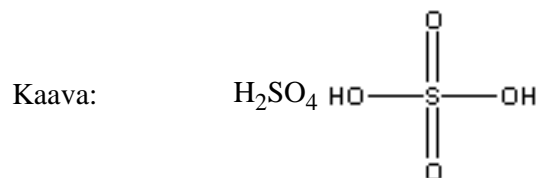


10.12.2001

RIKKIHAPPO**Ehdotus HTP -arvoiksi****Yksilöinti ja ominaisuudet**

CAS No: 7664-93-9
EEC No: 016-020-00-8
EINECS No: 231-639-5



Molekyylipaino: 98,1
Tiheys: 1,84
Sulamispiste: 10 °C
Kiehumispiste: 315-388 °C

Rikkihappo on tiheä, öljymäinen, väritön ja hajuton syövyttävä neste.

Varoitusmerkki: C
Luokitus: C;R35
R-lauseet: 35
S-lauseet: (1/2-)26-33-36/37-45

Esiintyminen ja käyttö

Rikkihappoa käytetään Suomessa mm. lannoiteteollisuudessa, titaanidioksidin ja alumiinisulfaatin valmistuksessa, selluloosa- ja metalliteollisuudessa, viskoosin valmistuksessa sekä lyjyakkujen elektrolyytinä.

Kahdessa suomalaisessa akkutehtaassa mitattiin työilman rikkihappopitoisuudeksi vv. 1984-6 0,06-1,06 mg/m³ ja 0,40-0,63 mg/m³. Harjavallan nikkelintuotannossa työilman rikkihappopitoisuus oli vv. 1984-6 0,54-0,60 mg/m³ ja Kokkolan sinkkitech-taalla 1981-1985 0,41-0,60 mg/m³ (Tuominen ja muut, 1989).

Vuosina 1994-1999 suoritetuissa Työterveyslaitoksen mittauksissa saatiin pitoi-

suusalueeksi massan, paperin ja kartongin valmistuksessa (21 mittausta) 0,007-0,09mg/m³, muiden metallituotteiden valmistuksen toimialalla (11 mittausta) 0,02-0,14mg/m³, akkujen ja paristojen valmistuksessa (12 mittausta) 0,07-0,47mg/m³ ja elektronisten piirien ym. valmistuksessa (10 mittausta) 0,05-0,2 mg/m³.

Saksalaisissa galvanointilaitoksissa mitattiin kiinteistä mittauspisteistä työilman rikki-happopitoisuudeksi alle 0,007 - 0,058 mg/m³ kahdessatoista laitoksessa suoritetuissa 53 mittauksessa. Henkilökohtaisissa näytteissä pitoisuudet vaihtelivat alle 0,007- 0,0523 mg/m³ (Anon., 2000). Korkein pitoisuus mitattiin eloksointilaitoksessa, jossa ei ollut paikallispoistoja. Puolet mittauksista osoitti alle 0,01 mg/m³ pitoisuutta.

Aineenvaihdunta

Tiedot rikkihapon aineenvaihdunnasta ovat puutteelliset. Aerosolin koko osaltaan määrää, mihin osaan hengitysteissä rikkihappo vaikuttaa.

Terveysvaikutukset

Eläinkokeiden havainnot

Rikkihappo syövyttää ihoa, silmiä ja limakalvoja. Se aiheuttaa keuhkoputken supistumista ja kurkunpään kouristelua sekä keuhkovaurioita. Rikkihapposumun hiukkaskoko vaikuttaa olennaisesti hengitysvastukseen. Keuhkojen virtausvastus kasvoi puo-lella, kun marsut hengittivät 0,3 mg/m³ 0,3 µm:n sumua, 0,7 mg/m³ 1 µm:n sumua ja 6 mg/m³ 2,5 µm:n sumua (Amdur ja muut, 1978).

Altistettaessa kaniineita pitoisuudelle 0,25 mg/m³ tunnin päivässä viitenä päivänä viikossa 12 kuukauden ajan havaittiin keuhkoputken hiukkasten puhdistumassa muu-toksia ja limaa erittävien solujen määrän kasvua (Gearhart ja Schlesinger, 1989).

Altistettaessa apinoita hengitysteitse rikkihapolle kahden vuoden ajan esiintyi lieviä kudosisvaurioita pitoisuudella 0,38 mg/m³ hiukkaskoon ollessa 2,15 µm, ja hengityk-sen jakautumisen vähäisiä muutoksia pitoisuudella 0,48 mg/m³ hiukkaskoolla 0,54 µm (Alarie ja muut, 1973).

Rotilla suoritetuissa tutkimuksissa on osoitettu rikkihappoaerosolin vaikutuksen koh-distuvan kurkunpään. Vähäisiä muutoksia havaittiin jo alimmalla tutkitulla pitoi-suudella 0,3 mg/m³ (ESA, 1999).

Altistettaessa kaniineita 2 tuntia päivässä 4 päivän ajan hengitysteitse pitoisuuksille 0,5, 0,75 ja 1 mg/m³ rikkihappoa havaittiin immuunijärjestelmää vaimentavia vaiku-tuksia pitoisuudesta 0,75 mg/m³ alkaen (Zelikoff ja muut, 1994).

Ihmisiä koskevat tiedot

Rikkihapon roiskeet syövyttävät voimakkaasti ihoa aiheuttaen syviä ja tuskallisia haa-voja. Rikkihapon roiskuminen silmään aiheuttaa vakavia silmävaurioita.

Nieltynä rikkihapon on kuvattu aiheuttaneen erityisesti ruokatorven ja mahalaukun kuoliota.

Rikkihappo ei normaalitilassa ärsytä silmiä eikä hengitysteitä, koska se haihtuu hitaasti huoneenlämmössä. Kuumennettaessa siitä vapautuu höyryjä, jotka ärsyttävät ja voivat aiheuttaa hengenahdistusta.

Rikkihappohöyryt voivat vahingoittaa hammaskiillettä (Tuominen ja muut, 1989).

Rikkihapon tiedetään aiheuttavan myös ns. RADS'ia (reactive airways' dysfunction syndrome), jossa äkillisen altistumisen seurauksena ilmenee keuhkoputkien supistumistaipumusta, mikä saattaa kestää kuukausia tai jopa vuosia (Nordman ja Keskinen, 2000).

Useissa epidemiologisissa tutkimuksissa on havaittu rikkihappoa sisältävien vahvojen mineraalihappojen sumun aiheuttavan nenän sivuontelon, kurkunpään tai keuhk-kosyöpää (IARC, 1992). Joissain näistä tutkimuksista on havaittu annosvasteriippu-vuus.

Terästeollisuuden 1031 työntekijän 10 vuoden jatkoseurannankin jälkeen kurk-kusyöpäriski pysyi koholla, ja oli 2,2-kertainen (luottamusväli 1,2-3,7). Alkuperäinen tutkimus kuului osana edellä mainittuun IARC:in vuoden 1992 arvion aineistoon (Steenland, 1997). Vuosina 1975-1979 oli rikkihappopitoisuus henkilökohtaisissa näytteissä (n=15) keskimäärin 0,19 mg/m³ ja kiinteissä mittauspisteissä (n=34) keski-määrin 0,29 mg/m³.

Tapausselostuksena on julkaistu 65-vuotiaan sähkötrukin kuljettajan kurkunpään seudun invasiivinen syöpä, jonka katsottiin aiheutuneen huonosti huollettujen lyijyak-kujen aiheuttamasta rikkihappoköyryaltistuksesta (Houghton ja White, 1994)

Kolmella työntekijällä havaitun nenänielun syövän epäiltiin johtuvan pitkäaikaisesta altistumisesta rikkihappohöyrylle (Ho ja muut, 1999). Samalla työpaikalla tietoliikenne-rytöksessä työskennelleiden työilman rikkihappopitoisuudeksi ilmoitettiin 0,18 mg/m³.

Aivan äskettäisessä kanadalaisessa tapausverrokkitutkimuksessa oli rikkihapolle työssä altistuneilla 2,2-kertainen (vaihteluväli 1,2-4,3) riski sairastua ruokatorvisyöpään ja 2,8-kertainen (1,2-6,1) riski sairastua nimenomaan ruokatorven levyepiteelisyöpään (Parent ja muut, 2000).

Ehdotus HTP-arvoiksi

Rikkihapon HTP-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen hengitysteitä ärsyttävät ja sumumuotoisen rikkihapon ylähengitysteiden kasvaimia aiheuttavat vaikutukset.

Ärsytysvaikutuksia on esiintynyt jo pitoisuudella 0,3 mg/m³ ja kasvaimia mahdollisesti jo pitoisuudella 0,18 mg/m³. Sen vuoksi rikkihapon haitallisia vaikutuksia voidaan minimoida asettamalla sen HTP-arvoksi 8 tunnin altistuksessa 0,2 mg/m³ ja 15 minuutin altistuksessa 1 mg/m³.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta ehdottaa, että rikkihapon pitkäaikaisen altistuksen HTP-arvoksi vahvistettaisiin 0,2 mg/m³ 8 tunnin vertailuajalla.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta ehdottaa, että lyhytaikaisen altistuksen HTP-arvoksi vahvistettaisiin 1 mg/m³ 15 minuutin vertailuajalla.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman epäpuhtauden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2000	-	1	-	3			
Ruotsi	2000	-	1	-	3			
Norja	2001	-	0,1	-	-		K	
Tanska	2000	-	1	-	-			
Hollanti	2000	-	1	-	-			
Saksa, MAK	2000	-	-	-	1	-	-	E*, DFG
Englanti, OES	2001	-	1	-	-			
ACGIH	2001	-	(1)	-	(3)	-	-	A2 ^(M)
EU	2000	-	-	-	-			
Ehdotus, Suomi	2002	-	0,2	-	1	-	-	-

* E = einatembare Fraktion, hengittyvä pöly

^(M) = Classification refers to sulfuric acid contained in strong inorganic acid mists, luokitus koskee vahvojen epäorgaanisten happosumujen rikkihappoa

Viitteet

Alarie, Y., Busey, W.M., Krumm, A.A., ja muut (1973): Long-Term Continuous Exposure to Sulphuric Acid Mist in Cynomolgus Monkeys and Guinea Pigs, *Arch Environ Health* **27**, 16-24.

Amdur, M.O., Dubriel, M., ja Creasia, D.A. (1978): Respiratory Response of Guinea Pigs to Low Levels of Sulfuric Acid, *Environ Res* **15**, 418-423.

Anon. (2000): Stoffbelastungen am Arbeitsplatz, *Amtliche Mitteilungen Bundesanstalt Arbeitsschutz Arbeitsmedizin* 3/2000, 3-5.

ESA (1999): Technical Recommendation Concerning Exposure to Sulphuric Acid Aerosols, 2 ss.

Gearhart, J.M. ja Schlesinger, R.B. (1989): Sulfuric Acid- Induced Changes in the Physiology and Structure of the Tracheobronchial Airways, *Environ Health Perspectives* **79**, 127-137.

Ho, C.-K., Lo, W.C.H., Huang, P.-H., ja muut (1999): Suspected Nasopharyngeal Carcinoma in Three Workers with Long Term Exposure to Sulphuric Acid Vapour, *Occup Environ Med* **56**, 426-428.

Houghton, D.J. ja White, P.S. (1994), The Carcinogenic Risk of Exposure to Sulphuric Acid Fumes from Lead Acid Batteries, *J Laryngol Otol* **108**, 881-2.

IARC (1992): Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol.54, Occupational Exposures to Mists and Vapours from Strong Inorganic Acids; and Other Industrial Chemicals, Lyon, ss. 41-119.

Nordman, H. ja Keskinen, H. (2000): Kirjassa Keuhkosairaudet, toim. Kinnula, V., Laitinen, L.A. ja Tukiainen, P., *Duodecim*, Helsinki, s. 612.

Parent, M.-E., Siemiatycki, J. ja Fritschi, L. (2000): Workplace Exposures and Oesophageal Cancer, *Occup Environ Med* **57**, 325-334.

Steenland, K. (1997): Laryngeal Cancer Incidence among Workers Exposed to Acid Mist (United States), *Cancer Causes Control* **8**, 34-38.

Tuominen, M., Tuominen, R., Ranta, K., ja muut (1989): Association between Acid Fumes in the Work Environment and Dental Erosion, *Scand J Work Environ Health* **15**, 335-338.

Zelikoff, J.T., Sisco, M.P., Yang, Z., ja muut (1994): Immunotoxicity of Sulfuric Acid Aerosol; Effects on Pulmonary Macrophage Effector and Functional Activities Critical for Maintaining Host Resistance against Infectious Diseases, *Toxicol* **92**, 269-286.

HTLM-päivitys 18.2.2002
Antti Zitting