcej wodorotlenku sodu rozpuszcza się w wodzie w temperaturze  $20\text{ }^\circ\text{C}$  niż wodorotlenku wapnia.

W tabeli 5. porównano podstawowe parametry fizykochemiczne wodorotlenku wapnia i wodorotlenku sodu decydujące o ich zasadowym działaniu (Dissociation 1969; CRC Handbook... 1993).

**Tabela 5.**

**Porównanie podstawowych parametrów fizykochemicznych wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) i wodorotlenku sodu ( $\text{NaOH}$ )**

Parametry fizykochemiczne	Wodorotlenek wapnia	Wodorotlenek sodu
Rozpuszczalność w wodzie	1,7 g/dm <sup>3</sup> , temp. 20 °C	420 g/dm <sup>3</sup> (29,6% wag), temp. 20 °C 1090 g/dm <sup>3</sup> , temp. 100 °C
pH roztworów	12 ÷ 0,37g/dm <sup>3</sup>	10 ÷ 0,0001 mol/dm <sup>3</sup> 13,7 ÷ 0,500 mol dm <sup>3</sup> 12,4 ÷ 1 g/dm <sup>3</sup> w temp. 20 °C
Prężność par	0 hPa ÷ 20 °C	0 hPa ÷ 20 °C 0,13 hPa ÷ 618 °C 1,333 hPa ÷ 739 °C
Dysocjacja w wodzie	$\text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$\text{Na(OH)} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
Zasadowość (pK <sub>b</sub> )	pK <sub>b1</sub> < 0 pK <sub>b2</sub> 1,2 pK <sub>bn</sub> 2,43 w temp. 25 °C pK <sub>b</sub> 1,4 w temp. 30 °C	pK <sub>b</sub> (-2,34) pK <sub>bn</sub> 0,2
Temperatura topnienia	580 °C (rozkład)	318 °C
Temperatura wrzenia	–	1390 °C

## DZIAŁANIE ŁĄCZNE

W piśmiennictwie nie znaleziono danych ilościowych na temat działania łącznego wodoro-

tlenku wapnia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) z innymi związkami.

## ZALEŻNOŚĆ SKUTKU TOKSYCZNEGO OD WIELKOŚCI NARAŻENIA

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych dotyczących zależności dawka-skutek u ludzi i zwierząt narażonych na wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

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

#### Istniejące wartości NDS i ich podstawy

W 1995 r. ustalono w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) w powietrzu. Wartość NDS wodorotlenku wapnia jest taka sama jak dla pyłów tlenku wapnia i wynosi  $2 \text{ mg/m}^3$ . Dla wodorotlenku wapnia nie ustalono wartości chwilowej, podczas gdy dla pyłów tlenku wapnia wartość NDSCh wynosi  $6 \text{ mg/m}^3$ . Przyjęto, że głównym skutkiem narażenia na pyły wodorotlenku wapnia jest działanie żrące. Wartość NDS ustalono na podstawie analogii do wodorotlenku sodu i wodorotlenku potasu. Jak podano w rozdziale „Mechanizm działania toksycznego”, wodorotlenek wapnia w porównaniu z mocnymi zasadami nieorganicznymi ma około 2,5-krotnie słabsze działanie drażniące.

W ACGIH przyjęto stężenie  $5 \text{ mg/m}^3$  wodorotlenku wapnia za wartość TLV, nie definiując jakiej postaci fizykochemicznej wartość ta dotyczy, podczas gdy dla wodorotlenku sodu i potasu ustalono w ACGIH wartość TLV równą  $2 \text{ mg/m}^3$  jako wartość pułapową, a dla tlenku

wapnia  $2 \text{ mg/m}^3$  jako wartość średnią ważoną. W Polsce wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla wodorotlenku sodu i potasu wynoszą: NDS –  $0,5 \text{ mg/m}^3$  i NDSCh –  $1 \text{ mg/m}^3$ .

W OSHA, podobnie jak w ACGIH, zaproponowano przyjęcie stężenia  $5 \text{ mg/m}^3$  wodorotlenku wapnia za wartość TWA PEL, jednak uwzględniono wielkość cząstek pyłu i wskazano, że wartość ta dotyczy frakcji respirabilnej, a dla frakcji wdychalnej ustalono wartość  $15 \text{ mg/m}^3$ .

W SCOEL zaproponowano przyjęcie wartości OEL dla wodorotlenku wapnia na tym samym poziomie co dla tlenku wapnia, tj.  $1 \text{ mg/m}^3$  dla frakcji respirabilnej pyłu jako wartość średnią ważoną 8-godzinną i  $4 \text{ mg/m}^3$  jako wartość chwilową, biorąc pod uwagę wyniki badań przeprowadzanych w ostatnich latach na ochotnikach narażanych na tlenek wapnia oraz dane dotyczące narażenia zawodowego na tlenek wapnia i na pyły cementu.

W tabeli 6. przedstawiono wartości dopuszczalnych stężeń przyjęte w różnych państwach do oceny narażenia zawodowego na wodorotlenek wapnia.

**Tabela 6.**

**Wartości dopuszczalnych stężeń przyjęte w różnych państwach do oceny narażenia zawodowego na wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).** (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	5		
Kanada	5		
Szwecja	3	6	frakcja wdychalna
Dania	5	10	–
Francja	5	–	–
Holandia	2	5	–
Niemcy (DFG 2012)	1, frakcja wdychalna	1(2) 2	grupa C zagrożenia dla rozrodczości

cd. tab. 6.

Państwo/institucja/ organizacja	Wartość NDS, mg/m <sup>3</sup>	Wartość NDSCh, mg/m <sup>3</sup>	Uwagi
Polska	2	–	
Propozycja SCOEL (2008)	1, frakcja respirabilna	4, frakcja respirabilna	substancja w projekcie dyrektywy ustalającej czwarty wykaz SCOEL/SUM/137
Szwajcaria	2	2	
Węgry	5	–	
USA:			
– ACGIH (1979)	5	–	
– OSHA	5, frakcja respirabilna 15, frakcja wdychalna	–	
– NIOSH	5	–	
Wielka Brytania	5	–	

### Podstawy proponowanej wartości NDS

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono danych dotyczących zależności dawka-skutek u ludzi i zwierząt dla wodorotlenku wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>). Biorąc pod uwagę analogie w działaniu tlenu i wodorotlenku wapnia, który powstaje na skutek reakcji z wodą tego pierwszego, proponuje się przyjąć wartość NDS dla frakcji wdychalnej pyłu wodorotlenku wapnia na poziomie 2 mg/m<sup>3</sup> oraz przyjąć, zgodnie z zale-

ceniami SCOEL, stężenie 1 mg/m<sup>3</sup> dla frakcji respirabilnej za wartość NDS. Ponieważ substancja wykazuje działanie drażniące, zaproponowano przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) dla frakcji wdychalnej wodorotlenku wapnia na poziomie 6 mg/m<sup>3</sup> oraz dla frakcji respirabilnej na poziomie 4 mg/m<sup>3</sup>.

Nie ma podstaw merytorycznych do ustalenia wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) wodorotlenku 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 stan: skóry, górnych dróg oddechowych i aparatu ochronnego oczu.

Badania pomocnicze: małoobrazkowe zdjęcie rtg. klatki piersiowej oraz badanie spirometryczne.

### Zakres badania okresowego

Ogólne badania lekarskie ze zwróceniem uwagi na stan: skóry, górnych dróg oddechowych i aparatu ochronnego oczu. Badanie laryngologiczne, dermatologiczne i okulistyczne w zależności od wskazań lekarskich.

Badania pomocnicze: zdjęcie rtg. klatki piersiowej, badanie spirometryczne w zależności od wskazań lekarskich.

Częstotliwość badań okresowych: jeżeli wartości stężeń wodorotlenku wapnia na stanowisku pracy utrzymują się w granicach wartości NDS, to lekarz sprawujący opiekę profilaktyczną nad pracownikiem ustala częstotliwość badań okresowych wg własnego uznania.

Częstotliwość badań okresowych przy przekroczeniach wartości NDS co 2 ÷ 3 lata lub częściej, w zależności od wskazań lekarskich.

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 lub osoby przyjmowanej do pracy.

### Zakres ostatniego badania okresowego przed zakończeniem aktywności zawodowej

Ogólne badanie lekarskie i laryngologiczne.

Badania pomocnicze: zdjęcie rtg. klatki piersiowej i badanie spirometryczne.

### Narządy (układy) krytyczne

Układ oddechowy, skóra, aparat ochronny oczu, przedni odcinek gałki ocznej.

### Przeciwwskazania lekarskie do zatrudnienia

Czynna gruźlica płuc, przewlekłe zapalenie oskrzeli, rozstrzenie oskrzeli, dychawica oskrzelowa, przewlekłe nieżyty zanikowe, przerostowe i alergiczne górnych dróg oddechowych, uporczywe stany zapalne spojówek i powiek, stany zapalne rogówki i tęczówki, zaburzenia sprawności wentylacyjnej płuc, stany zapalne i alergiczne skóry.

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 hydroxide. [W:] Documentation of the TLVs® and BEIs® with other worldwide occupational exposure values. CDROM. Cincinnati, OH, USA.

Agarwal T., Vajpayee R.B., Sharma N., Tandon R. (2006) Severe ocular injury resulting from chuna packets. *Ophthalmology* 113, 960–961.

Bailey D.E., Morgareidge K. Final November 15, 1974 teratologic evaluation of FDA 73-41 (calcium oxide) in mice and rats. East Orange NJ, USA: Food and Drug Research Laboratories, Inc, 1975 (available from National Technical Information Service, Springfield VA, USA; rep no PB245-537).

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. (1998) Occupational dermatitis causing days away from work in U.S. private industry (1993). *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 ox-

ide, 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.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. Wyd. 73<sup>th</sup>. Boca Raton: CRC Press, 1993, 8–39 [http://www.chembuddy.com/?left=BATE&right=dissociation\_constants].

Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution. D. D. PERRIN Department of Medical Chemistry. Institute of Advanced Studies Australian National University, Canberra (1969) [http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1969/pdf/2002x0133.pdf].

Dunham L.J., Muir C.S., Hamner J.E. (1966) Epithelial atypia in hamster cheek pouches treated repeatedly with calcium hydroxide. *Br. J. Cancer* 20, 588–593.

ECHA, European Chemical Agency (2012) [internet: http://echa.europa.eu/].

Elpiner LI Voitenko AM (1968) Sanitarnotoksikologičeskaja ocenka cementnych antykorozyjnych pokryti pitewych tankow. *Tr. Nauch. Issled. Inst. Gig. Vod Transp.* 1, 304.

ESIS, European Substances Information System (2011) Baza danych Institute of Health and Consumer Protection (Europejskie Biuro Chemikaliów) [http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/].

- Farkas J. (1981) Caustic ulcers from lime dust. *Contact Dermatitis* 7, 59.
- Gelmetti C., Cecca E. (1992) Caustic ulcers caused by calcium hydroxide in 2 adolescent football players. *Contact Dermatitis* 27, 265–266.
- Griffith J.F. i in. (1980) Dose-response studies with chemical irritants in the albino rabbit eye as a basis for selecting optimum testing conditions for predicting hazard to the human eye. *Toxicology and Applied Pharmacology* 55, 3, (30), 501–513.
- GESTIS (2011) [<http://biade.itrust.de/biaen/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>].
- GIS, Główny Inspektor Sanitarny (2007; 2010).
- HSDB (2010) Komputerowa Baza Danych Hazardous Substances Data Bank [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?/.temp/~3qnbje:1>].
- IUCLID dataset (2011). Calcium dihydroxide. European Commission – European Chemicals Bureau, created 18.02.2000 [[http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data\\_sheets/1305620.pdf](http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data_sheets/1305620.pdf)].
- Kandarkar S.V., Hasegkar N.N., Sirsat S.M. (1981) Optical and ultrastructural pathology of vitamin A pre-treated hamster cheek pouch – exposure to lime (Ca(OH)<sub>2</sub>) and tobacco over total life span. *Neoplasma* 28, 729–737.
- Kandarkar S.V., Sirsat S.M. (1978) Changes in vitamin A conditioned hamster cheek pouch epithelium on exposure to commercial shell lime (calcium hydroxide) and tobacco – II ultrastructure. *Indian J. Cancer* 15, 14–19.
- 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.
- 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.
- Muir C.S., Kirk R. (1960) Betel, tobacco, and cancer of the mouth. *Br. J. Cancer* 14, 597–608.
- Newsom R.S.B., Oberstein S.L., Falcon M.G. (1996) An unusual corneal injury. *Br. J. Ophthalmol.* 80, 1112–1113.
- Rados J., Lipozencic J., Milavec-Puretic V. (2005) Caustic reaction caused by cement. *Acta Dermatovenerol. Croat.* 13, 114–117.
- Ribeiro D.A., Marques M.E.A., Salvadori D.M.F. (2004) Lack of genotoxicity of formocresol, paramonochloro-phenol, and calcium hydroxide on mammalian cells by comet assay. *J. Endod.* 30, 593–596.
- Ribeiro D.A., Scolastici C., de Lima P.L.A., Marques M.E.A., Salvadori D.M.F. (2005) Genotoxicity of antimicrobial endodontic compounds by single cell gel (comet) assay in Chinese hamster ovary (CHO) cells. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.* 99, 637–640.
- Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej 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, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006. *Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31.12.2008 r., 1–439*
- RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (2011) [<http://csi.micromedex.com/>].
- SAX'S Dangerous properties of industrial materials (2004) [Red.] J. Richard J., S.R. Lewis. Wiley Interscience, 11<sup>th</sup>.
- 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, Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (2008) Recommendation for Calcium oxide and calcium hydroxide. *SCOEL/SUM137/ 2008*.
- Sherman S.C., Larkin K. (2005) Cement burns. *J. Emerg. Med.* 29, 97–99.
- Sirsat S.M., Kandarkar S.V. (1968) Histological changes in the oral mucosa of the Wistar rat treated with commercial lime (calcium hydroxide) – an optical and sub-microscopic study. *Br. J. Cancer* 22, 303–315.
- Smyth H.F. Jr., Carpenter C.P., Weil C.S., Pozzani U.C., Striegel J.A., Nycum J.S. (1969) Range Finding toxicity data: list VII. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* 30, 470–476.
- 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.
- 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.
- Ufodike E.B.C., Onosiriuka B.C. (1990) *Aquacult Fish Manage* 21 (2), 181–6 [cyt. za HSDB 2010].
- 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, September 10–12. *Rev. Epidemiol. Sante Publique* 40 (suppl.1), S118–S119.



*Weiler K.J., Rüssel H.A.* (1974) Das Chromekzem durch Branntkalk. *Berufs-Dermatosen* 22, 116–123.

*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.