

# Grunnlag for fastsettelse av administrativ norm for

Svovelsyre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



Tittel: for svovelsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Utgitt av:

Arbeidstilsynet

Statens hus, 7468 Trondheim

Tlf: 73 19 97 00

Utgitt dato: 12. desember 2011

Nettadresse: [www.arbeidstilsynet.no](http://www.arbeidstilsynet.no)

ISBN-nummer:

Foto forside:

Øvrige bilder:

Denne rapporten omhandler det toksikologiske grunnlaget og vurderinger, samt tekniske og økonomiske hensyn for fastsettelse av administrativ norm for svovelsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



# Innhold

Innhold	3
Forord	5
Innledning	6
1. Stoffets identitet	6
2. Grenseverdier	6
2.1. Nåværende administrativ norm	6
2.2. Grenseverdi fra EU	7
2.3. Grenseverdier fra andre land og organisasjoner	7
2.4. Stoffets klassifisering	8
3. Fysikalske og kjemiske data	8
3.1 Forekomst og bruk	8
4. Toksikologiske data og helseeffekter	9
4.1 Toksikokinetikk	9
4.2 Akutt toksisitet	9
4.3 Hud og øyeirritasjon	10
4.4 Sensibilisering	10
4.5 Effekter av gjentatt eksponering	10
4.6 Gentoksisitet	12
4.7 Karsinogenisitet	12
4.8 Reproduksjonstoksisitet	13
4.9 Anbefaling fra SCOEL	13
4.10 TEAN kommentarer	14
5. Bruk og eksponering	15
5.1. Opplysning fra Produktregistret	15
5.2. Eksponering og måledokumentasjon	17
5.2.1. EXPO- data	17
5.2.2. Prøvetakings- og analysemetode	18
6. Vurdering	18
7. Konklusjon med forslag til ny administrativ norm	19
8. Ny administrativ norm	20



---

9. Referanser	21
Referanser TEAN-kommentarer	21
Referanser SCOEL dokumentet	21
10. Appendiks: Bestemmelse av svovelsyre	24

---



## Forord

Arbeidstilsynet har ansvaret for revisjonsprosessen og utarbeidelse av grunnlagsdokumenter for stoffene som blir vurdert. Grunnlagsdokumenter for fastsettelse av administrative normer utarbeides av Arbeidstilsynet i samarbeid med Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI). Beslutningsprosessen skjer gjennom en høring, orienteringsmøter og drøftingsmøter der Arbeidstilsynet, Næringslivets hovedorganisasjon/Norsk Industri og Landsorganisasjonen deltar. Konklusjonene fra drøftingsmøtene forelegges Direktøren i Arbeidstilsynet som tar den endelige beslutningen.

Dette dokumentet er utarbeidet i forbindelse med implementering av kommisjonsdirektiv 2009/161/EU. Det toksikologiske grunnlaget bygger i hovedsak på kriteriedokumenter fra EUs vitenskapskomité for fastsettelse av grenseverdier, Scientific Committee for Occupational Exposure Limits (SCOEL). SCOEL utarbeider de vitenskapelige vurderingene som danner grunnlaget for anbefalinger til helsebaserte grenseverdier.

Arbeidstilsynet har ansvar for kapitlene 1 (Stoffets identitet), 2 (Grenseverdier), 5 (Bruk og eksponering), den endelige vurderingen med konklusjoner og forslag til administrativ norm i kapitlene 6 (Vurdering) og 7 (konklusjon og forslag til ny eller endret administrativ norm). Arbeidstilsynet angir i kapittel 8 (Ny administrativ norm) den endelige administrative normen for det vurderte stoff. Data om bruk og eksponering i Norge innhentes fra Produktregisteret, EXPO databasen ved STAMI og eventuelle tilgjengelige måledata fra virksomheter/næringer.

Statens arbeidsmiljøinstitutt ved Toksikologisk ekspertgruppe for administrative normer (TEAN) har oversatt og utarbeidet en norsk versjon av SCOEL-dokumentene til stoffene som inngår i revisjonen. SCOEL-dokumentene inneholder fysikalske og kjemiske data, samt toksikologiske data og helseeffekter, som skal utgjøre henholdsvis kapittel 3 og kapittel 4. TEAN vurderer og evaluerer selve dokumentet, og eventuelt presiserer kritiske effekter, evaluerer nyere litteratur etter utgivelsen av dokumentet, samt vurderer behov for korttidsverdier. Arbeidstilsynet kan ved utarbeiding finne mangler, feil og uklarheter, og i så fall tas dette opp med TEAN. Det er imidlertid TEAN som avgjør om disse manglene, feilene eller uklarhetene gir grunnlag for å revidere kapitlene 3 og 4.

TEANs vurderinger om behov for korttidsverdier tar utgangspunkt i SCOEL's metodedokument, "Methodology for the derivation of occupational exposure limits: Key documentation (version 6)". Dette er inkludert i TEANs Metodedokument del B (Prosedyre for utarbeidelse av toksikologiske vurderinger for stoffer som skal implementeres i den norske Administrative norm liste etter direktiv fra EU-kommisjonen) utarbeidet for revisjonen.



## Innledning

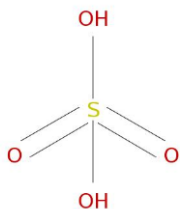
Dette grunnlagsdokumentet omhandler vurderingsgrunnlaget for fastsettelse av administrativ norm for svovelsyre. Innholdet bygger spesielt på anbefalinger fra Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) i EU for dette stoffet.

### 1. Stoffets identitet

Svovelsyre, strukturformel, synonymer av stoffets navn, Iupac navn (nomenklatur), stoffets identifikasjonsnummer i Chemical Abstract Service (CAS-nr.), og i European Inventory of Existing Commercial chemical Substances (EINECS-nr. el. EC-nr.), samt indekseringsnummer (Indeks-nr.) i EINECS, er gitt i tabell 1 nedenfor. Strukturformel for svovelsyre er vist i figur 1.

**Tabell 1.** Stoffets navn og identitet.

<b>Navn</b>	<b>Svovelsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>
<b>Synonymer</b>	Batterisyre, dihydrogensulfat, olje av vitriol
<b>CAS-nr.</b>	7664-93-9
<b>EC-nr.</b>	231-639-5
<b>Indeks-nr.</b>	016-020-00-8



**Figur 1.** Strukturformel av svovelsyre.

### 2. Grenseverdier

#### 2.1. Nåværende administrativ norm

Nåværende administrativ norm i Norge for svovelsyre er gitt som svovelsyreaerosol: 0,1 mg/m<sup>3</sup> med anmerkning K for kreftfremkallende.

## 2.2. Grenseverdi fra EU

Den europeiske vitenskapskomiteen, SCOEL foreslår:

IOELV (Indicative Occupational Exposure Limit Value): 0,05 mg/m<sup>3</sup>

Verdien gjelder for svovelsyre tåke, der tåke defineres som partikler svarende til den torakale fraksjon.

STEL (Short Term Exposure Limit): En anbefaling på 0,1 mg/m<sup>3</sup> er ønskelig, men for tiden er en egnet målemetode ikke tilgjengelig.

## 2.3. Grenseverdier fra andre land og organisasjoner

Nåværende grenseverdier for svovelsyre fra andre land og organisasjoner er gitt i tabell 2 nedenfor.

**Tabell 2.** Grenseverdier for svovelsyre fra andre land og organisasjoner.

Land/Organisasjon	Kilde	Grenseverdi	Kommentar
Sverige	AFS 2005:17 <sup>1</sup>	8 timers verdi: 1 mg/m <sup>3</sup> Korttidsverdi: 3 mg/m <sup>3</sup>	Fra 1974
Danmark	At-vejledning, stoffer og materialer - C.0.1, 2007 <sup>2</sup>	8 timers verdi: 1 mg/m <sup>3</sup>	
Finland	HTP – värden 2007 <sup>3</sup>	8 timers verdi: 0,2 mg/m <sup>3</sup> Korttidsverdi: 1 mg/m <sup>3</sup>	Risikosegning: R35
Storbritannia	EH40/2005 Workplace Exposure Limits, October 2007 <sup>4</sup>	Ikke fastsatt	
Nederland	The Social and Economic Council of the Netherlands (SER), Occupational exposure limits database <sup>5</sup>	8 timers verdi: 1 mg/m <sup>3</sup>	
Tyskland, myndighetene	OEL TRGS 900 (Juni 2008) <sup>6</sup>	Ikke fastsatt	
Tyskland, MAK	MAK (DFG; 2010) <sup>7</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	Målt som inhalerbar fraksjon av aerosol. Karsinogen kategori: 4 Graviditet risikogruppe: C
ACGIH	ACGHI®2010 Chemical Substances Threshold Limit Values (TLVs®) <sup>8</sup>	8 timers verdi: 0,2 mg/m <sup>3</sup>	Anmerkning: T, målt som torakal fraksjon. Karsinogen kategori: IARC-1 <sup>*)</sup> , NTP-K <sup>*)</sup> , TLV-A2 <sup>*)</sup> <sup>*)</sup> Henviser til svovelsyre i sterke uorganiske syre tåke
NIOSH	ACGHI®2010 Chemical Substances Threshold Limit Values (TLVs®) <sup>8</sup>	8 timers verdi: 1 mg/m <sup>3</sup>	



<sup>1</sup> [http://www.av.se/dokument/afs/AFS2005\\_17.pdf](http://www.av.se/dokument/afs/AFS2005_17.pdf)

<sup>2</sup> <http://www.at.dk/~media/3FA26655715740ED84EA28EC1191FB62.ashx>

<sup>3</sup> Social og h ls v rdsministeriet, HTP-v rden, Koncentrationer som befunnits skadliga, Publikationer 2007:20, Helsingfors, [http://www.stm.fi/c/document\\_library/get\\_file?folderId=39503&name=DLFE-6905.pdf](http://www.stm.fi/c/document_library/get_file?folderId=39503&name=DLFE-6905.pdf)

<sup>4</sup> <http://www.hse.gov.uk/coshh/table1.pdf>

<sup>5</sup> [http://www.ser.nl/en/oel\\_database.aspx](http://www.ser.nl/en/oel_database.aspx)

<sup>6</sup> [http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf;jsessionid=EB7292E8B7DED5F0931D016EBF4ACF0B?\\_blob=publicationFile&v=7](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf;jsessionid=EB7292E8B7DED5F0931D016EBF4ACF0B?_blob=publicationFile&v=7)

<sup>7</sup> Deutsche Forschungsgemeinschaft, List of MAK and BAT values 2010, Commission for the Investigation of Health hazards of Chemical Compounds in the Work Area, report No. 46, 2010, Wiley-VCH, Tyskland.

<sup>8</sup> Guide to occupational exposure values compiled by ACGIH, 2010.

## 2.4. Stoffets klassifisering

Svovelsyre er klassifisert som C, R35 svært etsende.

## 3. Fysikalske og kjemiske data

Svovelsyre er en viskøs, fettglinsende, fargeløs og luktfri væske med lavt damptrykk. Forurensninger har tendens til å produsere en brunaktig misfarging. Den er hygroskopisk og oppløselig i vann selv om tilføring av vann kan produsere en voldsom, eksotermisk reaksjon. På grunn av svovelsyrens hygroskopiske natur, blir partikkelstørrelsesfordelingen i aerosoler påvirket av luftfuktighet. Konsentrert svovelsyre er korrosiv for metaller, men ikke brennbar.

**Tabell 3.** Fysikalske og kjemiske data for svovelsyre.

<b>Kjemisk formel</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Fysisk tilstand</b>	Fargeløs viskøs væske
<b>Smeltepunkt (�C)</b>	10,36
<b>Kokepunkt (�C)</b>	290
<b>Løselighet i vann (20 �C)</b>	Løselig i vann
<b>Damptrykk ved 20 �C (torr)</b>	<0.001
<b>Tetthet</b>	1,84
<b>Omregningsfaktor (20 �C)</b>	1 ppm = 4,07 mg/m <sup>3</sup>

### 3.1 Forekomst og bruk

Svovelsyre produseres hovedsakelig via katalytisk reaksjon av svoveldioksid med oksygen til svoveltrioksid. Denne blir deretter l st i vann for å produsere konsentrert svovelsyre (> 99 %).





Svovelsyre blir brukt hovedsakelig i produksjon av kjemikalier, i industriell produksjon av f.eks. batterier, vaskemidler, kunstgjødsel, sprengstoff, farmasøytiske produkter, petroleumsprodukter, stål, papirprodukter og tekstiler, og i andre prosesser slik som overflatebehandling av metaller.

## 4. Toksikologiske data og helseeffekter

### 4.1 Toksikokinetikk

Svovelsyre er lett løselig i vann og absorberes raskt i de øvre luftveiene ved inhalasjon (DFG, 2001). Ved de varme og fuktige betingelser i de humane øvre luftveier er det sannsynlig at partikkelstørrelsen i inhalerte aerosoler vil øke på grunn av hygroskopisiteten til  $H_2SO_4$ . Større dråper (10-15  $\mu m$ ) deponerer i nesen og mindre dråper (1-10  $\mu m$ ) kan nå dypere ned i luftveiene (strupe, luftrør og bronkier). Etter absorpsjon, vil det ikke være mulig å skille sulfationer dannet fra svovelsyren fra andre sulfationer. Det foreligger ingen informasjon som beskriver omfanget av hudabsorpsjon. Polariteten til svovelsyre indikerer at det ikke vil være noe vesentlig hudopptak, med mindre surheten fører til hudlesjoner med påfølgende nedbrytning av hudbarrieren.

### 4.2 Akutt toksisitet

Betydelig informasjon er tilgjengelig vedrørende akutte virkninger ved eksponering for svovelsyre. Flere humane kasuistikker er rapportert hvor engangseksponering ved inhalasjon av  $H_2SO_4$  tåke er blitt assosiert med lokale øye- og luftveisirritasjoner, og svertning av tenner (DFG, 2001). Symptomene har vært alvorlige (f. eks. opphost av blod). Eksponeringsnivåene som forårsaket slike effekter er ikke blitt tilfredsstillende beskrevet.

Et antall studier er utført hvor frivillige astmatiske og ikke-astmatiske individer har blitt kortidseksponert for  $H_2SO_4$  aerosoler. Selv om det kunne forventes at astmatikere ville være mer følsomme for virkningene av  $H_2SO_4$  aerosoler på luftveiene, indikerte resultatene at dette likevel ikke var tilfelle. Ved eksponeringsnivåer rundt 20  $mg/m^3$  i 30-60 minutter, ble det rapportert intens hoste, tåredannelse og slimdannelse i nesen (Sim og Pattle, 1957). Ved omkring 2  $mg/m^3$  i 1 time med periodisk mosjon, ble små forandringer i lungefunksjonen observert hos astmatikere og ikke-astmatikere (Avol et al., 1988). Ved eksponeringsnivåer på 0,8-1  $mg/m^3$ , ble det rapportert økt irritasjon av strupe (hoste) blant astmatikere og ikke-astmatikere (Frampton et al., 1992). De fleste studiene indikerte at det var ingen negative observerbare luftveiseffekter ved testing av både lungefunksjon og bronkial reaktivitet ved engangseksponering opptil nivåer rundt 0,5  $mg/m^3$  (DFG, 2001). Noen studier utført ved eksponeringsnivåer i området 0,5-2  $mg/m^3$  rapporterte ingen negative effekter (DFG, 2001). Forskjellene i resultater mellom forskjellige studier kan være relatert til inter-individuell variasjon så vel som forskjellige anvendte forsøksbetingelser (slik som partikkelstørrelse, luftfuktighet, intensitet av fysisk belastning). Det foreligger imidlertid tilstrekkelig informasjon til å konkludere om betydningen av det relative bidraget for hver av disse variablene.

Flere studier har undersøkt "clearance" fra luftveiene ved kortvarig eksponering for svovelsyretåke ved konsentrasjonsnivåer på 0,1-1,0  $mg/m^3$  (DFG, 2001). Resultatene framkommet ved disse eksponeringsnivåene varierer mellom studiene. Det var klare, statistisk signifikante reduksjoner i mucociliær clearance ved ca. 1  $mg/m^3$ , med flere inkonsistente og generelt ikke statistisk signifikante endringer ved 0,3  $mg/m^3$  og lavere konsentrasjoner.

Akutt toksisitet av  $H_2SO_4$  blitt studert i et stort utvalg forsøksdyr. De viktigste effektene som har blitt påvist er etsing eller irritasjon av hud, øyne eller øvre luftveier (DFG, 2001).  $H_2SO_4$  er akutt toksisk ved inhalasjon av tåke med 1-timers og 2-timers  $LC_{50}$  verdier for rotte på henholdsvis 85-103  $mg/m^3$  og 510  $mg/m^3$ . Det har blitt publisert en 8-timers  $LC_{50}$  på 500  $mg/m^3$  for mus og en 8-timers  $LC_{50}$  verdier for marsvin i området 18-109  $mg/m^3$ . Uoverensstemmelser i  $LC_{50}$  verdiene kan skyldes eventuell innflytelse av luftfuktighet og dråpestørrelse siden resultater fra marsvinstudier viser at dråper med en MMAD på omkring  $1\mu m$  er mer toksiske enn mindre dråper (f. eks.  $0,4\mu m$ ) (Turner og Fairhurst, 1992). Det er også sannsynligvis at artsforskjeller har betydning for responsen ved inhalasjon. Basert på de studiene som har blitt utført på forskjellige arter, tyder resultatene på at den mest følsomme arten er marsvin. Dette skyldes utpreget forsnævring luftveiene og sammentrekning i strupehodet som er responser som forekommer i denne arten ved eksponering for irriterende gasser (Griffiths, 1996). Andre gnagere viser ikke en tilsvarende alvorlig respons.

Effektene av engangseksponering for subletale konsentrasjoner med partikkelstørrelse MMAD  $0,3\mu m$  har blitt omfattende studert i kaniner (DFG, 2001). Noen svake og variable endringer i bronkiale parametere ble notert i forskjellige studier ved konsentrasjoner i området  $0,075$ - $0,26\text{ mg}/m^3$ , men betydningen av disse resultatene for å kunne forutsi virkningen av slik eksponering hos menneske er uklar. Ved omkring  $1\text{ mg}/m^3$  (det høyeste eksponeringsnivået som ble undersøkt) i 1 time ble det påvist redusert mucociliær clearance, mild inflammasjon i lungene og økt antall av visse hvite blodceller (i BALF). Studier av marsvin eksponert for omlag  $1\text{ mg}/m^3$  i 1-6 timer (MMAD  $1\mu m$ ) viste redusert mucociliær clearance, fortykkelse av slimhinnen i strupen, og forminskede lunge compliance/lungemotstand). Ved  $20\text{ mg}/m^3$  (MMAD  $1\mu m$ ) i 4 timer var effektene på lungene alvorlige og disse inkluderte åndenød, delvis atelektase, tap av flimmerceller i øvre luftveier, desquamation (avskalling), ødem, betennelse i lungeblærene og sammentrekninger i bronkiene.

#### 4.3 Hud og øyeirritasjon

Flytende konsentrert  $H_2SO_4$  er etsende for hud og øyne. Det er ingen klar kvantitativ informasjon om mulig irritasjon av hud eller øyne ved eksponering for luftbåren  $H_2SO_4$  (DFG, 2001).

#### 4.4 Sensibilisering

Det foreligger ingen studier av mulig sensibilisering av hud. Men siden verken proteinbinding eller dannelse av haptene forventes, vil dette være lite sannsynlig. Det er ingen data relatert til astma induisert av svovelsyre. Hvis astma skulle forefinnes i det hele tatt, ville det være usannsynlig at denne effekten ville være et resultat av en immunologisk mekanisme.

#### 4.5 Effekter av gjentatt eksponering

Det foreligger informasjon vedrørende effekter ved gjentatt eksponering for  $H_2SO_4$  både hos menneske og hos forsøksdyr. Informasjonen hos menneske har begrenset verdi, hovedsakelig på grunn av historiske vanskeligheter i å bestemme luftbårne konsentrasjoner. En upublisert studie rapporterte om økt forekomst av kløe i øyne, irritasjon i nese, nysing, tett og rennende nese, neseblødninger, strupeirritasjon, tørr nese og hoste i sammenheng med arbeidseksponeringer som vurdert til "å være mindre enn  $0,15\text{ mg}/m^3$ " (Foster et al., 1996). Forekomsten økte blant arbeidere utsatt for høyere eksponeringsnivåer (vurdert som  $0,15$ - $0,5\text{ mg}/m^3$ ). En annen rapport er nylig blitt publisert om den allerede veldokumenterte observasjonen av tann-erosjon forårsaket av yrkeseksponering for  $H_2SO_4$  (Chikte og Josie-Perez, 1999). En forhøyet forekomst og alvorlighet av tann-erosjon med forhøyet



eksponering ble også rapportert (96 % blant arbeiderne som ble vurdert å arbeide under vanlige atmosfæriske luftkonsentrasjoner i området 0,3-1,0 mg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sammenliknet med 75 % blant arbeidere som ble vurdert å arbeide under vanlige atmosfæriske luftkonsentrasjoner i området 0,1-0,3 mg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Men som forfatterne selv innrømmer, er påliteligheten av de angitte luftkonsentrasjonene svært tvilsom.

Inhalasjonsstudier med gjentatt eksponering har blitt utført i laboratorium med en rekke forskjellige dyrearter. Mange har fokusert på å undersøke mucociliær clearance og virkningene av varierende luftfuktighet (DFG, 2001). Den mest nyttige er en 28 dager lang studie med rotter (Kilgour, 2000). Grupper av 15 Hunwistar-avledete rotter ble eksponert i 6 timer daglig, 5 dager per uke i inntil 28 dager for 0, 0,3, 1,38, og 5,52 mg/m<sup>3</sup> svovelsyretåke (50 % vandig oppløsning) (eksponeringskonsentrasjonene er angitt som svovelsyre). Massens mediane diameterer for de sure aerosolene var henholdsvis 0,62, 0,83, og 0,94 µm for den lavest, middels og høyest eksponerte gruppen. Det prioriterte målorganet var øvre luftveier. Histopatologiske undersøkelser viste ingen lesjoner i lungene eller nesene, men signifikante eksponeringsrelaterte endringer ble funnet i strupen. Ved 28 dager ble forandringer i strupens slimhinne observert hos 6/10 dyr ved 0,3 mg/m<sup>3</sup> (minimal grad) og hos alle dyr for de to høyeste eksponeringsnivåene. Alvorligheten ble gradert som liten til moderat ved 1,38 mg/m<sup>3</sup> og som moderat til markert ved 5,52 mg/m<sup>3</sup>. I tillegg ble det observert minimal til moderat metaplasti i strupehodet hos 6/10 dyr eksponert for 5,52 mg/m<sup>3</sup>. For det høyeste eksponeringsnivået var lesjonen fortsatt synlig (gradert som minimal til liten) hos dyr avlivet 4 og 8 uker etter eksponering. Disse histologiske observasjonene var parallelt tilstede sammen med en statistisk signifikant forhøyelse i tritert tymidin opptak, som indikerer økt celleproliferasjon i strupens slimhinner hos dyr eksponert for 1,38 og 5,52 mg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, men ikke for 0,3 mg/m<sup>3</sup>. Selv om endringene observert ved det laveste eksponeringsnivået (0,3 mg/m<sup>3</sup>) var små, og kunne anses som en adaptiv respons, indikerer likevel disse observasjonene at det kan være en risiko for forandringer av luftveienes epitelceller ved langvarige gjentatte eksponeringer ved luftkonsentrasjoner på 0,3 mg/m<sup>3</sup>. Dette er bekymringsfullt sett i sammenheng med observasjonene om kreft i strupen (se under).

I undersøkelsene hvor kaniner har blitt langtidseksponert, ble dyrene eksponert for 0 eller 0,25 mg/m<sup>3</sup> (MMAD 0,3 µm) i 1 time daglig, 5 dager per uke i 1 år (Gearhart og Schlesinger 1986, 1988, 1989). Sammenliknet med kontrollene viste de eksponerte kaninene redusert mucociliær clearance, redusert luftveisdiameter, økt antall sekretoriske/slimdannende celler og økt bronkial reaktivitet. Det var ingen histopatologiske observerbare tegn på luftveisirritasjon. Lignende resultater ble påvist når kaniner ble eksponert for 0,125 mg/m<sup>3</sup> i 2 timer daglig i 1 år (Schlesinger et al., 1992).

I en 20-måneders lang uavbrutt eksponeringsstudie hvor primater ble benyttet, ble grupper av cynomolgus aper eksponert for 0, 0,38, 0,48, 2,43, og 4,79 mg/m<sup>3</sup> (MMAD 0,54-3,6 µm) (Alarie et al., 1973). Denne studien framskaffet informasjon om økt toksisitet med økende partikkelstørrelse. Ved eksponering for partikler med MMAD 0,54 µm medførte en konsentrasjon på 0,48 mg/m<sup>3</sup> ingen histopatologiske observerbare lesjoner i lungene. Eksponering for større partikler med MMAD på 2,15 µm og en luftkonsentrasjon på 0,38 mg/m<sup>3</sup> (den laveste luftkonsentrasjonen benyttet) medførte mild hyperplasi i bronkialepitelet og en liten veggfortykkning i bronkiolene og alveolene. Ved 4,79 mg/m<sup>3</sup> (MMAD 0,73 µm) ble det påvist en markert hyperplasi av bronkialepitelet og bronkial veggfortykkelse. Dessuten ble det observert en økt åndedrettsfrekvens. Ved 2,43 mg/m<sup>3</sup> (MMAD 3,6 µm) ble det påvist en moderat hyperplasi av bronkialepitelet, markert veggfortykkelse av bronkiolene og alveoler samt økt åndedrettsfrekvens.

Sett alt under ett er det ikke mulig å komme fram til en klar NOAEL i de tilgjengelige gjentatte eksponeringsstudiene hvor forsøksdyr er benyttet og hvor tegn på forskjellige luftveissyntomer hos



rotter, kaniner og aper ved gjentatt eksponering for luftkonsentrasjoner i området 0.125-0.38 mg/m<sup>3</sup> har blitt påvist.

#### 4.6 Gentoksisitet

Det finnes ingen humane gentoksisitets-data angående eksponering for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eksperimentelt har også gen-toksisiteten av H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blitt lite studert, delvis pga. vanskelighetene med det å opprettholde surheten av den konsentrerte forbindelsen i mange testsystemer. Noe informasjon er tilgjengelig fra *in-vitro* systemer: tilsetning av H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> og den påfølgende reduksjonen i pH økte ikke mutasjonsfrekvensen i en Ames-test eller i studier med *N.crassa* eller *S.cerevisiae* (Cipollaro et al., 1986, IARC 1992). Positive responser har blitt rapportert i *in-vitro* mutagenisitets-målinger (CHO og L5178Y-celler) (Morita et al., 1989, Brusick 1986). Disse blir antatt å være en konsekvens av pH-endringene ved tilsetning av H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Det finnes ingen *in-vivo* data.

#### 4.7 Karsinogenisitet

Forekomsten av kreft har blitt undersøkt i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eksponerte arbeidere i en rekke industrier, så som produksjon av isopropanol og etanol, beising av stål, batteriproduksjon, såpeproduksjon og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produksjon (DFG, 2001, IARC 1992). Omtrent 20 epidemiologiske studier er tilgjengelige, av disse er fire kohort- og tre kasus-kontrollstudier ansett for egnede i en vurdering av det kreftframkallende potensialet hos mennesker. Tre kohort-studier viste en tilnærmet fordobling av risikoen for strupekreft i den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eksponerte populasjonen, og i bare én var risikoen under 1.0. Dessuten gav to ut av tre nøstete kasus-kontrollstudier en relativ risiko for kreft i strupehodet på omkring 7-13. Det er noen svakheter i disse studiene, for eksempel tar analysen ikke med i beregningen potensielle confoundere så som røyking, eller informasjonen om H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eksponeringen er usikker. Det blir imidlertid likevel ansett at det er nok adekvat data til å kunne konkludere at yrkeseksponering for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> er assosiert med en forhøyet risiko for strupekreft. Forekomstene av strupekreft på mer enn 2-5 er høyere enn maksimumsrisikoen på 1.75 som er estimert for røyking og alkoholforbruk og kan derfor ikke kun skyldes disse confounderne. På grunn av den forholdsvis dårlige kvaliteten av eksponeringsdataene presentert i disse studiene og de nylig anerkjente svakheter med de analytiske teknikkene tidligere brukt for å overvåke svovelsyretåke-eksponeringer, er det ikke mulig å forbinde økningen i kreftforekomst med gitte eksponeringsnivåer.

IARC (1992) konkluderte med at "Det er tilstrekkelig informasjon at arbeidsrelatert eksponering for sterk uorganisk syretåke som inneholder svovelsyre er kreftframkallende" (IARC 1992). I alle disse studiene var svovelsyretåke den vanligste eksponeringen. Den antatte mekanismen bak utviklingen av strupekreft i disse gruppene av arbeidere er kronisk betennelse i epitelet i denne regionen, forårsaket av surheten av svovelsyreaerosoler. Denne hypotesen sammenfaller med resultatene fra rotte-inhalasjonsstudien utført av Kilgour et al. (2000). En terskel ville ventes å eksistere for denne mulige kreftframkallende mekanismen: den dosen hvor buffer-kapasiteten til epitelcellene blir overskredet og en signifikant reduksjon i cellulær pH skjer.

Det har blitt utført noen kreftstudier senere. Blant omtrent 2.500 menn beskjeftiget siden 1950 i to batterifabrikker og to stålverk i Storbritannia og som ble fulgt inntil 1993, var dødelighet for alle krefttyper og for strupekreft og lungekreft mindre enn den nasjonale sammenlignbare befolkningen. Når kasus med kreft i øvre luft-fordøyelsesveier (nr. 15) innen kohorten ble sammenlignet med aldersjusterte kontroller (fem per kasus) fra det samme anlegget, var en økt risiko, selv om statistisk ikke-signifikant, åpenbar for dem som hadde arbeidet i miste fem år med oppgaver hvor eksponering for svovel- eller saltsyre sannsynligvis hadde overskredet 1mg/m<sup>3</sup> (Coggon et al., 1997). I en annen

studie, innen konteksten av en stor kasus-kontrollstudie av multiple forekomster av kreftlokasjoner og hundrevis av forskjellige yrkeseksponeringer, syntes kreft i spiserøret, spesielt plateepitel karsinom, å være assosiert med en håndfull yrkeseksponeringer, spesielt svovelsyre og carbon black (Parent et al., 2000). I en annen studie ble kohorten av menn ansatt i minst 1 år i en italiensk svovelsyrefabrikk undersøkt i perioden 1962 - 1997. Total dødelighet og kreftdødelighet var lavere enn i den regionale sammenlignbare befolkningen. Den relative risikoen for strupekreft var 1.3 (95 % CI 0.5-3.5) og for lungekreft 0.83. De fleste av arbeiderne hadde tidligere eksponering fra gruvedrift (Pesatori et al. 2002).

En rekke ikke-standardiserte kreftstudier i forsøksdyr er tilgjengelige. Det var ingen økning i svulster i luftveiene hos hamstere eksponert ved inhalasjon for 100 mg/m<sup>3</sup>, 6 timer daglig, 5 dager per uke gjennom hele livet. Det var heller ingen indikasjon for tumor-promoterende aktivitet ved samtidig eksponering for benzo(a)pyren (US EPA, 1978). Det bør bemerkes at dette eksponeringsnivået som er nær den 4-timers LC<sub>50</sub> verdien funnet for andre dyrearter, indikerer at hamstere kan være motstandsdyktige for effekter av H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i luftveiene. Hos rotter førte gjentatt intratrakeal administrasjon til et høyere antall svulster i formage og spiserørssvulster, svulster i luftveiene, lymfomer og andre uspesifiserte svulster sammenliknet med kontroller (Uleckiene og Gričute, 1997). Forskjellene mellom eksponert og kontrollgruppe var imidlertid ikke statistisk signifikant for noen av tumortypene. I lys av dette samt andre metodologiske svakheter i studien bør det legges liten vekt på disse resultatene. Tilsvarende kommentarer gjelder for arbeid utført av de samme forfatterne hvor 30 hann- og 30 hunnrotter fikk sondeforing en gang per uke av 0,6 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gjennom hele livslengden. I denne studien ble det påvist en høyere, men ikke statistisk signifikant, utbredelse av formage- eller spiserørssvulster (32 % sammenliknet med 18 % hos kontroller) (Uleckiene og Gričute, 1997). To andre studier bidro med litt nyttig informasjon om det kreftframkallende potensialet. Det ene omfattet undersøkelse av luftveistumorer hos mus som følge av sondeforing. Luftveiene er imidlertid et usannsynlig målorgan for denne eksponeringen og ikke overraskende ble ingen effekter påvist som følge av svovelsyreeksponeeringen (Uleckiene og Gričute, 1997). Den andre studien benyttet kun 6 eksponeringer (Swenborg og Beauchamp, 1997). Ingen økning i tumorforekomst ble påvist i denne studien. Sammenfattet bidrar disse eksperimentelle dyreforsøkene med lite nyttig pålitelig informasjon om det kreftframkallende potensialet av svovelsyre.

#### 4.8 Reproduksjonstoksisitet

Det er ingen humane data angående reproduksjonseffekter av H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tåke. Det er heller ikke noe data fra dyreforsøk angående potensielle virkninger på fertilitet. Det er imidlertid ingen grunn til å anta at slike effekter skal oppstå siden både protoner og sulfat-spesiene vil gå inn i den generelle forekomst av disse ionene in-vivo. I fosterutviklingsstudier hvor mus og kaniner ble eksponert for 0, 5 eller 20 mg/m<sup>3</sup> av H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ved inhalasjon under dretighetsperioden var det eneste påvisbare og ubetydelige utfallet en økt forekomst av ikke-forbenete områder i kraniet hos kaniner ved det høyeste eksponeringsnivået (Murray et al., 1979). Dette ble observert på et eksponeringsnivå assosiert med signifikant redusert kroppsvekt hos moren. Mus var ikke påvirket. Sammenfattet betraktes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ikke vurdert å ha potensialet til å forårsake reproduktiv toksisitet hos fosteret under utvikling.

#### 4.9 Anbefaling fra SCOEL

Bekymringer knyttet til toksisiteten av svovelsyre i arbeidsatmosfæren er fokusert på inhalasjon og muligheten for å forårsake lokale effekter i luftveiene som følge av lav pH. Slike effekter kan vise seg som sensorisk irritasjon av nerveender, akutt eller langvarig inflammasjon på forskjellige steder langs epitelet i luftveiene. I ytterste fall kan tumorer utvikle seg i luftveiene noe som en mener kan skyldes vedvarende vevsinflammasjon og reparasjonsprosesser. Humane kreftdata og resultatene fra en nylig

28-dags inhalasjonsstudie av rotter indikerer at strupen spesielt er et mulig sted med hensyn til slimhinnebetennelse og skade som i sin ytterste konsekvens kan gi kreftutvikling.

Basert på de tilgjengelige data er det vanskelig å finne en klar NOAEL for disse potensielle effektene i luftveiene. Den nylige 28-dagers inhalasjonsstudien av rotter (med 50 % vandig svovelsyreaerosol) viser tegn på svake endringer i strupehodets slimhinner ved den laveste konsentrasjonen som ble benyttet ( $0,3 \text{ mg/m}^3$ ). Andre eksperimentelle studier i en rekke dyrearter antyder at luftveiseffekter kan utvikles ved gjentatt eksponering for konsentrasjoner omkring  $0,3 \text{ mg/m}^3$  med mulig helseskade selv ved konsentrasjoner ned til ca.  $0,1 \text{ mg/m}^3$ .

Tatt i betraktning alle tilgjengelige data og bekymringene knyttet til mulig human toksisitet, konkluderte SCOEL at langvarig eksponering bør være lavere enn  $0,1 \text{ mg/m}^3$  for å ha tilstrekkelig sikkerhet for å forhindre mulige negative effekter i luftveiene. Derfor anbefaler også SCOEL en 8-timers TWA-verdi på  $0,05 \text{ mg/m}^3$  for å tilfredsstille denne anbefalingen. SCOEL vedgår at pålitelige målinger av eksponering på og omkring den foreslåtte grenseverdien er utfordrende. I noen tilfelle kan tilstedeværelse av andre sulfatforbindelser i arbeidsatmosfæren interferere ved bestemmelse av svovelsyre. Men basert på den nyeste informasjonen som er gjort tilgjengelig for SCOEL og den analytiske vurderingen som er gjort (se Appendiks), synes det som om at det foreligger målemetoder som er kompatible med den foreslåtte grenseverdien.

I lys av helsepreventive tiltak overveide SCOEL at det ville være ønskelig å anbefale en STEL på  $0,1 \text{ mg/m}^3$  for å unngå kortsiktige irriterende effekter. Foreløpig er det imidlertid ingen egnet målemetode som er følsom nok til benyttes for denne kortvarige grenseverdien (se Appendiks).

Det er intet holdepunkt for at  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kan penetrere uskadet hud og forårsake systemisk toksisitet. Derfor er det intet krav om en "H" betegnelse.

#### 4.10 TEAN kommentarer

SCOEL har foreslått en norm basert på lokale effekter i luftveiene og irritasjon. Det beskrives også mulig svulstdannelse spesielt i strupen, via redusert pH i vevene som en grunnleggende faktor. TEAN vurderer, i likhet med SCOEL, at det er vanskelig å fastsette NOAEL for mange av de beskrevne effektene, både akutte og etter gjentatt eksponering.

Direktivet 2009/161/EU spesifiserer en grenseverdi (OEL) for svovelsyre tåke (mist), og tåke defineres som partikler svarende til den torakale fraksjonen (angitt i fotnote). SCOEL dokumentet beskriver i liten grad deponering av svovelsyre i luftveiene hos eksponerte arbeidere. Det er heller ikke i dokumentet angitt noen spesifikk fraksjon som skal samles, derimot angir direktivet at torakal fraksjon skal måles.

Det er kjent at størrelsen på aerosolpartikler av svovelsyre vil øke på grunn av svovelsyrens hygroskopiske egenskaper, avhengig av den omkringliggende luftfuktigheten. Dette vil medvirke til en økt deponering av svovelsyre aerosolpartiklene i de øvre luftveier under normale eksponeringsforhold (DFG, 2001). ACGIH (2004) foreslår en TLV (8 timers TWA) spesifisert for den torakale partikkelfraksjonen, og baserer sitt forslag på studier fra batteri-industrien hvor svovelsyre aerosol som regel består av partikler mindre enn  $10 \mu\text{m}$ . NTP (Report on Carcinogens, 11. edition) viser til aerosol med "mass median aerodynamic diameter" (MMAD) på  $5\text{-}6 \mu\text{m}$  basert på batteri-industrien, og NEG (2009) viser til at industriell aerosol partikkelstørrelser omkring  $2,6\text{-}10 \mu\text{m}$  (maks  $14 \mu\text{m}$ ).



I dyre-eksperimentelle studier er det som regel generert svovelsyre aerosol med mindre partikkelstørrelser (MMAD i området 0,5 – 3,6 µm). Et forslag til administrativ norm (OEL) bør vurderes mot mulige feilkilder som kan ha vært tilstede ved bestemmelse av luftkonsentrasjoner både i dyreforsøk og målinger i arbeidsatmosfære.

## 5. Bruk og eksponering

Svovelsyre er en viktig industrikjemikalie i bruk til ulike formål som produksjon av andre industrikjemikalier, metaller og matvarer.

### 5.1. Opplysning fra Produktregisteret

Produktregisterets årsoppdatering for 2009 inneholder opplysninger om mengde og bruk av svovelsyre i 305 deklareringspliktige produkter. Netto maksimal mengde av svovelsyre i disse produktene utgjør 229475,3 tonn.

Svovelsyre inngår i produksjon av kjemikalier og kjemiske produkter, overflatebehandling og bearbeiding av metaller, vedlikehold og reparasjon av motorvogner, i produksjon av nærings- og nytelsesmidler, forskning og utviklingsarbeid samt til privat og allmenn anvendelse.

På grunn av sikkerhetsbestemmelsene i Produktregisteret kan vi ikke gi eksakte opplysninger om hvilke bransjer og til hvilke produkter svovelsyre brukes ut over det som er gitt i tabellene nedenfor.

Det henvises til tabell 4 for detaljert oversikt over bransjebeskrivelser med tilhørende bransjekode for de produkter det kan rapporteres på, og total mengde utgjør 160411,9 tonn.

**Tabell 4.** Oversikt over bransjer hvor svovelsyre benyttes og mengde forbruk i tonn.

Bransjekode	Beskrivelse	Maksimal mengde (tonn)
10	Produksjon av nærings- og nytelsesmidler	2,6
10.1	Produksjon, bearbeidelse og konservering av kjøtt og kjøttvarer	0,4
10.2	Produksjon av meierivarer og iskrem	0,4
20	Produksjon av kjemikalie og kjemiske produkter	160347
25.6	Overflatebehandling og bearbeiding av metaller	13,5
31.0	Produksjon av møbler	0,8
35.12	Overføring av elektrisitet	11,4
43.341	Malerarbeid	1,3
45.2	Vedlikehold og reparasjon av motorvogner, unntak motorsykler	28,3

72	Forskning og utviklingsarbeid	3,5
PR.1	Privat anvendelse	1,6
PR. 2	Allmenn anvendelse	1,1

Opplysninger om produkttypekode, produkttype og maksimal mengde (over 0,4 tonn) er gitt i tabell 5 nedenfor.

**Tabell 5.** Oversikt over produkttyper som inneholder svovelsyre og maksimale mengder.

Produkttypekode	Produkttype	Total maksimal mengde (tonn)
B15140	Desinfeksjonsmiddel for overflater som kommer i kontakt med mat og dyrefor (PT4)	9,1
B18100	Bilpleiemidler, generelt	0,7
F05990	Andre fargestoffer	0,5
F50100	Fellingskjemikalier	1383,1
H15500	Andre herdere	2,8
L05100	Reagenser	6,6
L05300	Andre laboratoriekjemikalier	0,9
M05234	Maling og lakk flyktige organiske løsemiddel aktiv korrosjonsbeskyttende effekt bunnfarge for båter/skip	12,5
M05242	Maling og lakk flyktige organiske løsemiddel dekorativ/beskyttelse eksteriør	1,5
M05243	Maling og lakk flyktige organiske løsemiddel dekorativ/beskyttelse industrielt bruk	1,1
M05643	Maling og lakk herdere til maling og lakk dekorativ/beskyttelse industrielt bruk	1,2
M15100	Beisemidler (metallbeisemidler, -fjernere, -etsningsmidler)	14,7
M15500	Andre metalloverflatebehandlingsmidler	122,6
O25500	Øvrige overflate aktive produkter	90,4
P05100	pH-regulerende midler, generelt	7391,1
P15900	Prosessregulerende midler, generelt	121,7
R10130	Avløpsrensere	19,7
R10350	Kalkfjerner	39,9
R10990	Øvrige rengjøringsmidler	13





R30100	Synteseråvarer og mellomprodukter	218850,2
R30990	Andre råvarer	27,1

Svovelsyre brukt som synteseråvarer og mellomprodukter utgjør den største mengden, totalt 218850,2 tonn.

## 5.2. Eksponering og måledokumentasjon

### 5.2.1. EXPO- data

Rapporterte målinger av svovelsyre er hentet fra STAMIs eksponeringsdatabase EXPO.

Det foreligger i alt 202 målinger av svovelsyre i EXPO i perioden 1983 til 2008. I alt 32 prøver er fra 1983. Disse prøvene anses ikke å være representative for forholdene i virksomhetene i dag og er ikke med i presentasjonen av måledata

Når det gjelder type prøver utgjør 109 personbårne prøver som angir personlig eksponering og de resterende stasjonære prøver. De fleste måleseriene består av både personbårne prøver og stasjonære prøver. Der det er opplyst fremgår det at alle prøvene, med et unntak er tatt under normale arbeidsforhold.

Prøvene er tatt med F-IOM kassett, Milliporekassett eller silikarør, og analysert med ionekromatografi.

Tabellene 6 og 7 viser resultater av prøver tatt i ulike bransjer. Videre viser de antall prøver, gjennomsnittlig måleresultat og spredning i resultat innen hver måleserie (range). Måleresultatene er korrigert til en 8-timers periode.

Tabell 6 viser at nivå av eksponering varierer mye med type bransje. Høyeste verdier er målt ved produksjon av fargestoffer og pigmenter.

**Tabell 6.** Oversikt over måledata for svovelsyre – personbårne prøver.

Bransje	Antall prøver	Middel-verdi (mg/m <sup>3</sup> )	Range (mg/m <sup>3</sup> )
Bryting av ikke-jernholdig malm unntatt uran- og thoriummalm	11	0,01	0,009 - 0,022
Prod. av fargestoffer og pigmenter	18	0,2	0,05 – 0,7
Prod. av halvfabrikata av aluminium	21	0,08	0,008 – 0,35
Prod. av emballasje og husholdningsartikler av glass og krystall	3	0,006	0,005 – 0,007
Prod. Av elektromotorer, generatorer og transformatorer	5	0,03	0,025 – 0,05
Sum prøver	58		

Tabell 7 viser høye verdier av de stasjonære målingene i flere av bransjene.

**Tabell 7.** Oversikt over måledata for svovelsyre – stasjonære prøver.

Bransje	Antall prøver	Middel-verdi (mg/m <sup>3</sup> )	Range (mg/m <sup>3</sup> )
Bryting av ikke-jernholdig malm unntatt uran- og thoriummalm	24	0,05*	0,009 – 0,15
Prod. av fargestoffer og pigmenter	8	0,55**	0,18 – 1,17
Prod. av halvfabrikata av aluminium	10	0,11	0,006 - 0,32
Prod. av emballasje og husholdningsartikler av glass og krystall	11	0,014	0,005 – 0,07
Ruteflyging	13	0,18	0,006 - 0,4
Sum prøver	66		

\*En toppverdi på 93,7 mg/m<sup>3</sup> er utelatt

\*\*En toppverdi på 3,0 mg/m<sup>3</sup> er utelatt

#### 5.2.2. Prøvetakings- og analysemetode

I nedenstående tabell er metoder for prøvetaking og analyser av svovelsyre presentert.

**Tabell 8.** Metoder for prøvetaking og analyse av svovelsyre.

Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse
Aerosolprøvetaker* med teflonfilter	Ionekromatografi*	STAMI metode

\* Aerosolprøvetaker velges basert på om normen skal gjelde for totalaerosol, inhalerbar aerosolfraksjon eller torakal aerosolfraksjon.

Det gjøres også oppmerksom på den diskusjonen som er i appendiks både når det gjelder deteksjonsgrenser og partikulære sulfatholdige salter som vil gi positiv interferens.

## 6. Vurdering

Svovelsyre er etsende og kan føre til kjemiske brannskader når de kommer i kontakt med øyne, slimhinner og hud. Hudabsorpsjon av svovelsyre er vurdert å være uvesentlig og det anses at svovelsyre ikke penetrerer uskadet hud. En anmerkning H (hud) er derfor ikke påkrevd.

Svovelsyredamper og aerosoler kan føre til lokale effekter i øvre luftveier og irritasjon av hud og øyne. Resultater fra studier gjort på flere dyrearter viser at effekter på luftveiene kan utvikles ved gjentatt eksponeringen for svovelsyre i konsentrasjoner på 0,3 mg/m<sup>3</sup>. Mulige helseskader kan oppstå ved ca. 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Ved noe høyere konsentrasjoner oppstår tann-erosjoner, en effekt som er veldokumentert ved yrkeseksponering for svovelsyre.



En inhalasjonsstudie på rotter dokumenterer en økt risiko for strupekreft ved langvarig eksponering for svovelsyre. Resultater fra flere epidemiologiske studier konkluderer (også) med at yrkeseksponering for svovelsyre er assosiert med en forhøyet risiko for strupekreft. IARC har vurdert svovelsyre som kreftfremkallende for mennesker og konkluderer med at "Det er tilstrekkelig informasjon at arbeidsrelatert eksponering for sterk uorganisk syretåke som inneholder svovelsyre er kreftfremkallende" (IARC 1992). Mekanismen for kreftutviklingen synes å være kronisk betennelse i epitelceller grunnet lav pH forårsaket av svovelsyren.

Det er ingen data verken på dyr eller mennesker på reproduksjonseffekter av svovelsyre. Det er imidlertid ingen grunn til å anta at slike effekter vil oppstå.

Svovelsyre var opp til vurdering i 2000. Høringsforslaget og direktørens tilrådning var da 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Svovelsyre ble tatt opp til vurdering på grunn av erfaringer i norsk industri, hvor den daværende norm på 1 mg/m<sup>3</sup> ikke ga tilstrekkelig beskyttelse mot irritasjon. Det forelå i tillegg et nordisk kriteriedokument om stoffet (utarbeidet av Nordisk ekspertgruppe for grenseverdidokumentasjon, NEG) som ga sterke holdepunkter for at eksponering for stoffet medfører større risiko for alvorlig helseskade enn tidligere antatt. Også forslag fra den tyske MAK-kommisjonen om reduksjon av normen for svovelsyre bekreftet at en revisjon av normen var berettiget.

Arbeidstilsynet fikk den gang ikke gjennomslag for sitt forslag. Dette var i hovedsak begrunnet i de tekniske og økonomiske utfordringer den betydelige reduksjonen i normen ville nedføre. Ny administrativ norm på 0,2 mg/m<sup>3</sup> (midlertidig) og 0,1 mg/m<sup>3</sup> (der det alt da var mulig) og med anmerkning K for kreftfremkallende, ble vedtatt. I 2009 opphørte den midlertidige normen og administrativ norm for svovelsyreaerosol på 0,1 mg/m<sup>3</sup>, K ble gjeldende.

Forslaget til ny norm for svovelsyre i dette dokumentet baseres i hovedsak på SCOELs forslag til helsebasert grenseverdi. I høringsprosessen forventes at svarene fra virksomhetene/næringene vil redegjøre for de tekniske og økonomiske konsekvenser av å innføre en slik norm, slik at disse kan bli vektlagt i drøftingene om ny norm for svovelsyre.

## 7. Konklusjon med forslag til ny administrativ norm

I forslaget fra SCOEL til en grenseverdi har de vektlagt å hindre mulige effekter i luftveiene knyttet til langvarige eksponering for svovelsyre som kan forekomme ved 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Samtidig påpekes at det er utfordrende å foreta målinger ved den foreslåtte grenseverdien på 0,05 mg/m<sup>3</sup>. SCOEL har derfor gjort tilgjengelig informasjon om bestemmelse av svovelsyre, begrensninger og interferenser i metodene gitt i appendiks 1.

Svovelsyrens akutte effekter i form av irritative effekter i luftveiene gir grunnlag for en korttidsverdi for eksponering. Det er imidlertid ingen egnet målemetode som er følsom nok til å benyttes ved den anbefalte korttidsverdien på 0,1 mg/m<sup>3</sup> og en korttidsverdi innføres derfor ikke.

På bakgrunn av den foreliggende dokumentasjon forslås følgende administrative norm for svovelsyre:

**Administrativ norm (8-timers TWA) torakal fraksjon:  
0,05 mg/m<sup>3</sup> med anmerkning K for kreftfremkallende**



## 8. Ny administrativ norm

På grunnlag av høringsuttalelser og drøftinger med partene ble ny administrativ norm for svovelsyre fastsatt til:

**Administrativ norm (8-timers TWA) torakal fraksjon: 0,1 mg/m<sup>3</sup>**

**Anmerkning: K (kreftfremkallende)**

Endring fra høringsforslaget:

Med dagens analysemetode for svovelsyre vil det være utfordrende å utføre tilfredsstillende målinger i området rundt den foreslåtte administrative normen på 0,05 mg/m<sup>3</sup> på grunn av interferens fra andre sulfat-kilder enn fra svovelsyren. Det anbefales å beholde dagens norm for svovelsyre.

## 9. Referanser

### Referanser TEAN-kommentarer

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 2004 Sulfuric acid
- van der Hagen M og Järnberg J. The Nordic Expert Group (NEG) for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals 140. Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids. *Arbete och Hälsa* 2009;43(7).
- National Toxicology Programme (NTP), Report Strong Inorganic Acid Mists Containing Sulfuric Acid, Report on carcinogens, 11. Edition
- Directive 2009/161/EU; Sulphuric acid, Footnote: ( 9 ) *The mist is defined as the thoracic fraction.*

### Referanser SCOEL dokumentet

Alarie Y, Busey W, Krumm A, Ulrich C (1973). Long-term continuous exposure to sulphuric acid mists in cynomolgus monkeys and guinea pigs. *Archives of Environmental Health*. **27**. 16-24.

Avol E, Linn W, Wightman L, Whynot J, Anderson K, Hackney J (1988). Short-term respiratory effects of sulphuric acid in a fog: a laboratory study of healthy and asthmatic volunteers. *Journal of the Air Pollution Control Association*. **38**. 258-263.

Brusick D (1986). Genotoxic effects in cultured mammalian cells produced by low pH treatment conditions and increased ion concentrations. *Environmental Mutagenesis*. **8**. 879-886.

Chikte U, Josie-Perez A (1999). Industrial dental erosion: a cross-sectional, comparative study. *South African Dental Journal*, **54**(11), 531-537.

Cipollaro M, Corsale G, Esposito A, Ragucci E, Staiano N, Giordano G, Pagano G (1986). Sub-lethal pH decrease may cause genetic damage to eukaryotic cell: a study on sea urchins and salmonella typhimurium. *Teratogenesis, Carcinogenesis, Mutagenesis*. **6**. 275-287.

Coggon D, Pannet B, Wield G: Upper aerodigestive cancer in battery manufacturers and steel workers exposed to mineral acid mists. *Occup Environ Med* 1996;53:445-49.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (2001) Ed. Greim H. Occupational Toxicants, Critical data evaluation for MAK values and classification of carcinogens Vol. 15. Sulfuric Acid. Pub. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Foster G, Murdoch C, Apthorpe L, Mandryk J (1996). Sulphuric acid mist: exposures, controls and respiratory symptoms. Conference proceedings, Australian Institute of Occupational Hygienists, AIOH, Perth, Australia, pp171-177.



- Frampton M, Voter K, Morrow P, Roberts N, Culp D, Cox C, Utell M (1992). Sulfuric acid aerosol exposure in humans assessed by bronchoalveolar lavage. *American Reviews of Respiratory Disease*. **146**. 626-632.
- Gearhart J, Schlesinger R (1986). Sulfuric acid-induced airway hyperresponsiveness. *Fundamental and Applied Toxicology*. **7**. 681-689.
- Gearhart J, Schlesinger R (1988). Response of the tracheobronchial mucociliary clearance system to repeated irritant exposure: effect of sulfuric acid mist on function and structure. *Experimental Lung Research*. **14**. 587-605.
- Gearhart J, Schlesinger R (1989). Sulfuric acid-induced changes in the physiology and structure of the tracheobronchial airways. *Environmental Health Perspectives*. **79**. 127-137.
- Griffiths R (1996). Major Hazards Monograph: Sulphur trioxide oleum and sulphuric acid mist. Pub. Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK. **ISBN 0 85295 373 9**.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1992). Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids and other industrial chemicals: sulphuric acid. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **54**. IARC, Lyon, France. pp 41-119.
- Kilgour J (2000). Sulphuric acid aerosol: 28 day sub-acute inhalation study in the rat. Report No. CTL/P/6278. Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Cheshire, UK.
- Koenig J, Covert D, Larson T, Pierson W (1992). The effect of duration of exposure on sulphuric acid-induced pulmonary function changes in asthmatic adolescent subjects: a dose-response study. *Toxicology and Industrial Health*. **8**. 285-296.
- Leikauf G, Yeates D, Wales K, Spektor D, Albert R (1981). Effects of sulfuric acid aerosol on respiratory mechanics and mucociliary particle clearance in healthy non-smoking adults. *American Industrial Hygiene Association Journal*. **42**. 273-282.
- Leikauf G, Spektor D, Albert R, Lippmann M (1984). Dose-dependent effects of submicrometer sulfuric acid aerosol on particle clearance from ciliated human lung airways. *American Industrial Hygiene Association Journal*. **45**. 285-292.
- Morita T, Watanabe Y, Takeda K, Okumura K (1989). Effects of pH in the in vitro chromosomal aberration test. *Mutation Research*. **225**. 55-60.
- Murray F, Schwetz B, Nitschke K, Crawford A, Quast J, Staples R (1979). Embryotoxicity of inhaled sulphuric acid aerosol in mice and rabbits. *Journal of Environmental Science and Health*. **C13**. 251-266.
- Parent ME, Siemiatycki J, Fritschi L: Workplace exposures and oesophageal cancer, *Occup Environ Med* 2000;57:325-34.
- Pesatori AC, Consonni D, Rubagotti M, Saporetti G, Bachetti S, Bertazzi PA: Mortality study among workers employed in an Italian sulphuric acid manufacturing plant. *Med Lav* 2002;93:417 (Abs).

Schlesinger R, Gorczynski J, Dennison J, Richards L, Kinney P, Bosland M (1992). Long-term intermittent exposure to sulfuric acid aerosol, ozone, and their combination: alterations in tracheobronchial mucociliary clearance and epithelial secretory cells. *Experimental Lung Research*. **18**. 505-534.

Sim V, Pattle R (1957). Effects of possible smog irritants on human subjects. *Journal of the American Medical Association*. **165**. 1908-1913.

Swenburg J, Beauchamp R (1997). A review of the chronic toxicity, carcinogenicity, and possible mechanisms of action of inorganic acid mists in animals. *Critical Reviews in Toxicology*. **27**. 253-259.

Turner R, Fairhurst S (1992). *Toxicology of substances in relation to Major Hazards: Sulphuric Acid*. Pub. HMSO, London, UK. ISBN 0 11 886306 1.

Uleckiene S, Gričiute L (1997). Carcinogenicity of sulphuric acid in rats and mice. *Pathology and Oncology Research*. **3**. 38-43.

US EPA (United States Environmental Protection Agency) (1978). Final report of progress to the EPA: comparison of pulmonary carcinogenicity of known carcinogens with and without added H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mists, airborne respirable particles, and gases. **Project No. 68-02-1750**; New York University Medical Center, Institute of Environmental Medicine, NY, USA.



## 10. Appendiks: Bestemmelse av svovelsyre

Analytiske betraktninger ved bestemmelse av svovelsyre i luftkonsentrasjoner anbefalt av SCOEL

Dette temaet ble for første gang delvis overveid i SCOEL/INF/523 og i SCOEL/INF/595-dokumentene vedrørende analytiske metoder benyttet i Tyskland for bestemmelse av svovelsyre. Et resymé av disse dokumentene nevnte ovenfor sammen med informasjon samlet fra andre metoder i bruk er presentert i tabell1 som sammenfatter bestemmelsesgrensen (LOD) for hver av metodene som er vurdert (dvs. NIOSH, OSHA ID-113, OSHA ID-165SG, BIA og BASF).

Bestemmelsesgrensen er angitt i tilsvarende enheter som den etablerte OEL for svovelsyre anbefalt av SCOEL (TWA = 0,05 mg/m<sup>3</sup> og STEL = 0,1 mg/m<sup>3</sup>). Oppfyllelse (compliance) av de iboende kravene til OEL er også vurdert og angitt i tabellen.

Tabell: Sammenlikning mellom LOD og OEL for svovelsyre

METODE	LOD OG PRØVETAKINGSTID	VURDERING	OPPFYLLELSE AV SCOELs OEL KRAV
NIOSH 7903	0.02 mg/m <sup>3</sup> ; 1.6 timer prøvetaking	Validert	Nei *
	0.12mg/m <sup>3</sup> ; 15 minutter prøvetaking		Nei *
OSHA ID-113	0.01mg/m <sup>3</sup> ; 4 timer prøvetaking	Delvis	Ja
	0.17mg/m <sup>3</sup> ; 15 minutter prøvetaking		Nei *
OSHA ID-165SG	0.003 mg/m <sup>3</sup> ; 8 timer prøvetaking	Delvis	Ja
	0.083 mg/m <sup>3</sup> ; 15minutter prøvetaking		Nei *
BIA (kvartsfiber filter)	0.01 mg/m <sup>3</sup> ; 8 timer prøvetaking	Validert	Ja
	0.5 mg/m <sup>3</sup> ; 15 minutter prøvetaking		Nei *
BASF (absorberende væske)	0.04 mg/m <sup>3</sup> ; 2 timer prøvetaking	Validert	Nei *
	0.3 mg/m <sup>3</sup> ; 15 minutter prøvetaking		Nei *

\*For å harmonere med europeisk standard (EN 482, 1994) må LOD være under 20 % av OEL, under 10 % anbefalt blir imidlertid anbefalt.

Det synliggjøres i tabellen at de to OSHA-metodene og BIA-metoden kan benyttes for bestemmelse av 8-timers gjennomsnittsverdien (TWA). Eksponeringstoppene kan imidlertid ikke bestemmes for å estimere kortidsnormen (STEL) fordi, ifølge anbefalingen i SCOEL-dokumentet SCOEL/SUM/105 Endelig versjon (november, 2002), må LOD være mindre enn 0,01 mg/m<sup>3</sup>.



## ***Begrensninger og interferenser i metodene***

Tilstedeværelse av partikulære sulfatholdige salter vil gi en positiv interferens. Det er ikke mulig å skille denne sulfatkonsentrasjonen fra svovelsyre i den ione-kromatografiske prosedyren fordi disse ikke lar seg separere. En korreksjonsfaktor må derfor benyttes hvis en har kjennskap til den interfererende sulfatkonsentrasjonen. Ellers kan målinger i miljø som inneholder andre sulfatforbindelser enn svovelsyre forårsake interferenser slik at svovelsyrekonsentrasjonen overestimeres.

Når både svoveltrioksid og svovelsyre er tilstede må et overvåkingssystem benyttes for påvisning av både aerosol og damper. Noen NIOSH, OSHA og BASF-metoder er ikke egnet for inhalerbare aerosoler mens andre tyske, franske og ISO- metoder er egnede og tilstrekkelig følsomme.

Når organiske svovelforbindelser er tilstede, slik som merkaptaner, karbondisulfid eller xantogenater, finnes ingen validert metode med de nødvendige kravene disponibel.

### ***Konklusjon***

På arbeidsplasser med utelukkende svovelsyretåke er det ikke forbundet med problemer å bestemme 8-timers skiftkonsentrasjoner, men det er ikke mulig å overvåke en 15 minutters periode med en akseptabel deteksjonsgrense. Ved valg av en passende målemetode må den kompetente personen velge en metodikk som håndterer både de nevnte begrensninger og interferenser.