

Katedra i Zakład  
Medycyny  
i Epidemiologii  
Środowiskowej

41-808 Zabrze, Zabrze,  
ul. Jordana 19  
[www.sum.edu.pl](http://www.sum.edu.pl)

prof. dr hab.n.med.  
Jadwiga Joško-Ochojska  
tel.: (+48 32) 275 50 63  
fax: (+48 32) 272 28 47

SEKRETARIAT

tel.: (+48 32) 272 28 47  
tel.: (+48 32) 275 50 63

fax: (+48 32) 27228 47  
[medsrod@sum.edu.pl](mailto:medsrod@sum.edu.pl)

## OCENA

# TOKSYCZNOŚCI I SZKODLIWOŚCI

## MIESZANKI WYPEŁNIAJĄCEJ GEOSZYB W KLASIE 1.0, 4.5 i 7.5

w oparciu o złożone dokumenty i wyniki badań laboratoryjnych

Zabrze – luty 2019 r.

*Niniejsze opracowanie zawiera 7 numerowanych, parafowanych stron i stanowi całość*



Na zlecenie: **PGE Ekoserwis sp.z o.o.** (50-222 Wrocław, pl. Staszica 30) dokonano oceny toksyczności i szkodliwości

### **MIESZANKI WYPEŁNIAJĄCEJ GEOSZYB w klasie 1.0, 4.5, 7.5**

wytwórca/dostawca: PGE Ekoserwis Sp. z o.o. 50-222 Wrocław, ul. Pl. Staszica 30

**Podstawą oceny ww. produktu były dane literaturowe oraz posiadane informacje własne, w oparciu o dostarczone przez Zleceniodawcę następujące materiały:**

- **Zlecenie na wykonanie** „Oceny toksyczności i szkodliwości MIESZANKI WYPEŁNIAJĄCEJ GEOSZYB w klasie 1.0, 4.5, 7.5 z dnia 20.11.2018
- **Karta charakterystyki:** Mieszanka GEOSZYB KCH/GEOSZYB, edycja 7, aktualizacja 5.11.2018r.
- **Raport z badań nr 5073a/2018** Centralne Laboratorium, Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki „ENERGOPOMIAR” Sp. z o.o. z dnia 10.01.2019
- **Sprawozdanie z badań nr BCR/2/2/2019 – Wyniki badania promieniotwórczości metodą spektrometrii gamma** (Zespół Laboratoriów Badawczych i Wzorcujących GIG, Katowice 7.01.2019)
- **Sprawozdanie z badań nr BCR/2/3/2019 – Wyniki badania promieniotwórczości metodą spektrometrii gamma** (Zespół Laboratoriów Badawczych i Wzorcujących GIG, Katowice 7.01.2019)
- **Sprawozdanie z badań nr BCR/2/4/2019 – Wyniki badania promieniotwórczości metodą spektrometrii gamma** (Zespół Laboratoriów Badawczych i Wzorcujących GIG, Katowice 7.01.2019)
- **Instrukcja bezpiecznego stosowania zestawianej mieszanki wypełniającej GEOSZYB KLASY 1.0, 4.5 i 7.5** (znak IS3/GS/2018 data wydania 14.01.2019)

#### **1. Opis i przeznaczenie ocenianych produktów<sup>1</sup>:**

Mieszanka GEOSZYB przeznaczona jest przede wszystkim do stosowania w podziemnych wyrobiskach zakładów górniczych niemietanowych i metanowych ze stopniem „a”, „b” i „c” niebezpieczeństwa wybuchu metanu oraz klasy „A” i „B” zagrożenia wybuchem pyłu węglowego. Mieszanka GEOSZYB przeznaczona jest przede wszystkim do wypełniania (podsadzania) wyrobisk szybowych lub pustek powstałych na powierzchni w wyniku eksploatacji oraz innych aplikacjach, w których mieszanka spełnia wymagania techniczne.

#### **2. Skład chemiczny i właściwości ocenianego preparatu:**

Mieszanka jest mieszaniną kruszywa o uziarnieniu ciągłym (np. lupek przywęglowy – kamień kopalniany) oraz spoiwa (klinkier cementu portlandzkiego 1-25%). Mieszanki produkowane są w 3 klasach wytrzymałości na ściskanie.

- Wygląd: stały, po zarobieniu plastyczna lub płynna masa
- Skład ziarnowy – nie podano
- Zawartość SiO<sub>2</sub> /w przeliczeniu na stan wyjściowy/ - nie podano

<sup>1</sup> Wyłącznie na podstawie informacji Producenta.

- pH w roztworze wodnym 10-13
- palność – nie palny
- Wartości stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych – poniżej normy

### 3. Wymagania i badania:

Mieszanki wypełniające GEOSZYB w klasie 1.0, 4.5, 7.5 powinny być jednorodne, produkowane zgodnie z zatwierdzonym procesem technologicznym, z surowców analogicznych do tych, które były używane do wyprodukowania próbnej partii zakwalifikowanej do eksploatacji na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych i eksploatacyjnych. Producent zobowiązany jest przedstawić na żądanie odbiorcy zaświadczenie o wynikach obowiązujących, aktualnych badań.

### 4. Toksyczność i szkodliwość składników produktu:

Ze względu na charakter i zastosowanie ocenianego produktu głównymi zagrożeniami są:

- pył
- działanie żrące (skóra, błony śluzowe, spojówki oczu)
- działanie alergizujące

Pył przemysłowy **stanowi jeden z głównych czynników szkodliwych występujący w środowisku pracy** - jest aerozolem, w którym fazę rozproszoną stanowią cząstki stałe, którego źródłem są procesy produkcyjne w przemyśle. Z uwagi na rodzaj działania chorobotwórczego wyróżniamy pyły o działaniu: **drażniącym, zwłókniającym, toksycznym, alergizującym, rakotwórczym**.

Skutki biologiczne wdychanego pyłu na układ oddechowy zależą od wielu czynników. Podstawowe znaczenie ma stężenie wdychanego pyłu oraz stopień jego rozdrobnienia. Ilość pyłu wnikaącego do płuc zależy także w dużej mierze od objętości powietrza wentylowanego w jednostce czasu. Stąd ryzyko działania chorobotwórczego pyłu wzrasta u pracownika wykonującego ciężką pracę fizyczną. Rodzaj działania biologicznego pyłu jest w dużej mierze uwarunkowany jego właściwościami chemicznymi. Pyły nierozpuszczalne w wodzie docierają do pęcherzyków płucnych i ulegają fagocytozie przez makrofagi. Niektóre z nich, jak np. pył krzemionki wywierają działanie cytotoksyczne i prowadzą do zwłóknienia tkanki płucnej. Również właściwości fizyczne pyłu, np. budowa krystalograficzna jego cząsteczki, modyfikują działanie chorobotwórcze. Działanie to może również ulegać zmianie pod wpływem innych substancji zawartych w pyłach nawet w niewielkich ilościach. Na przykład domieszka metali śladowych, czy glinokrzemianów w pyłach kopalnianych modyfikuje działanie zwłókniające krzemionki. Istnieje ponadto szereg niedostatecznie poznanych właściwości osobniczych, które determinują wrażliwość na działanie pyłu. Niektóre z nich są uwarunkowane genetycznie, inne stanowią wrodzone lub nabyte nieprawidłowości dróg oddechowych, upośledzające zdolność wydalania pyłu. Układ oddechowy wykazuje duże zdolności eliminacji pyłu drogą odkaszuszania ze śluzem oskrzelowym. W procesie tym wydatnie współdziałają rzęski oskrzelowe, ułatwiające transport śluzu do górnych dróg oddechowych. Około 2/3 wdychanego pyłu zostaje natychmiast wydalone z powietrzem wydychanym, nie zatrzymuje się zupełnie w drogach oddechowych. Dzięki właściwościom samooczyszczania płuc tylko niewielka część wdychanego pyłu, bo około 5%, zostaje zatrzymana w układzie oddechowym.

Na ogólną toksyczność pyłów przemysłowych wpływa również zawartość **wolnej krzemionki**. Obecność krzemionki w pęcherzykach płucnych powoduje pojawienie się licznych makrofagów fagocytydujących krzemionkę w stopniu większym niż inne pyły. Sfagocytowane cząstki krzemionki działają cytotoksycznie; rozplem komórek plazmatycznych i fibroblastów prowadzi do wytwarzania włókien kolagenowych ulegających z czasem hialinizacji. Prowadzi to do powstania typowej pylicy płuc. W miarę wzrostu średnicy ziarna maleje szybkość ruchów własnych cząstki, względnie szybkość ruchów Browna, a więc maleje jej szybkość dyfuzji, rośnie natomiast grawitacyjna szybkość sedymentacji i zdolność osadzania się na zasadzie siły odśrodkowej przy zmianach kierunku strumienia powietrza w nosogardzieli, tchawicy i drzewie oskrzelowym.

Ziarna duże (powyżej 50 - 100  $\mu\text{m}$ ) osadzają się wydajnie w górnych drogach oddechowych skąd na skutek odkasznięcia, odpluwania, czyszczenia nosa itp. mogą ulec szybkiemu usunięciu i nie wpływają na efekt toksyczny (część z nich może ulegać połknięciu i następnie jest wchłaniana w przewodzie pokarmowym). Szczególnie niebezpieczne są cząstki o wielkości poniżej 10  $\mu\text{m}$  (frakcja respirabilna pyłu), które przenikają bezpośrednio do pęcherzyków płucnych. Rzeczywista wchłanianie do krwioobiegu aerozoli odłożonych w drogach oddechowych zależy od ich rozpuszczalności oraz od tego, na jakim odcinku cząstki te zostały nagromadzone. nierozpuszczalne i trudno rozpuszczalne pyły mogą ulec wtórnemu usunięciu z dróg oddechowych, jeśli zostały odłożone na niezbyt głębokich odcinkach. Oskrzeliki oddechowe oraz pęcherzyki płucne są pozbawione rzęsek. Substancje nierozpuszczalne tu zdeponowane usuwane są bardzo wolno (głównie poprzez pinocytotezę ściany pęcherzyka lub fagocytotezę przez makrofagi pęcherzykowe). Szybkość zaniku pyłów nierozpuszczalnych z układu oddechowego ma charakter wielofazowy. Pierwsza, szybka faza ma okres połowicznego zaniku rzędu godzin i wiąże się z rzęskowym transportem z górnych odcinków dróg oddechowych. Z odcinków głębszych proces ten trwa znacznie dłużej, okres połowicznego zaniku nierozpuszczalnych pyłów z pęcherzyków płucnych może być rzędu setek dni.

**Cement** - to rodzaj spoiwa hydraulicznego twardniejącego po zarobieniu wodą, ale potem nie ulegającego jej działaniu. *Cement portlandzki* (najczęściej stosowany rodzaj wysokowartościowych cementów) jest mieszaniną składającą się z:

- **krzemianu trójwapniowego (50 - 65 %);**
- **krzemianu dwuwapniowego (15 - 25 %);**
- **glinianu trójwapniowego (5 - 15 %);**
- **czterowapniowego związku tlenu glinowego i żelazowego (5 - 15 %).**

Poza wymienionymi, w niewielkich ilościach występują:  $\text{CaO}$ ;  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2$ ; i w ilościach śladowych: związki niklu, chromu i kobaltu.

Rozpylony w powietrzu cement drażni śluzówkę nosa i jamy ustnej, wywołuje niekiedy bolesne owrzodzenie a nawet przebicie przegrody nosowej. Pył cementowy wywołuje zapalenie spojówek a nawet ogniska martwicze. Na rogówce tworzą się zmętnienia i blizny, a w ciężkich przypadkach możliwe jest przebicie gałki ocznej i utrata wzroku. Długotrwałe oddziaływanie cementu powoduje żrące owrzodzenia skóry, które goją się bardzo wolno, pozostawiając niekiedy ogromne blizny, a niekiedy *bliznowce (keloidy)*. Przyczyną tych zmian jest zawarty w cemencie tlenek wapniowy wykazujący silne działanie zasadowe. Najczęściej występującą zmianą skórną jest "*świerzb cementowy*", przypominający zewnętrznie prawdziwy *świerzb*, a polegający na pojawieniu się drobnych, swędzących guzków na odkrytych częściach ciała, zwłaszcza między palcami, na grzbietowej powierzchni rąk oraz na twarzy. W nocy swędzenie potęguje się. Zadrapania często ulegają wtórnemu

zakażeniu i wówczas tworzą się czyraki i ropnie. Schorzenie często rozprzestrzenia się po całym ciele. Zapalenia skóry powstające na skutek narażenia pracownika na pył cementu są zaliczane do najczęściej występujących dermatoz zawodowych i stanowią 25 - 50 % ogółu przypadków tych chorób. Poza zmianami skórnymi o charakterze wyprysku (*eczema*), cement wilgotny może powodować oparzenia chemiczne. Dodanie wody do suchego cementu portlandzkiego wywołuje reakcje chemiczne, w wyniku których tworzy się  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i pH mieszaniny wzrasta do wartości ok. 12,9. 2-godzinny kontakt skóry z wilgotnym cementem (zaprawą cementową) może stać się przyczyną oparzeń 3-go stopnia, (często przyczyną jest przedostanie się wilgotnej zaprawy do obuwia).

Oddziaływanie pyłu cementowego na dalsze odcinki dróg oddechowych prowadzi najczęściej do przewlekłego zapalenia oskrzeli i astmy oskrzelowej (w przypadku zawodowego narażenia, zwykle dopiero po 10-cio letniej ekspozycji).

NDS dla pyłów zawierających klinkier cementu portlandzkiego wynoszą odpowiednio: pył respilabilny:  $2\text{mg}\cdot\text{m}^3$ , pył całkowity  $6\text{mg}/\text{m}^3$ .

Pylica cementowa, będąca końcowym efektem oddziaływania pyłu cementowego na układ oddechowy człowieka - jest rozpoznawana tylko u niewielkiego odsetka osób. W literaturze światowej pojawiło się kilka doniesień na temat prawdopodobnego rakotwórczego działania pyłu cementowego (związki 6-wartościowego chromu). Przeprowadzone dotychczas badania epidemiologiczne dotyczące karcinogennego działania cementu są niewystarczające i nie upoważniają do wyciągania jakichkolwiek wniosków.

Działanie alergizujące produktów cementowych wynika z zawartości w nich związków chromu. Najczęstszym efektem jest zawodowy wyprysk kontaktowy. Najsilniejsze właściwości uczulające ma chrom sześciowartościowy. Szczególnie nasilone objawy występują u osób uczulonych na chrom, których, jak wynika z badań, w Polsce przybywa. W przypadku przeniknięcia związków chromu do organizmu drogą doustną efektem może być układowy wyprysk kontaktowy, co jednak występuje rzadko.

**Piasek kwarcowy** - należy do ważniejszych produktów technicznych zawierających krzemionkę krystaliczną i wykorzystywanych w przemyśle. NDS dla pyłu zawierające wolną (krystaliczną) krzemionkę 2-50 %: dla pyłu całkowitego wynosi  $4,0\text{ mg}/\text{m}^3$ , dla respilabilnego -  $1,0\text{ mg}/\text{m}^3$ . Wieloletnie wdychanie może prowadzić do pylicy płuc (krzemica) i prawdopodobnie nowotworów (IARC - krzemionka krystaliczna: dowód działania rakotwórczego u zwierząt doświadczalnych – wystarczający, u ludzi – ograniczony. Ocena ogólna - czynnik prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi (Grupa 2A). Polska - krzemionka krystaliczna - substancja prawdopodobnie rakotwórcza.

**Związki wapnia** - w zależności od zawartości  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wykazują mniej lub bardziej nasilone właściwości drażniące skórę i błony śluzowe (głównie spojówki i rogówkę - do nieodwracalnych zmian grożących utratą wzroku włącznie). Przy dłuższej ekspozycji na wodorotlenek wapnia (*wapno gaszone*), na skórze powstają często guzki, pokryte początkowo ciemnymi strupkami, które następnie stają się bardzo bolesnymi, wyraźnie ograniczonymi, głębokimi owrzodzeniami o gładkim dnie, często otoczone jak gdyby wałem (tzw. *ptasie oczka*). Dookoła owrzodzeń skóra jest niezmienną. Gojenie następuje bardzo wolno. Schorzenie może przybrać charakter przewlekłego wyprysku, szczególnie u osób nadmiernie pocących się. Obserwuje się również inne objawy toksycznego działania związków wapnia: zapalenie skóry czy zniekształcenie paznokci. Zmiany dotyczą najczęściej rąk i dolnych części przedramion. Zmiany na skórze występują częściej przy równoczesnej ekspozycji na wysoką lub bardzo

niską (szczególnie przy dużej prędkości ruchu powietrza) temperaturę otoczenia. W zależności od stopnia dyspersji - związki wapnia wykazują potencjalne właściwości pylicogenne.

Istotnym czynnikiem wpływającym na szkodliwość ocenianych mieszanin jest również stopień ich skażenia radioaktywnego. Zgodnie z zaleceniami GIG, odpady w których stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych nie przekraczają wartości  $f_1 < 1,2$  i  $f_2 < 240$  Bq/kg spełniają najbardziej rygorystyczne wymagania i mogą być stosowane w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi lub inwentarza żywego.

#### 5. Ogólna charakterystyka szkodliwości ocenianego preparatu:

Oceniana mieszanka ma konsystencję stałą, proszkową, jest bez zapachu. Dane literaturowe oraz posiadane informacje własne (na podstawie przedstawionych składów ziarnowych materiałów o podobnym składzie) wskazują na możliwość dużej resorpcji w dolnych odcinkach układu oddechowego (pęcherzyki płucne) cząstek pyłu zawieszzonego. Jednocześnie, wyniki badań przeprowadzonych w **Laboratorium Technologii Materiałów i Konstrukcji Sprzętu Ochronnego, GIG Katowice** wskazują na dużą zdolność ochronną półmasek filtrujących, przeciwpyłowych klasy P2 /lub wyższej/ przy stosowaniu podobnej klasy spoiw.

Działanie szkodliwe na organizm człowieka jest ogólnie znane - analogiczne jak w przypadku typowych, uszlachetnionych zapraw stosowanych zarówno w budownictwie jak i górnictwie (z jednej strony - działanie pylicogenne /wolna krzemionka/, drażniące i potencjalnie uczulające<sup>2</sup> substancji wyjściowych, z drugiej - działanie parzące<sup>3</sup>).

Oceniane spoiwo charakteryzuje również stosunkowo duża zawartość związków alkalicznych, co znacznie zwiększa ryzyko działania drażniącego na błony śluzowe (zwłaszcza oka) i skórę (zwłaszcza w warunkach ekspozycji przewlekłej u pracowników nie stosujących odzieży ochronnej i/lub nie przestrzegających podstawowych zasad higieny osobistej).

Stosowane w niewielkich, niekiedy śladowych ilościach dodatki uszlachetniające<sup>4</sup>, nie wpływają w sposób istotny na toksyczność ocenianego spoiwa, która z wiadomych względów, nie może być mała i jest zbliżona do szeroko stosowanych w budownictwie i górnictwie zapraw, klejów czy pianek produkowanych na bazie cementów i związków mineralnych.

Ze względu na potencjalne właściwości alergenne, unikać bezpośredniego kontaktu wodnej mieszaniny GEOSZYB z nieosłoniętymi częściami ciała pracowników.

#### 6. Zalecana profilaktyka oraz środki ostrożności:

Jak w Dokumentacji Producenta.

#### 7. Pierwsza pomoc.

Bez zastrzeżeń.

<sup>2</sup> spowodowane nawet śladową obecnością związków chromu i niklu - pierwiastków o udowodnionych właściwościach alergicznych.

<sup>3</sup> wysokie pH roztworu wodnego

<sup>4</sup> wyłącznie na podstawie posiadanych informacji własnych.



## WNIOSKI:

### Przy spełnieniu warunków:

- stosowaniu właściwej odzieży ochronnej i środków ochrony osobistej;
- przestrzeganiu przepisów BHP i zaleceń profilaktycznych podanych przez Producenta

### prace z użyciem

#### MIESZANKI WYPEŁNIAJĄCEJ GEOSZYB w klasie 1.0, 4.5 i 7.5

wytwórca/dostawca: PGE Ekoserwis Sp. z o. o 50-222 Wrocław, ul. Pl. Staszica 30  
/zgodnie z przeznaczeniem i zaleceniami Producenta/

### nie stanowią zagrożenia dla zdrowia i życia pracowników

W ten sposób uznać należy, że **Mieszanki wypełniające GEOSZYB w klasie 1.0, 4.5 i 7.5** spełniają wymagania Rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 roku, w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu w podziemnych zakładach górniczych (Dz.U. z dnia 9.06.2017, poz. 1118) a w szczególności wymóg nietoksyczności o którym mowa w §28 pkt.2 tego Rozporządzenia.

Zabrze, luty 2019 r.

### Opracował:

dr hab. n. med. Janusz Kasperczyk

**ADJUNKT**  
Katedry i Zakładu Medycyny  
i Epidemiologii Środowiskowej  
Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach  
dr hab. n. med. Janusz Kasperczyk

mgr inż. Helga Małecka



### Zatwierdził:

prof. dr hab.n.med. Jadwiga Joško-Ochojska

**KIEROWNIK**  
Katedry i Zakładu Medycyny  
i Epidemiologii Środowiskowej  
Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach  
prof. dr hab. n. med. Jadwiga Joško-Ochojska

### Rozdzielnik:

3 egz. Zleceniodawca;

1 egz. /z potwierdzeniem odbioru przez Zleceniodawcę/

Katedra i Zakład Medycyny i Epidemiologii Środowiskowej