

TYÖTURVALLISUUSSÄÄNNÖKSIÄ VALMISTELEVA NEUVOTTELUKUNTA

7.2.2017

Kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi**HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO****Yksilöinti ja ominaisuudet**

<i>Nimi:</i>	Kalsiumoksidi
<i>Synonyymit:</i>	Poltettu kalkki; sammuttamaton kalkki
<i>CAS No:</i>	1305-78-8
<i>EINECS No:</i>	215-138-9
<i>Kaava:</i>	CaO
<i>Molekyylipaino:</i>	56,08
<i>Sulamispiste:</i>	2614 °C
<i>Kiehumispiste:</i>	2850 °C
<i>Vesiliukoisuus</i>	Hajoaminen vedessä voimakkaassa ekso- termaalisessa reaktiossa
<i>Tiheys:</i>	3,25–3,38 g/cm ³ (20 °C)

Kalsiumoksidi imee itseensä vettä ja voi reagoida ilman kosteuden kanssa, jolloin muodostuu kalsiumhydroksidia.

<i>Nimi:</i>	Kalsiumhydroksidi
<i>Synonyymit:</i>	Sammutettu kalkki
<i>CAS No:</i>	1305-62-0
<i>EINECS No:</i>	215-137-3
<i>Kaava:</i>	Ca(OH) ₂
<i>Molekyylipaino:</i>	74,10
<i>Tiheys:</i>	2,24 g/cm ³ (20 °C)

Luokitus ja merkinnät:

Kalsiumoksidilla ja kalsiumhydroksidilla ei ole harmonisoitua luokitusta EU:ssa.

Valmistajien ja maahantuojien ehdottamat luokitukset löytyvät osoitteesta <http://echa.europa.eu/fi/information-on-chemicals/cl-inventory-database>.

Esiintyminen, käyttö ja rajoitukset

Kalsiumoksidia voidaan tuottaa kalkkikivestä. Kalsiumoksidia käytetään runsaasti erilaisissa sovelluksissa, mm. rakennustarvikkeiden ja paperipigmenttien valmistuksessa, erilaisten prosessien pH-säädössä, kalkituksessa, teräksen, magnesiumin ja alumiinin tuotannossa, sekä lasin ja voiteluaineiden valmistuksessa. Suurin käyttötarkoitus on kalsiumhydroksidin valmistus.

Kalsiumhydroksidin käyttökohteita ovat mm. natriumkarbonaatin valmistus, metallurgia, muurilaastin ja muiden rakennusmateriaalien valmistus, neutralointi esimerkiksi maataloudessa ja vedenkäsittelyssä, sellun ja paperin valmistus sekä elintarvikkeissa lisäaineena. Sementin reagoidessa kosteuden kanssa muodostuu mm. kalsiumhydroksidia.

Turvallisuus- ja kemikaaliviraston kemikaalituoterekisterin mukaan kalsiumoksidin valmistusmäärä Suomessa vuonna 2015 oli 531 321 tonnia ja maahantuontimäärä 422 634 tonnia. Tuotteita oli rekisteröity 85 kappaletta, joista määrällisesti suurin on rakennusmateriaalit (22 tuotetta; 63 % Suomen valmistusmäärästä). Toiseksi tärkein tuoteryhmä on pH:n säätäjät (6 tuotetta). Muita käyttöjä ovat mm. liima- ja sideaineet (24 kpl), muut kemikaalit (16 kpl), täyteaineet (9 kpl), ja lannoitteet (5 kpl).

Kalsiumhydroksidia sisältäviä tuotteita oli vuonna 2015 Suomessa rekisteröity 321 kpl. Maahantuontimäärä oli 3065 tonnia ja Suomen valmistusmäärä 70 557 tonnia. Ylivoimaisesti suurin tuoteryhmä oli rakennusmateriaalit (197 kpl), johon kuului suuri osa Suomeen tuotavasta kalsiumhydroksidista sekä yli 50 % Suomessa valmistetusta määrästä. Lannoitteet (5 tuotetta) ja muut kemikaalit (17 tuotetta) muodostivat käyttömääriltään seuraavaksi suurimmat ryhmät. Muita pienempiä määriä käsittäviä tuoteryhmiä olivat esimerkiksi voiteluaineet ja lisäaineet (42 kpl), maalit, lakat ja vernissat (18 kpl), adsorbentit ja adsorbentit (15 kpl), liima ja sideaineet (5 kpl), stabilointiaineet (5 kpl).

Työterveyslaitoksen altistumismittausrekisterin tietojen mukaan vuosina 2009–2016 työpaikoilta (kemikaalien ja kemiallisten tuotteiden valmistus) kerättyjen ilmanäytteiden kalsiumoksidin pitoisuuden keskiarvo oli 0,45 mg/m³ (n=9). Mediaani oli 0,74 mg/m³ ja mitattu maksimipitoisuus oli 1,3 mg/m³. Näytteet edustavat hengittyvän fraktion ilmapitoisuuksia. Alveolijaetta ei ole kerätty erikseen. Lisäksi altistumismittausrekisterissä on neljä merkintää teknologiateollisuudessa tehdyistä mittauksista, joissa pitoisuudet olivat ≤ 0,002 mg/m³. Kalsiumhydroksidia oli mitattu yhdeltä työpaikalta (keskiarvo 0,1 mg/m³, maksimipitoisuus 0,15 mg/m³).

Kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin REACH-rekisteröinneissä on työntekijöiden pitkäaikaisen altistumisen DNEL-arvoksi (johdettu vaikutukseton pitoisuustaso) annettu 1 mg/m³. Arvo perustuu hengitysteitse tapahtuvan altistumisen aiheuttamiin paikallisiin hengitysteiden ärsytysvaikutuksiin. Lyhytaikaisen altistumisen DNEL on 4 mg/m³, joka pohjautuu myös paikallisiin hengitysteieärsytysvaikutuksiin. Euroopan kemikaalivirasto ECHA:n julkisesta tietokannasta ei selviä koskevatko arvot hengittyvää jaetta vai alveolijaetta. (<http://echa.europa.eu/fi/information-on-chemicals/registered-substances>).

Aineenvaihdunta

Kalsiumoksidi hydrolysoituu vesiliuoksessa kalsiumhydroksidiksi, joka hajoaa neutraaleissa biologisissa nesteissä kalsiumioneiksi ja hydroksyyli-ioneiksi (OH⁻). Happa-

missa olosuhteissa (esim. ruoansulatuskanavassa) neutraloituu emäksinen kalsiumoksidi / kalsiumhydroksidi. Kalsium on tärkeä osa päivittäistä ravintoa. Päivittäinen saantitarve on useita satoja milligrammoja kalsiumia, joten työperäisellä kalsiumoksidi- tai kalsiumhydroksidialtistumisella ei ole merkitystä kalsiumin saannin kannalta..

Terveysvaikutukset

Tarkempia kuvauksia kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin haittavaikutuksista on esitetty EU:n tieteellisen raja-arvokomitean muistiossa (SCOEL 2008) sekä saksalaisen MAK-komission muistioissa (DFG 2013, 2014). Tässä dokumentissa esitetään yhteenveto tärkeimmistä tutkimustiedoista.

Koska kalsiumoksidi hydrolysoituu kalsiumhydroksidiksi, voidaan molempien aineiden terveysvaikutuksia arvioida samanlaisiksi, ja kummallakin aineella löytyvää tietoa voidaan hyödyntää toisen aineen vaaranarvioinnissa.

Ihmisiä koskevat tiedot

Akuutin altistumisen iho- ja silmävaikutukset

Kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin emäksiset vesiliuokset aiheuttavat paikallisia ärsytysvaikutuksia (punotusta, polttavaa tunnetta tai kipua) tai ovat jopa ihoa ja limakalvoja syövyttäviä. Toistuvan altistumisen seurauksena voi ihottumaa esiintyä (DFG 2013, 2014; SCOEL 2008; Winder ja Carmody 2002).

Kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi ärsyttävät voimakkaasti silmiä aiheuttaen punotusta, kipua, sumentunutta näköä, sekä pahimmissa tapauksissa syövytysvammoja. Kirjallisuudessa on raportoitu useita tapauselostuksia työtaturmista. (DFG 2013, 2014; Innami ym. 1991; Saini ja Sharma 1993; SCOEL 2008).

Hengitystievaikutukset

Cain ym. (2004, 2008) tutkimuksissa vapaaehtoisia koehenkilöitä altistettiin kalsiumoksidille (MMAD 6,53 µm) hengitysteitse kevyen rasituksen (pyöräily) yhteydessä. Ensimmäisessä osiossa altistuspitoisuudet olivat 1, 2 ja 5 mg/m³, ja altistumisaika 20 minuuttia. Tutkimuksessa seurattiin ylähengitysteiden ärsytysoireiden ilmenemistä. Havaittiin, että koehenkilöt kokivat ensisijaisesti nenän ärsytysoireita annostason kasvaessa. Myös kurkkuaistimuksia esiintyi, sekä lieviä silmäoireita. Tutkimuksessa ei havaittu muutoksia nenän limanerityksessä eikä mukosiliaarisessa puhdistumassa. Cain ym. (2004) totesivat, että kalsiumoksidi aiheuttaa ylähengitysteiden ärsytystä pitoisuudessa 2–5 mg/m³. Toisessa kokeessa (Cain ym. 2008) vapaaehtoisten koehenkilöiden altistuspitoisuus oli 2,5 mg/m³ ja kokeen kesto 60 minuuttia. Koehenkilöt kokivat ärsytysoireiden lisääntyvän ensimmäisten 20–30 minuutin aikana, jonka jälkeen oireet pysyivät suunnilleen samalla tasolla tai heikkenivät hieman. Myös tässä tutkimuksessa nenäoireet olivat merkittävimpiä oireita, ja kurkun ja silmien oireilu lievempää.

Ruotsalaisen sellutehtaan kalsiumoksidille altistuvien työntekijöiden nenäoireita ja muita hengitystieoireita verrattiin altistumattomiin henkilöihin (Torén ym. 1996). Kokonaispölypitoisuuden ollessa 1,2 mg/m³ havaittiin muutoksia mukosiliaarisessa puhdistumassa, mutta muiden parametrien (esimerkiksi tulehdus, nenän uloshengitysvolyymi ja keuhkofunktiota mittaavat parametrit) osalta ei havaittu eroja altistumattomiin työntekijöihin verrattuna. Havaittua vaikutusta ei pidetä merkittävänä (DFG 2013, SCOEL 2008).

Sementtitehtaissa on havaittu keuhkofunktioiden heikkenemistä yli 5,7 mg/m³ kokonaispölypitoisuuksissa (alveolijakeen pitoisuus noin 1,6–3,9 mg/m³) (SCOEL 2008). Tähän liittyvissä tutkimuksissa on kuitenkin ollut kyse seka-altistumisesta, eikä niiden pohjalta ole mahdollista vetää johtopäätöksiä kalsiumoksidi- tai kalsiumhydroksidialtistumisen mahdollisista vaikutuksista keuhkofunktioihin.

Genotoksisuus ja karsinogeenisuus

Ihmisten kalsiumoksidi- tai kalsiumhydroksidialtistumiseen liittyviä genotoksisuus- tai karsinogeenisuustietoja ei ole raportoitu. (DFG 2013, 2014; SCOEL 2008).

Lisääntymistoksisuus

Kalsiumoksidi- tai kalsiumhydroksidialtistumiseen liittyviä lisääntymis- tai kehitysmyrkyllisiä vaikutuksia ei ole havaittu (DFG 2013, 2014; SCOEL 2008).

Eläinkokeiden havainnot

Akuutit vaikutukset

LD₅₀-arvo oli >2000 mg/kg rottia suun kautta altistettaessa 20 % kalsiumhydroksidiliuokselle. Kanien ihoaltistumisessa LD₅₀-arvo oli myös korkea; >2500 mg/kg (DFG 2013).

Iho- ja silmävaikutukset

Kalsiumhydroksidin vesiliuoksen on havaittu olevan eläinten ihoa ja silmiä ärsyttävä. Herkistävistä vaikutuksista ei ole viitteitä, eivätkä sellaisia vaikutuksia myöskään ole odotettavissa kemiallisten ominaisuuksien perusteella. (DFG 2014).

Genotoksisuus, karsinogeenisuus ja lisääntymistoksisuus

Kalsiumhydroksidin genotoksisia vaikutuksia on testattu solumalleilla. Kaikki tulokset ovat olleet negatiivisia (Ribeiro ym 2004, 2005).

Muutamissa vanhoissa tutkimuksissa kalsiumhydroksidia annosteltiin pitkäaikaisesti hamstereiden poskiin. Suurimmassa osassa eläimistä havaittiin paikallisia ärsytysvaikutuksia, jatkuvaa tulehdusta ja epiteelimuutoksia. Yksittäisissä eläimissä havaittiin kasvaimia, mutta johtopäätöksiä kalsiumhydroksidin mahdollisista syöpää aiheuttavista vaikutuksista ei voida tämän perusteella tehdä. (SCOEL 2008).

Lisääntymis- tai kehitystoksisia vaikutuksia ei havaittu altistettaessa rottia kalsiumhydroksidille (DFG 2013).

Kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin riskinarviointia

SCOEL:in dokumentissa (SCOEL 2008) käytiin kalsiumoksiidiin ja kalsiumhydroksiidiin liittyvä data läpi. SCOEL totesi myös, että sellaisissa tapauksissa, joissa ainekohtaista dataa ei ole saatavilla, voidaan huomioida sementillä havaittuja terveysvaikutuksia. Sementissä olevat pääkomponentit trikalsiumsilikaatti ja dikalsiumsilikaatti muodostavat kalsiumoksidia ja kalsiumhydroksidia reagoidessaan veden kanssa. Syntyvien vesiliuosten pH on vielä korkeampi kuin kalsiumoksidilla tai kalsiumhydroksidilla, ja näin ollen voidaan ajatella, että sementtialtistumiseen liittyvä altistuminen edustaa ns. pahinta mahdollista tilannetta. Lisäksi on huomioitava, että sementti voi sisältää myös muita haitallisia aineita, kuten kvartsia. (SCOEL 2008)

SCOEL:in suositus kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin alveolijakeen ilman työhygieeniseksi raja-arvoksi on 1 mg/m^3 (8 h) ja 4 mg/m^3 (15 min). Kriittisinä vaikutuksina SCOEL luetteli sensorisen ärsytyksen lyhytaikaisen altistumisen seurauksena, sekä pitkäaikaisen altistumisen aiheuttamat keuhkofunktiovaikutukset. Cain ym. (2004) tutkimuksen pohjalta SCOEL päätyi ehdottamaan raja-arvoa 1 mg/m^3 , ja tulkitse tutkimuksen altistumisolosuhteet sellaisiksi, että altistuminen olisi ollut alveolijakeelle. SCOEL:in muistiossa (SCOEL 2008) todettiin myös, että Torén ym. (1996) tutkimuksessa ei havaittu merkittäviä vaikutuksia pitkäaikaisesti altistuneilla henkilöillä. SCOEL totesi myös, että dokumentissa esitetyn sementtiin liittyvän tutkimustiedon pohjalta ei myöskään ole syytä epäillä terveyshaittoja alveolijakeen pitoisuudessa 1 mg/m^3 .

Saksalaisen MAK-komission arviossa (DFG 2013) päädyttiin suosittelemaan kalsiumhydroksidin 8 tunnin raja-arvoksi hengittyvän fraktion pitoisuutta 1 mg/m^3 ja 15 minuutin arvoksi 2 mg/m^3 . Ehdotus pohjautuu ärsytysoireisiin ja samoihin kalsiumoksidilla tehtyihin tutkimuksiin (Cain ym. 2004, 2008) joita SCOEL käytti. MAK-komission mukaan tutkimuksessa esitetty koe kuvasi kuitenkin altistumista hengittyvälle jakeelle, koska partikkelikoko oli keskimäärin $6,5 \mu\text{m}$. DFG:n raja-arvot on näin ollen annettu hengittyvälle jakeelle. 15 minuutin arvon perusteluissa todettiin, että altistuminen 5 mg/m^3 -pitoisuudessa 20 minuuttia voi aiheuttaa merkittäviä haittavaikutuksia (Cain ym. 2004), joiden takia ei voida poissulkea, ettei vastaavia vaikutuksia olisi myös 4 mg/m^3 :ssa. Tämän takia MAK-komissio päätyi SCOEL:ia alhaisempaan 15 minuutin arvoon, eli pitoisuuteen 2 mg/m^3 .

Kalsiumoksidia koskevassa arviossaan (DFG 2014) MAK-komissio totesi, että on perusteltua antaa samat raja-arvot kalsiumoksidille ja kalsiumhydroksidille.

HTP-arvon perusteet

Kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin työilmaraaja-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat niiden ylähengitysteissä aiheuttamat paikalliset ärsytysvaikutukset, joita on havaittu 2-5 mg/m³ pitoisuuksille altistuvilla henkilöillä.

Koska kalsiumoksidi hydrolysoituu vesiliuoksessa kalsiumhydroksidiksi, on perusteltua käyttää samaa tutkimustietoa kummankin aineen arvioinnissa, ja molemmille aineille on myöskin perusteltua antaa samat HTP-arvot.

Työturvallisuussäännöksiä valmisteleva neuvottelukunta esittää, että kalsiumoksidin ja kalsiumhydroksidin haittoja voidaan vähentää asettamalla hengittyvän jakeen HTP-arvoksi 1 mg/m³ (8 h) ja 4 mg/m³ (15 min).

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman pitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi*	Aine ja vertailuaika				Huomautus
		CaO		Ca(OH) ₂		
		8 h	15 min	8 h	15 min	
		mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	
Suomi	2014	2		5		
Ruotsi	2016	1	2,5	3	6	hengittävä pöly
Norja	2016	2		5		
Tanska	2016	2		5		
Belgia	2016	2		5		
Iso-Britannia	2016	2		5		
Ranska	2016	2		5		
Saksa (DFG)	2016	1	2	1	2	hengittävä pöly
Saksa (AGS)	2016	1	2	1	2	hengittävä pöly
Sveitsi	2016	2	2	5		hengittävä pöly
EU (SCOEL)	2008	1	4	1	4	alveolijae
USA (ACGIH)	2016	2		5		
USA (NIOSH)	2016	2		5		
Ehdotus, Suomi	2017	1	4	1	4	hengittävä pöly

(ACGIH 2016; IFA 2016; STM 2014)

* Voimassa olevan raja-arvoluettelon julkaisuvuosi tai vuosi jolloin arvot tarkistettu Gestis-tietokannasta (IFA 2016).

Viitteet

- ACGIH, The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2016): 2016 TLVs® and BEIs® with 7th Edition Documentation, CD-ROM, Publication #0113CD. Cincinnati, USA.
- Cain WS, Jallowayski AA, Kleinman M, Lee N-S, Lee B-R, Ahn B-H, Magruder K, Schmidt R, Hillen BK, Warren CB, Dwight Culver B (2004): Sensory and associated reactions to mineral dusts: Sodium borate, calcium oxide, and calcium sulfate. *J Occup Environ Hyg* 1, 222-236.
- Cain WS, Jallowayski AA, Schmidt R, Kleinman M, Magruder K, Lee KC, Dwight Culver B (2008): Chemesthetic responses to airborne mineral dusts: boric acid compared to alkaline materials. *Int Arch Occup Environ Health* 81, 337-345.
- DFG (2013): Calciumhydroxid. The MAK collection for occupational health and safety. Deutsche Forschungsgemeinschaft.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb130562yold0054/pdf>
- DFG (2014): Calciumoxid. The MAK collection for occupational health and safety. Deutsche Forschungsgemeinschaft.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb130578d0056/pdf>
- IFA, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherungen (2016): GESTIS-International limit values for chemical agents. Occupational exposure limits (OELs).
<http://limitvalue.ifa.dguv.de/>.
- Innami M, Murakami J, Kozuka Y (1991): Three cases of lime alkali burns. *Folia Ophthalmol Jpn* 42, 1992-1997.
- Ribeiro DA, Marques MEA, Salvadori DMF (2004): Lack of genotoxicity of formocresol, paramonochlorophenol, and calcium hydroxide on mammalian cells by comet assay. *J Endod* 30, 593-596.
- Ribeiro DA, Scolastici C, de Lima PLA, Marques MEA, Salvadori DMF (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.
- Saini JS ja Sharma A (1993): Ocular chemical burns: Clinical and demographic profile. *Burns* 19, 67-69.
- SCOEL, Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (2008): Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for calcium oxide (CaO) and calcium hydroxide (Ca(OH)₂). SCOEL/SUM/137 February 2008.
ec.europa.eu/social/BlobServlet?docId=3866&langId=en
- STM, Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö (2014): HTP-arvot 2014. Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Helsinki, Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön julkaisu 2014:2.
http://www.stm.fi/c/document_library/get_file?folderId=9882186&name=DLFE-30018.pdf
- Torén K, Brisman J, Hagberg S, Karlsson G (1996): Improved nasal clearance among pulp-mill workers after the reduction of lime dust. *Scand J Work Environ Health* 22, 102-107.
- TTL, Työterveyslaitos (2014): Työhygieenisten altistumismittausten rekisteri, Työterveyslaitos, Helsinki.
http://www.ttl.fi/fi/rekisterit/tyohygieenisten_altistumismittausten_rekisteri/Sivut/default.aspx
- Winder C ja Carmody M (2002): The dermal toxicity of cement. *Toxicol Ind Health* 18, 321-331.