

24.3.2011

1 (10)

Rikkihappo, sumu

HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7664-93-9
EINECS No:	231-639-5
EEC No:	016-020-00-8
Kaava:	H ₂ SO ₄
Synonyymit:	Akkuhappo
Molekyylipaino:	98,1
Tiheys:	1,84
Sulamispiste:	10,36°C
Kiehumispiste:	290°C
Höyrynpaine:	alle 0,04 kPa (20°C)
Muuntokerroin:	1 ppm = 4,07 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,25 ppm

Rikkihappo on väritön ja hajuton, öljymäinen neste. Se on hygroskooppinen ja liukee veteen.

Varoitusmerkit:	C
R-lauseet:	35

Esiintyminen ja käyttö

Rikkihappoa käytetään Suomessa lannoiteteollisuudessa, akkuhappona sekä epäorgaanisten kemikaalien, kuten titaanidioksidin ja alumiinisulfaatin valmistuksessa, samoin kuin selluloosa- ja metalliteollisuudessa ja viskoosin valmistuksessa. Vuonna 2006 Suomessa käytettiin rikkihappoa noin 998 kilotonnia.

Työterveyslaitoksen vv. 1999 - 2003 tekemissä työpaikkamittauksissa työilman rikkihappopitoisuus oli keskimäärin 0,17 mg/m³ (n=51). Korkein pitoisuus oli 1,2 mg/m³. Näytteistä 27 % ylitti HTP-arvon 0,2 mg/m³ (TTL, 2005).

Vuosina 2004-7 tehdyissä Työterveyslaitoksen mittauksissa (n = 87) rikkihapon pitoisuuden keskiarvo oli 0,05 mg/m³ ja mediaani 0,017 mg/m³ (Saalo työtovereineen, 2010).

Norjalaisella sinkkitehtaalla mitattiin keskipitoisuudeksi yhdessä yksikössä 0,07 mg rikkihappoa/m³ ja toisessa 0,04 mg rikkihappoa/m³. Sikäläinen työilmaraja-arvo ylittyi 39,0 ja 12,9 %: ssa mittauksia (Brätveit työtovereineen, 2004). Rikkihaposta 71,7 % oli torakaalijakeen ulkopuolella suurikokoisempaa aerosolina.

Kahdeksalla Floridan modernilla fosfaattilannoitetehtaalla mitattiin rikkihapposumun keskipitoisuudeksi 0,143 mg/m³ (Hsu työtovereineen, 2007).

Aineenvaihdunta

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

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Rikkihapon roiskeet syövyttävät voimakkaasti ihoa aiheuttaen syviä ja tuskallisia haavoja. Rikkihapon roiskuminen silmään aiheuttaa vakavia silmävaurioita.

Rikkihapo- ja bromihappohöyryjen aiheuttama kasvojen ja rinnan ihon yleistynyt märkärakkulatauti (pustuloosi) kuvattiin kyseisille aineille koetyössä altistuneella 22-vuotiaalla kemian laitoksen opiskelijalla (Bilac työtovereineen, 2008).

Nieltynä rikkihapon on kuvattu aiheuttaneen erityisesti ruokatorven ja mahalaukun kuoliota.

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

Australialaisilla työntekijöillä esiintyi silmien kutinaa, nenän ärsytystä ja vuotoa, nuhaa, nenäverenvuotoa, kuivaa nenää ja yskää altistustasolla alle 0,15 mg rikkihappoa/m³ (Foster työtovereineen, 1996).

Rikkihapon tiedetään aiheuttavan ns. RADS'ia (reactive airways' dysfunction syndrome), jossa äkillisen altistumisen seurauksena ilmenee keuhkoputkien supistumistaipumusta, mikä saattaa kestää kuukausia tai jopa vuosia (Boulet, 1988; Nordman ja Keskinen, 2000).

Tapaturmainen kuolema rikkihappohöyryjen aiheuttamana on kuvattu. Mies oli avannut tukkeutunutta viemäriä rikkihapolla. Hänellä todettiin keuhkopöhö (Benomran työtovereineen, 2008).

Molemminpuolinen ilmarinta ja ilmapälikarsina todettiin miestyöntekijällä, joka verhoilutehtaan laitteen suljetussa tilassa altistui viidentoista minuutin ajan rikkihapolle ja rikkidioksidille (Serinken työtovereineen, 2009).

Rikkihappohöyryt voivat vahingoittaa hammaskiillettä (Tuominen työtovereineen, 1989; Chikte & Josie-Perez, 1999; Fukayo työtovereineen, 2001). Alaleuan etuhampaiden kiilleaurioita tutkittiin japanilaisen lyijyakkutehtaan työntekijöillä. Eroosoiden määrä kasvoi 10 - 14 vuotta rikkihapolle altistuneiden 42,9 %:sta yli 20 vuotta altistuneiden 66,7 %:iin. Eroosioita oli 17,9 %:lla pitoisuudelle 0,5 - 1,0 mg rikkihappoa/m³ altistuneilla, 25 %:lla 1,0 - 4,0 mg/m³ altistuneilla ja 50,0 %:lla 4,0 - 8,0 mg/m³ altistuneilla (Suyama työtovereineen, 2010).

Anodisointilaitoksilla yli 0,2 mg rikkihapposumua/m³ altistuneilla työntekijöillä oli nenäoireita ja nenän limakalvomuutoksia kohonnut määrä (Grasel työtovereineen, 2003).

Suun limakalvon haavaumia esiintyy happosumuille altistuneilla työntekijöillä vertailuryhmään nähden 3,4-kertainen määrä (Vianna työtovereineen, 2004).

Tapauselostuksia rikkihapposumun aiheuttamista nenänielun ja kurkunpään seudun syövästä on julkaistu (Houghton & White, 1994; Ho työtovereineen, 1999). Kolmella työntekijällä havaitun nenänielusyövän arveltiin johtuvan pitkäaikaisesta altistumisesta rikkihappohöyryille, joiden pitoisuudeksi ilmoitettiin 0,18 mg/m³ (Ho työtovereineen, 1999).

Se on aiheuttanut äänihuulisyöpää ammattitautina Suomessakin (Tapaturmavakuutus, 2009).

Terästeollisuuden 1031 työntekijän 10 vuoden jatkoseurannankin jälkeen kurkku- ja syöpäriski pysyi koholla ollen 2,2-kertainen (vaihteluväli 1,2 - 3,7). Vuosina 1975-1979 oli rikkihappopitoisuus kyseisten työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä keskimäärin 0,19 mg rikkihappoa/m³ ja kiinteissä mittauspisteissä 0,29 mg/m³ (Steenland, 1997).

Epidemiologisessa tutkimuksessa, joka käsitti noin 2500 työntekijää kahdesta akkutehtaasta ja kahdesta terästehtaasta Englannissa, havaittiin ylempien hengitysteiden syöpäkuolleisuus kohonneeksi verrokkeihin nähden vähintään viisi vuotta yli 1 mg/m³ rikkihapolle altistuneilla työntekijöillä. Havainto ei saavuttanut tilastollista merkittävyyttä (Coggon työtovereineen, 1997).

Kanadalaisessa tapausverrokkitutkimuksessa oli rikkihapolle työssään altistuneilla 2,2-kertainen (vaihteluväli 1,2 - 4,3) riski sairastua ruokatorven syöpään ja 2,8-kertainen (1,2 - 6,12) riski sairastua nimenomaan ruokatorven levyepiteelisyöpään (Parent työtovereineen, 2000). Italialaistutkimuksessa rikkihapolle vähintään vuoden altistuneilla havaittiin 1,3-kertainen (vaihteluväli 0,35 - 3,33) kurkunpään syöpäkuolleisuusriski ja 0,83-kertainen (0,54 - 1,20) keuhkosityöpäkuolleisuuden riski. Myeloisen leukemian riski oli 5,23-kertainen (1,08 - 15,27) (Pesatori työtovereineen, 2006).

IARC on luokitellut rikkihappoa sisältävien vahvojen epäorgaanisten happojen sumut ihmiselle syöpää aiheuttaviksi (IARC, 1992).

Eläinkokeiden havainnot

Rikkihappo syövyttää ihoa, silmiä ja limakalvoja. Se aiheuttaa keuhkoputken supistumista ja kurkunpään kouristelua sekä keuhkovaurioita.

Rikkihapon välitöntä myrkyllisyyttä hengitysteitse kuvaava LC50 on 510 mg/m³ rotilla kahden tunnin altistusaikana.

Rikkihapposumun hiukkaskoko vaikuttaa olennaisesti hengitysvastukseen. Keuhkojen virtausvastus kasvoi puolella, kun marsut hengittivät tunnin ajan 0,3 mg rikkihappoa/m³ 0,3 mikrometrin sumua, 0,7 mg/m³ yhden mikrometrin sumua tai 6 mg/m³ 2,5 mikrometrin sumua (Amdur työtovereineen, 1978).

Keuhkoputkien yliherkkyyttä havaittiin kaniineilla, jotka hengittivät 0,3 mikrometrin rikkihappoaerosolia kolmen tunnin ajan pitoisuudella 0,075 mg/m³ (El-Fawal ja Schlesinger, 1994).

Kerta-altistus on aiheuttanut kaniineille muutoksia hengitettäessä keskimäärin 0,3 mikrometrin aerosolia pitoisuudella 0,075-0,26 mg rikkihappoa/m³ (DGF, 2001).

Altistettaessa kaniineita kaksi tuntia päivässä neljän päivän ajan hengitysteitse pitoisuuksille 0,5, 0,75 ja 1 mg rikkihappoa/m³ havaittiin immuunijärjestelmää vaimentavia vaikutuksia pitoisuudesta 0,75 mg/m³ alkaen (Zelikoff työtovereineen, 1994).

Altistettaessa rottia 28 päivän ajan hengitysteitse pitoisuudella 0,3 mg rikkihappoaerosolia/m³ kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa havaittiin minimaalisia limakalvomuutoksia (Kilgour työtovereineen, 2002).

Neljällä aasilla havaittiin altistettaessa niitä pitoisuudelle 0,1 mg rikkihappoa/m³ tunnin ajan päivässä kuuden kuukauden ajan poikkeamia hengitysteiden puhdistumassa jatkuen vähintään kolme kuukautta altistuksen loputtua (Lippmann työtovereineen, 1980).

Rotilla suoritetuissa tutkimuksissa on rikkihappoaerosolin vaikutuksen osoitettu kohdistuvan kurkunpäähän. Vähäisiä muutoksia havaittiin jo alimmalla tutkitulla pitoisuudella 0,3 mg rikkihappoa/m³ (ESA, 1999).

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

Kun apinoita altistettiin hengitysteitse rikkihapolle kahden vuoden ajan, esiintyi lieviä kudosvaurioita pitoisuudella 0,38 mg/m³ hiukkaskoon ollessa 2,15 mikrometriä ja hengityksen jakautumisen vähäisiä muutoksia pitoisuudella 0,48 mg/m³ hiukkaskoolla 0,54 mikrometriä rikkihappoa (Alarie työtovereineen, 1973).

HTP-arvon perusteet

Rikkihapon työilmaraaja-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen ylähengitysteitä ärsyttävät ja sumumuotoisen rikkihapon ylähengitysteiden kasvaimia aiheuttavat vaikutukset. Kokeellisesti keuhkoputkivaikutuksia on havaittu jo kerta-altistuksessa pitoisuudelle 0,075 - 0,26 mg/m³.

Työturvallisuussäännöksiä valmisteleva neuvottelukunta esittää, että rikkihapon pitkäaikaisen altistuksen HTP-arvoksi vahvistettaisiin 0,05 mg torakaalijakeen rikkihappoa/m³ kahdeksan tunnin vertailuaikana ja vastaavasti 0,1 mg/m³ viidentoista minuutin vertailuaikana.

Voimassa oleva HTP-arvo 0,2 mg rikkihappoa/m³ sisältää myös torakaalijakeen ulkopuolisen suurempikokoisen rikkihappoaerosolin, jonka osuus voi kirjallisuuden mukaan olla lähes kolme neljäsosaa (Brätveit työtovereineen, 2004).

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2009	-	0,2	.	1	-	-	-
Ruotsi	2007	-	1	-	3	-	-	-
Norja	2008	-	0,1	-	-	-	-	-
Tanska	2007	-	1	-	-	-	-	-
Hollanti	2007	-	-	-	-	-	-	-
Saksa	2008	-	0,1	-	-	-	-	-
Englanti	2007	-	-	-	-	-	-	-
ACGIH	2010	-	0,2	-	-	-	-	Torakaalijae
EU	2009	-	0,05	-	0,1	-	-	Torakaalijae
Sveitsi	2009	-	0,1	-	0,1	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2012	-	0,05	-	0,1	-	-	Torakaalijae

Viitteet

- Alarie Y, Busey W, Krumm 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, Dubriel M & Creasia D (1978): Respiratory Response of Guinea Pigs to Low Levels of Sulphuric Acid, Environ Res 15, 418-423
- Benomran F, Hassan A & Masood S (2008): Accidental Fatal Inhalation of Sulfuric Acid Fumes, J Forensic Leg Med 15, 56-8
- Bilac D, Ermertcan A, Ozturkcan S, ja muut (2008): Acute Generalized Exanthematous Pustulosis (AGEP) due to Exposure to Sulfuric Acid and Bromic Acid Vapor: A Case Report, Cutan Ocul Toxicol 27, 117-21
- Boulet L (1988): Increases in Airway Responsiveness following Acute Exposure to Respiratory Irritants. Reactive Airway Dysfunction Syndrome or Occupational Asthma? , Chest 94, 476-481
- Bråtveit M, Haaland I, Moen B, ja muut (2004): Exposure to Sulfuric Acid in Zinc Production, Ann Occup Hyg 48, 159-170
- Chikte U & Josie-Perez A (1999): Industrial Dental Erosion: A Cross-Sectional, Comparative Study, South African Dental J 54, 531-537
- Coggon D, Pannet B & Wield G (1996): Upper Aerodigestive Cancer in Battery Manufacturers and Steel Workers Exposed to Mineral Acid Mists, Occup Environ Med 53, 445-449
- DFG (2001): Greim H (Ed.), Kirjassa: Occupational Toxicants, Critical Data Evaluation for MAK Values and Classification of Carcinogens, Vol 15, Sulfuric Acid, Wiley-VCH, Weinheim, Saksa
- El Fawal H & Schlesinger R (1994): Nonspecific Airway Hyperresponsiveness Induced by Inhalation Exposure to Sulfuric Acid Aerosol: An *in Vitro* Assessment, Toxicol Appl Pharmacol 125, 70-76
- ESA (1999): Technical Recommendation Concerning Exposure to Sulphuric Acid Aerosols, 2 ss
- Foster G., Murdoch C, Apthrope L, ja muut (1996): Sulphuric Acid Mist: Exposures, Controls and Respiratory Symptoms, Conference Proceedings, Australian Institute of Occupational Hygienists, AIOH, Perth, Australia, ss 171-177
- Fukayo S, Nonaka K & Yano E (2001): Differential Dental Caries Patterns Among Smelter Workers with Dental Erosion, J Occup Health 43, 265-270
- Gearhart J & Schlesinger R (1989): Sulfuric Acid- Induced Changes in the Physiology and Structure of the Tracheobronchial Airways, Environ Health Perspect 79, 127-137
- Grasel S, Alves V, da Silva C, ja muut (2003): Clinical and Histopathological Changes of the Nasal Mucosa Induced by Occupational Exposure to Sulphuric Acid Mists, Occup Environ Med 60, 395-402

Ho C-K, Lo W, 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 & White P (1994): The Carcinogenic Risk of Exposure to Sulphuric Acid Fumes from Lead Acid Batteries, *J Laryngol Otol* 108, 881-2

Hsu Y-M, Wu C-Y, Lundgren D, ja muut (2007): Size-Resolved Sulfuric Acid Mist Concentrations at Phosphate Fertilizer Manufacturing Facilities in Florida, *Ann Occup Hyg* 51, 81-89

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, 41-119

Kilgour J, Foster J, Soames A, ja muut (2002): Responses in the Respiratory Tract of Rats Following Exposure to Sulphuric Acid Aerosols for 5 or 28 Days, *J Appl Toxicol* 22, 387-395

Lippmann M, Sclesinger R & Leikauf G (1980): Effects of Sulfuric Acid Aerosol Inhalations, *Am J Ind Med* 1, 375-381

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

OVA (2008): Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet. Rikkihappo, Chemas Oy ja Työterveyslaitos, 9s

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

Pesatori A, Consonni D, Rubagotti M, ja muut (2006): Mortality Study in a Cohort of Workers Employed in a Plant Producing Sulphuric Acid, *Med Lav* 97, 735-48

Saalo A, Vauiniotalo S, Kiilunen M, ja muut (2010): Työympäristön kemikaalien altistumismittaukset 2004-7. Työympäristötutkimuksen raporttisarja 47, Työterveyslaitos, Helsinki, 122 s.

Serinken M, Karcioglu O, Evyapan F, ja muut (2009): Bilateral Pneumothorax Following Acute Inhalation Injury, *Clin Toxicol* 47, 595-7

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

Suyama Y, Takaku S, Okawa Y, ja muut (2010): Dental Erosion in Workers Exposed to Sulfuric Acid in Lead Storage Battery Manufacturing Facility, *Bull Tokyo Dent Coll* 51, 77-83

Tapaturmavakuutus (2009): Äänihuulisyöpä korvattiin, Tapaturmavakuutus 3/2009, 32

TTL (2005): Työpaikkojen ilman epäpuhtausmittaukset 1994- 2003, Työympäristötutkimuksen raporttisarja 12, 2005, 89 s.

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

Vianna M, Santana V & Loomis D (2004): Occupational Exposure to Acid Mists and Gases and Ulcerative Lesions of the Oral Mucosa, Am J Ind Med 45, 238-245

Zelikoff J, Sisco M, 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