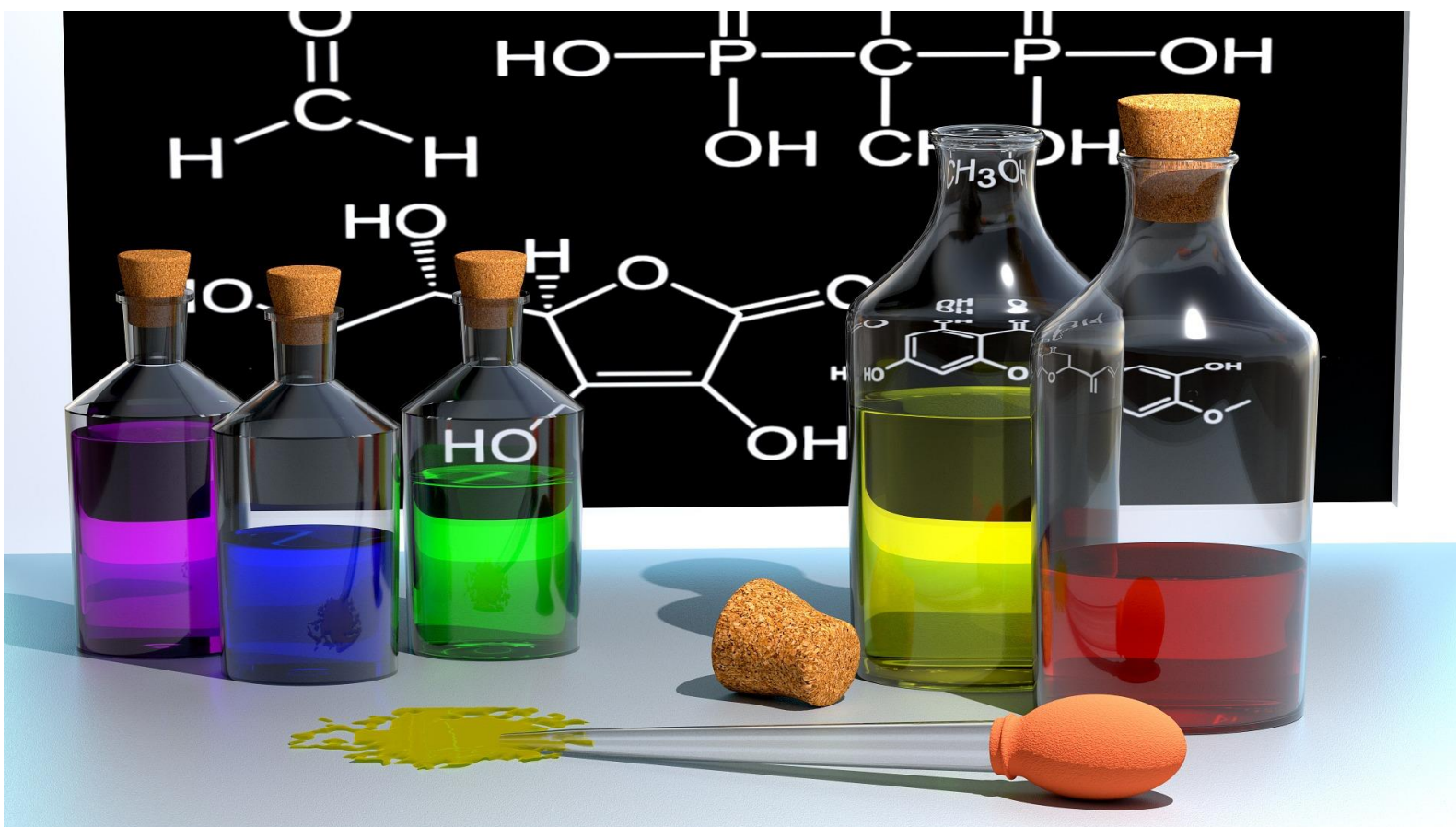


Zalecenia

Ocena i ograniczanie ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na kwas siarkowy(VI)



Autorzy Małgorzata
Szewczyńska
Elżbieta Dobrzyńska
Małgorzata Pośniak
Agnieszka Woźnica

Warszawa 2016

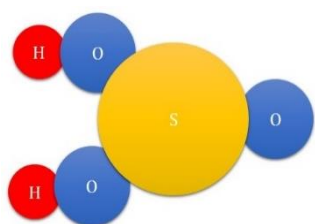
SPIS TREŚCI

Wprowadzenie.....	2
Frakcja torakalna aerozolu – definicje.....	4
Kwas siarkowy(VI) – podstawowe informacje.....	6
Zastosowanie.....	7
Właściwości fizykochemiczne kwasu siarkowego(VI).....	7
Narażenie zawodowe.....	8
Zagrożenia dla zdrowia pracowników.....	10
Ocena ryzyka zawodowego.....	10
Ilościowa oceny ryzyka – narażenie inhalacyjne.....	13
Bezmiarowa metoda oceny ryzyka – narażenie dermalne.....	17
Zarządzanie ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na kwas siarkowy(VI).	19
Środki organizacyjne.....	20
Środki ochrony zbiorowej.....	21
Środki ochrony indywidualnej.....	21
Profilaktyka medyczna.....	22
Pierwsza pomoc.....	23
Zatrucie inhalacyjne.....	23
Skażenie skóry.....	24
Skażenie oczu.....	24
Zatrucie drogą pokarmową.....	24
Piśmiennictwo.....	25

Materiały przygotowano na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy-Państwowy Instytut Badawczy.

WPROWADZENIE



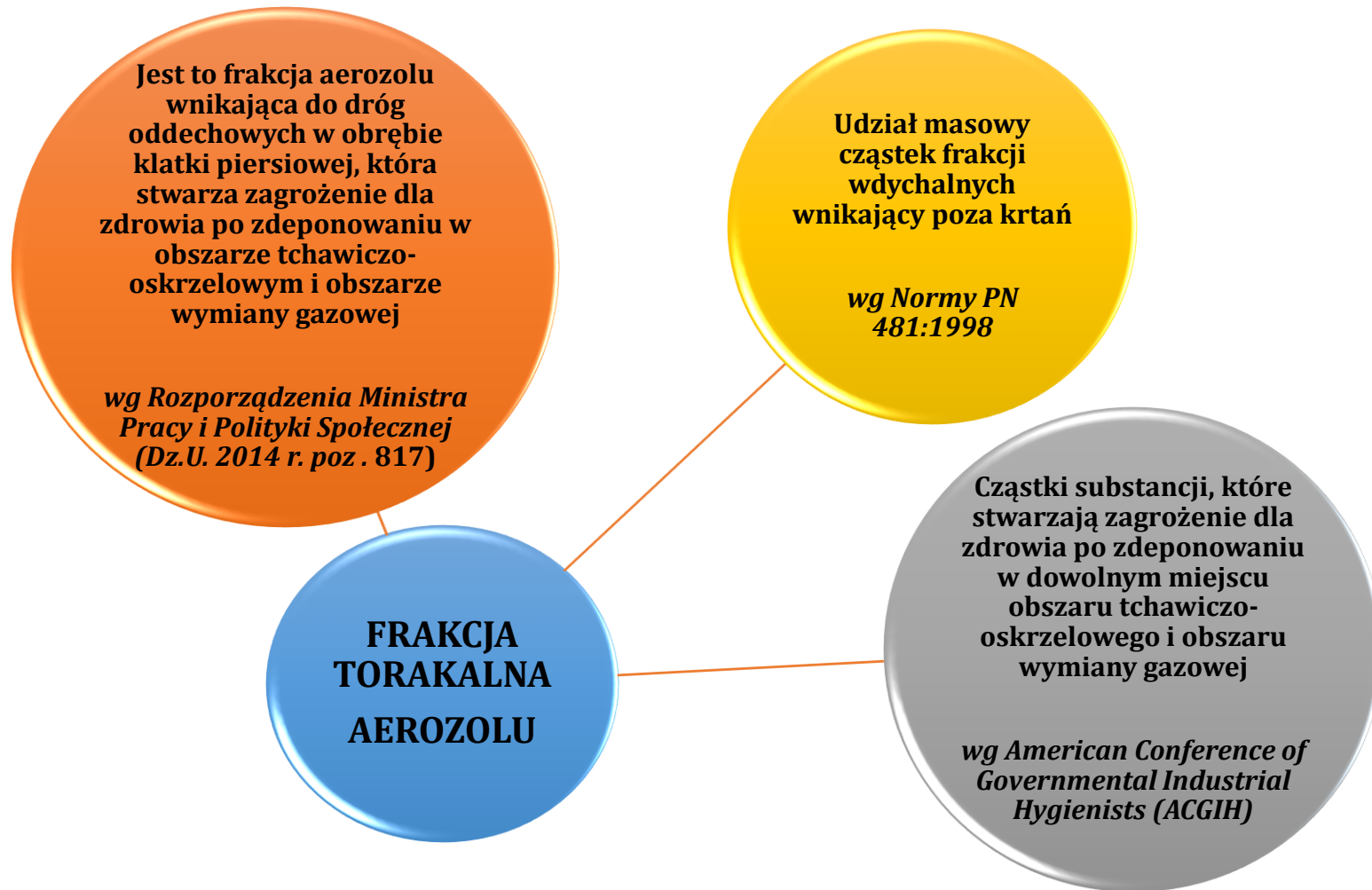
Dyrektywa Komisji 2009/161/UE ustanowiła wskaźnikowe wartości narażenia zawodowego (IOELVs) dla 19 substancji chemicznych, w tym dla kwasu siarkowego (nr CAS 7783-06-4).

Wartość ta wynosi – 0,05 mg/m³ i odnosi się do frakcji torakalnej (tchawiczej) aerozolu kwasu siarkowego. Państwa członkowskie miały obowiązek wprowadzenia w życie przepisy ustawowe, wykonawcze i administracyjne niezbędne do wykonania dyrektywy najpóźniej do dnia 18 grudnia 2011 r. [1]

W Polsce Wartość NDS - 0,05 mg/m³ dla frakcji torakalnej została ustanowiona rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r., z tym, że pozostawiono również jako obowiązujące dotychczasowe wartości dla mgły kwasu siarkowego: NDS – 1 mg/m³ i NDSCh – 3 mg/m³ [2]. Aby umożliwić pracodawcom dokonywanie oceny narażenia zawodowego na frakcję torakalną aerozolu kwasu siarkowego została opracowana i opublikowana metoda oznaczania polegająca na wyodrębnieniu frakcji torakalnej mgły kwasu siarkowego(VI) na filtrze celulozowym z zastosowaniem próbnika umożliwiającego rozdzielanie cząstek frakcji torakalnej, zgodnie z zasadą określoną w normie PN EN 481, następnie ekstrakcji analitu wodą i analizie otrzymanego roztworu metodą chromatografii jonowymiennej; oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³ [3, 4]. Wartość NDS tylko dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego została ustanowiona w 2014 r. [5].

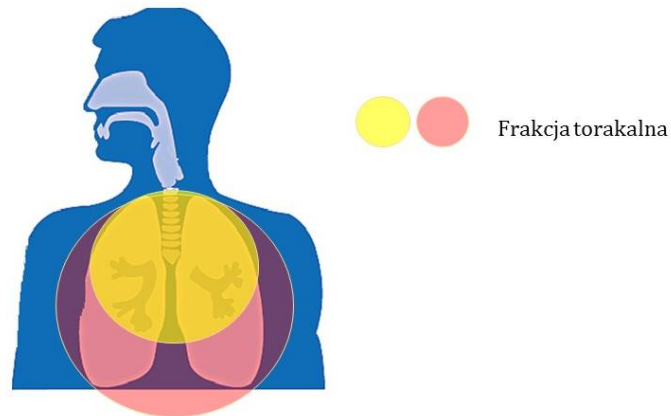
Poradnik jest przeznaczony dla producentów i użytkowników kwasu siarkowego, którzy muszą zapewnić bezpieczne warunki pracownikom narażonym na aerozol kwasu siarkowego w miejscu pracy. Podano w nim podstawowe informacje, które powinny ułatwić pracodawcom przeprowadzenie oceny ryzyka zawodowego i podejmowanie odpowiednich działań do zminimalizowania zagrożeń związanych z szkodliwym oddziaływaniem kwasu siarkowego(VI) na pracowników.

FRAKCJA TORAKALNA AEROZOLU - DEFINICJE



Te trzy definicje, choć różniące się słownictwem oznaczają, że cząstki frakcji torakalnej aerozolu wdychane przez człowieka mogą działać szkodliwie po zdeponowaniu w tchawicy, oskrzelach i pęcherzykach płucnych (tj. w obszarze wymiany gazowej).

Obszar oddziaływania frakcji torakalnej w układzie oddechowym człowieka przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Deponowanie frakcji torakalnej aerozoli w układzie oddechowym

Frakcja torakalna składa się z cząstek, które są wychwytywane, niezależnie od orientacji urządzenia pobierającego w stosunku do kierunku wiatru, zgodnie z następującą sprawnością zatrzymywania cząstek obliczoną na podstawie wzoru [6, 7]:

$$TPM(D) = IPM(D)[1 - F(x)]$$

w którym:

IPM(D) – sprawność zatrzymywania cząstek frakcji wdychanej,

$F(x)$ – skumulowana funkcja prawdopodobieństwa standaryzowanej zmiennej normalnej, x ,

$$x = \ln(D/M) / \ln(SG),$$

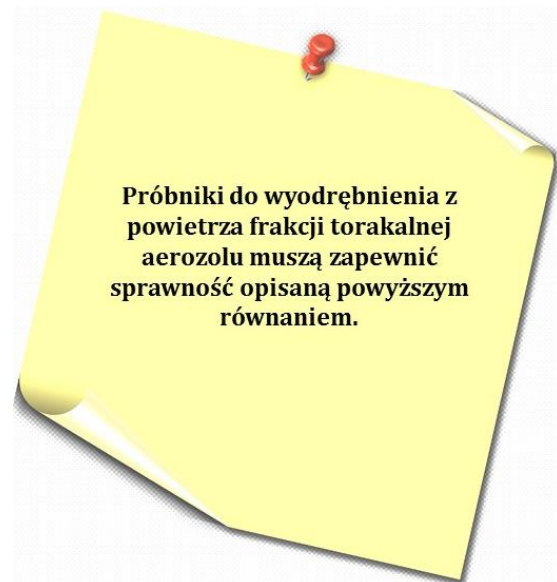
w którym:

D – średnica aerodynamiczna cząstek, w μm ,

M – mediana,

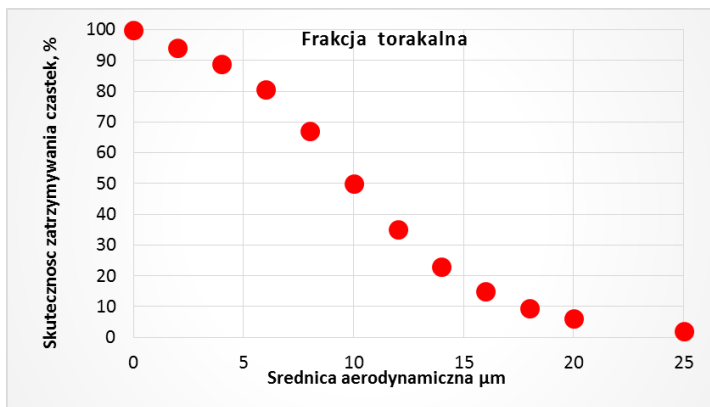
SG – geometryczne odchylenie standardowe,

M – 11,64 μm , SG = 1,5.



Oznacza to, że skuteczność zatrzymywania cząstek tej frakcji przez idealny selektor (próbny) jest zgodna z wykresem podanym na rysunku 2, a ok. 50% zatrzymanych cząstek stałych lub ciekłych są to cząstki o średnicy aerodynamicznej 10 μm . (Rys. 2.)

Średnica aerodynamiczna cząstki, μm	Masa frakcji torakalnej, %
0	100
2	94
4	89
6	80,5
8	67
10	50
12	35
14	23
16	15
18	9,5
20	6
25	2



Rysunek. 2. Frakcja torakalna w procentach ogółu zawieszonych w powietrzu cząstek [3]

KWAS SIARKOWY(VI) - PODSTAWOWE INFORMACJE

Produkcja kwasu siarkowego(VI)

Polscy producenci kwasu siarkowego to:

- ✓ Grupa Azoty: Zakłady Azotowe Puławy S.A.,
- ✓ Zakłady Chemiczne "Police" S.A.,
- ✓ Nitroerg S.A.,
- ✓ Huta Cynku Miasteczko Śląskie S.A., Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „Fosfory”, K
- ✓ GHM Polska Miedź,
- ✓ Zakład Górniczo Hutniczy Bolesław S.A.,
- ✓ Ciech S.A.,
- ✓ POCH S.A.,
- ZCh Siarkopol Sp. z o.o.

Polska	ok. 2 mln ton rocznie
Stany Zjednoczone	36 mln ton rocznie
Światowa produkcja	2000 mln ton rocznie

!!!

ZASTOSOWANIE

Kwas siarkowy(VI) jest podstawowym kwasem mineralnym o bardzo wszechstronnym spektrum zastosowania.



WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KWASU SIARKOWEGO(VI)

Kwas siarkowy(VI) jest to substancja stwarzająca zagrożenie dla zdrowia człowieka, wykazująca działanie żrące/drażniące na skórę, kat. 1A; powoduje poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu - H314

Kod hasła ostrzegawczego: „Niebezpieczeństwo”.

Piktogramy określone w rozporządzeniu WE nr 1272/2008 (CLP)



GHS05

stan skupienia (w temp. 20°C):

oleista ciecz

barwa:

bezbarwna

zapach:

ostry, duszący

próg zapachu:	1 mg/m ³
masa cząsteczkowa:	98,08
temperatura topnienia: 85% roztwór 98%roztwór	7,9°C 3,0°C
temperatura wrzenia: 98,3%roztwór	338,0°C
prężność pary w temp. 180 °C 95,06% roztwór	2,8 hPa
gęstość par (powietrze = 1):	3,4
gęstość w temp. 20 °C 96 ÷ 98% roztwór	1,84 g/cm ³
granice stężeń wybuchowych (%)	ciecz niepalna
rozpuszczalność w wodzie z wydzieleniem ciepła	nieograniczona
współczynniki przeliczeniowe:	1 ml/m ³ (ppm) - 4,070 mg/m ³ 1 mg/m ³ (ppm) - 0,246 ml/m ³

NARAŻENIE ZAWODOWE



Powszechne stosowanie kwasu siarkowego(VI) stwarza zagrożenie dla pracowników zatrudnionych w wielu działach gospodarki. W Polsce całkowitą liczbę osób narażonych na kwas siarkowy(VI) w warunkach zawodowych oszacowano na kilkanaście tysięcy, w Stanach Zjednoczonych na ponad 775 tys.

Aerozol kwasu siarkowego(VI) jest emitowany do powietrza stanowisk pracy podczas produkcji kwasu i różnorodnego stosowania, a także gdy jest stosowany tlenek siarki, który w kontakcie z wodą, w tym parą wodną obecną w powietrzu tworzy kwas siarkowy(VI).

Narażenie na kwas siarkowy(VI) występuje często łącznie z narażeniem na inne kwasy, a także na wiele innych substancji chemicznych – ditlenek krzemu, oleje mineralne, metale i ich związki m. in.: arsen, nikiel, chrom, wanad, uran, ołów, chrom, antymon, tytan oraz siarczany mono- i dialkylowe.

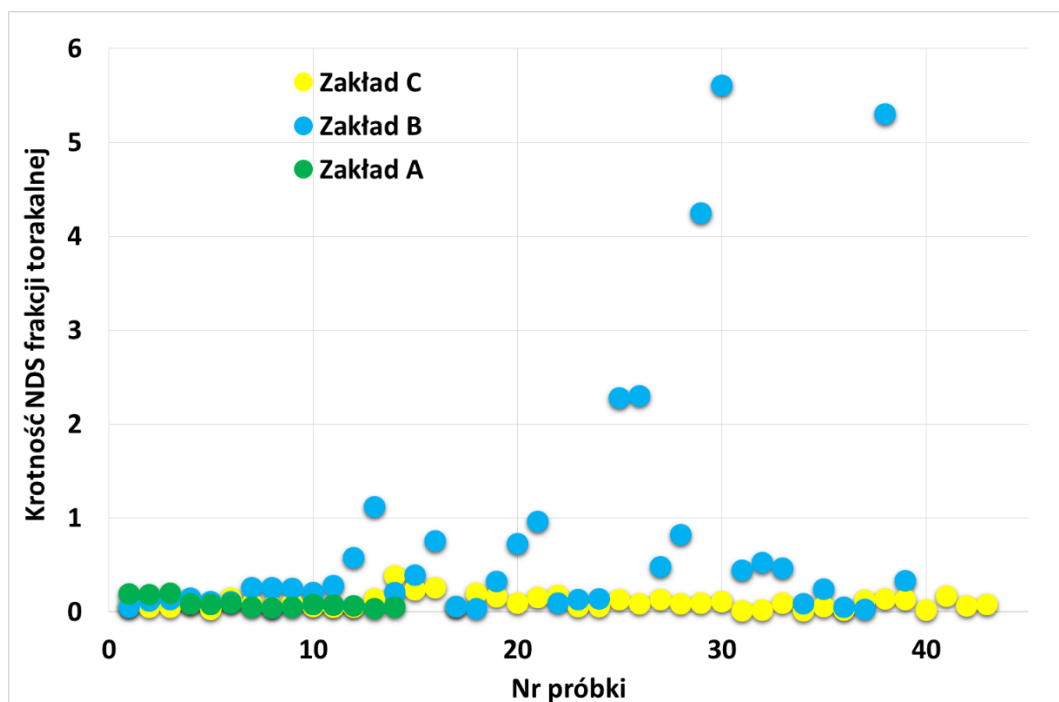
W warunkach zawodowych główną drogą przedostawania się kwasu siarkowego(VI) jest układ oddechowy, a także pokarmowy. Skutek narażenia inhalacyjnego zależy od miejsca osadzania się kropli aerozolu kwasu siarkowego(VI) w drogach oddechowych, ich średnicy, obecności innych zanieczyszczeń w powietrzu, wilgotności oraz od głębokości oddechów. Największe zagrożenie stwarzają cząstki frakcji torakalnej tego kwasu, które oddziałują na część układu oddechowego w obrębie klatki piersiowej.



Według danych Państwowej Inspekcji Sanitarnej nie zarejestrowano w Polsce przekroczenia wartości NDS – 1 mg/m³ dla mgieł kwasu siarkowego na stanowiskach pracy w latach 2009-2011. Przykładowo wyniki oceny narażenia przy produkcji i stosowaniu kwasu siarkowego(VI) w jednym z krajowych przedsiębiorstw w latach 2009 ÷ 2011 były w zakresie 0,17 ÷ 0,37 mg/m³, a przy produkcji ditlenku tytanu (bieli tytanowej) - 0,17 ÷ 0,63 mg/m³ i dotyczyły frakcji wdychalnej aerozolu.

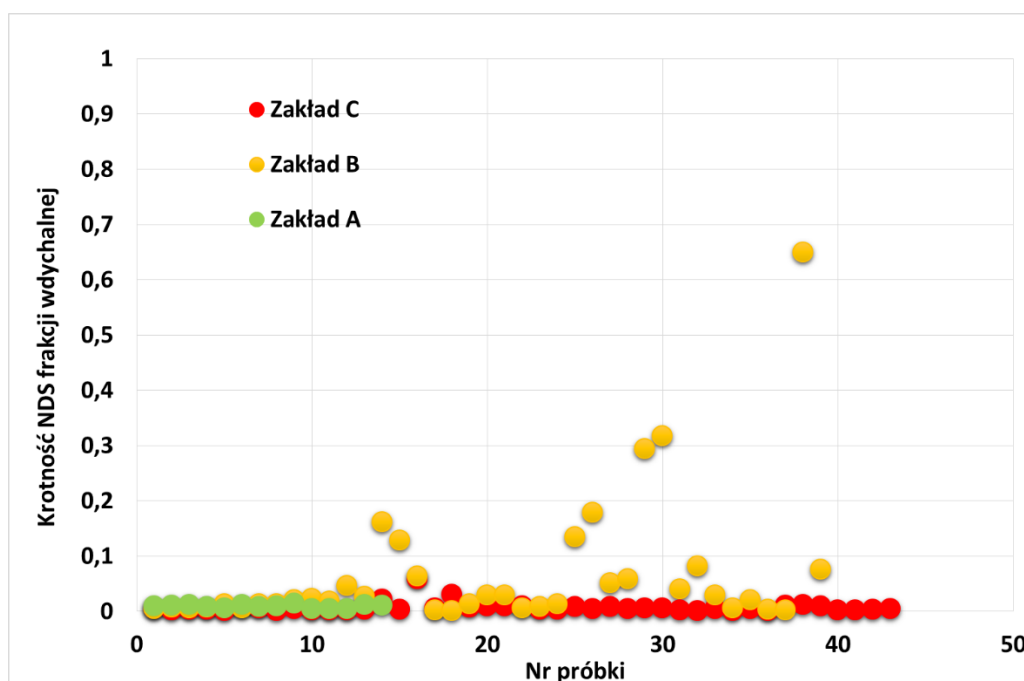
Badania frakcji torakalnej kwasu siarkowego wykonane podczas produkcji tego kwasu i produkcji ditlenku tytanu, w ramach realizacji projektu I.P.07 nt.: *Badanie zawartości frakcji torakalnej i wdychalnej aerozolu ciekłego na przykładzie kwasu siarkowego w środowisku pracy* wykazały obecność frakcji torakalnej kwasu na wszystkich badanych 290 stanowiskach pracy. Stężenia frakcji torakalnej kwasu siarkowego były w 0,0005 do 0,28 mg/m³ i frakcja ta stanowiła od 26% do 96%

frakcji wdychalnej w zależności od procesu. Stężenia frakcji torakalnej aerozolu kwasu siarkowego były wyższe od wartości NDS - 0,05 mg/m³ tylko na 6 badanych stanowiskach (rys. 3).



Rysunek 3. Krotności NDS dla frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) na badanych stanowiskach

Natomiast stężenia frakcji wdychalnej (mgły) kwasu siarkowego na tych samych stanowiskach pracy były w zakresie 0,004 ÷ 0,306 mg/ m³. Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia dla mgły kwasu siarkowego – 1 mg/m³ na żadnym stanowisku nie była przekroczona (rys.4).



Rysunek 4. Krotności NDS dla mgły kwasu siarkowego(VI) na badanych stanowiskach

ZAGROŻENIA DLA ZDROWIA PRACOWNIKÓW

Objawami zatrucia ostrego aerozolem kwasu siarkowego jest ból i łzawienie oczu, oparzenie spojówek, rogówki, ból gardła, kaszel, odruchowe spływanie oddechów i przyspieszenie oddychania, duszność, skurcz głośni, obrzęk krtani, skurcz oskrzeli, obrzęk płuc. Śmierć może nastąpić wskutek skurczu głośni. Skażenie skóry wywołuje oparzenie chemiczne, a stężony kwas siarkowy - również termiczne (reakcja egzotermiczna z wilgotną skórą). Skażenie oczu wywołuje oparzenie powiek, gałki ocznej i trwałe uszkodzenie. Drogą pokarmową wywołuje oparzenie jamy ustnej, gardła, przełyku; może nastąpić perforacja przełyku, żołądka, krwotok z przewodu pokarmowego, wstrząs. Dawka śmiertelna wynosi 6-8 g.



Objawami zatrucia przewlekłego są: przewlekłe zapalenie spojówek, krwawienie z nosa, przewlekłe zapalenie oskrzeli. Powtarzane narażenie skóry może wywołać owrzodzenie, zmiany w paznokciach, uszkodzenie szkliwa zębów. Następstwem przewlekłego narażenia na mgły kwasu siarkowego mogą być zmiany nowotworowe.

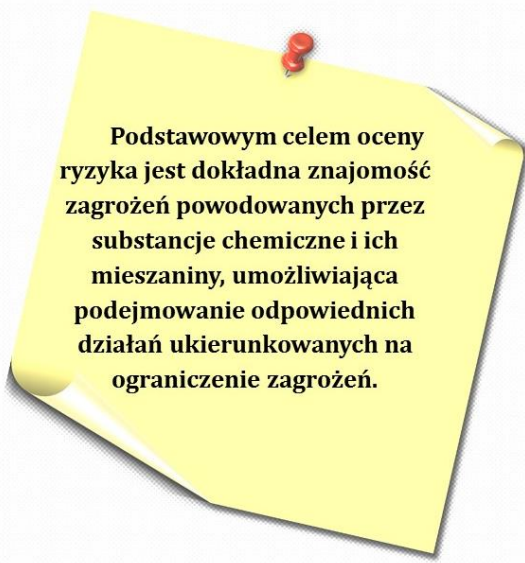
Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem [8] uznała, że przebywanie na stanowiskach pracy zagrożonych oddziaływaniem mgieł mocnych kwasów nieorganicznych zawierających kwas siarkowy(VI) o dużym stężeniu powodują powtarzające się uszkodzenie i odbudowę nabłonka dróg oddechowych i w konsekwencji mogą być przyczyną zmian nowotworowych - nowotworów złośliwych krtani, a także, chociaż rzadziej, nowotworów złośliwych płuca. Mgły mocnych kwasów nieorganicznych zawierające kwas siarkowy(VI) zostały zaliczone do grupy 1., tj. do czynników rakotwórczych dla ludzi. Amerykańska Konferencja Higienistów Przemysłowych [7] zaliczyła kwas siarkowy(VI) do grupy A2, tj. grupy substancji podejrzanych o działanie rakotwórcze na ludzi, jeżeli zawarty jest on we mgle mocnych kwasów nieorganicznych. Także w USA uznano kwas siarkowy(VI) za rakotwórczy dla ludzi, jeżeli jest zawarty we mgle mocnych kwasów nieorganicznych. W Niemczech kwas siarkowy(VI) został uznany za substancję rakotwórczą o niegenotoksycznym mechanizmie kancerogenezy.

Dyrektywa 2004/37 z dnia z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy, jak również rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 12 lipca 2012 r. wdrażające zalecenia tej dyrektywy do polskiego ustawodawstwa, jako rakotwórcze klasyfikuje procesy silnie kwasowe zachodzące przy produkcji alkoholu izopropylowego, w których stosowany jest m.in. stężony kwas siarkowy [9, 10].

OCENA RYZYKA ZAWODOWEGO

Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych i ich mieszanin, w tym również kwasu siarkowego jest procesem badania ich niebezpiecznych właściwości i warunków, w jakich ludzie z nimi pracują, w celu ustalenia zagrożeń oraz możliwej szkody, która może się pojawić, włączając możliwość występowania osobniczej wrażliwości [11].

Ocena ryzyka zawodowego powinna dotyczyć również okresów pracy o zwiększonym narażeniu, takich jak remonty i naprawy maszyn i urządzeń stosowanych na ocenianych stanowiskach pracy, jak również powinna być ponownie przeprowadzana, jeżeli zostały wprowadzone zmiany w składzie stosowanych czynników, procesów technologicznych oraz nastąpił postęp wiedzy medycznej dotyczącej oddziaływania czynnika na zdrowie [11].



Podstawowym celem oceny ryzyka jest dokładna znajomość zagrożeń powodowanych przez substancje chemiczne i ich mieszaniny, umożliwiająca podejmowanie odpowiednich działań ukierunkowanych na ograniczenie zagrożeń.

Ocena ryzyka zawodowego powinna być sporządzona przez pracodawcę w formie pisemnej, a z jej wynikami należy zapoznać pracownika i udostępnić je lekarzowi sprawującemu profilaktyczną opiekę zdrowotną nad pracownikami.

Częstotliwość dokonywania oceny ryzyka zawodowe podano w rozporządzeniu Ministra Zdrowia regulującego zagadnienia bhp przy pracach z czynnikami chemicznymi [11]. Pracodawca obowiązany jest do ponownej oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez substancję/mieszaninę chemiczną, jeżeli nastąpią zmiany w składzie produktu czy w procesie technologicznym. Również postęp wiedzy medycznej dotyczącej oddziaływania tego czynnika na zdrowie ludzi powinien być uwzględniany przy

ustalaniu terminu kolejnej oceny ryzyka. Zawsze ocena ryzyka, powinna być przeprowadzona w przypadkach uzasadnionych oceną zdrowia pracowników na wniosek lekarza prowadzącego profilaktyczną opiekę zdrowotną.

W przypadku rozpoczęcia przez pracodawcę nowej działalności z zastosowaniem substancji/mieszaniny chemicznej, prace można rozpocząć po ustaleniu, czy w środowisku pracy będą występowały substancje chemiczne stwarzające zagrożenie, dokonaniu oceny ryzyka zawodowego i podjęciu niezbędnych działań zapobiegawczych.



ILOŚCIOWA OCENA RYZYKA – NARAŻENIE INHALACYJNE

Z uwagi na konieczność dokonania oceny ryzyka zawodowego w przypadku kwasu siarkowego(VI) tylko w odniesieniu do części aerozolu tego kwasu emitowanego do powietrza na stanowiskach pracy metoda ilościowa jest jedynym rozwiązaniem.

Najbardziej wiarygodną metodą oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na substancje chemiczne jest metoda ilościowa polegająca na wykonaniu pomiarów ich stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy, wyznaczeniu wskaźników narażenia i ustaleniu relacji tych wskaźników do wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń.

Proces ilościowej oceny ryzyka zawodowego obejmuje 6 podstawowych etapów (rys. 6).



Rysunek 6. Algorytm postępowania podczas ilościowej oceny ryzyka zawodowego

Identyfikacja zagrożeń

Wstępną informację o zagrożeniach uzyskujemy z piktogramów oraz zwrotów informujących o zagrożeniu umieszczonych na etykietach lub podanych w karcie charakterystyki dla kwasu siarkowego, które powinny być zgodne z rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45 oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 – zwane CLP [12].

Po przeanalizowaniu procesu technologicznego z udziałem kwasu siarkowego(VI) należy ustalić, na których stanowiskach pracy jest emitowany aerozol tego kwasu.

Pobieranie próbek powietrza

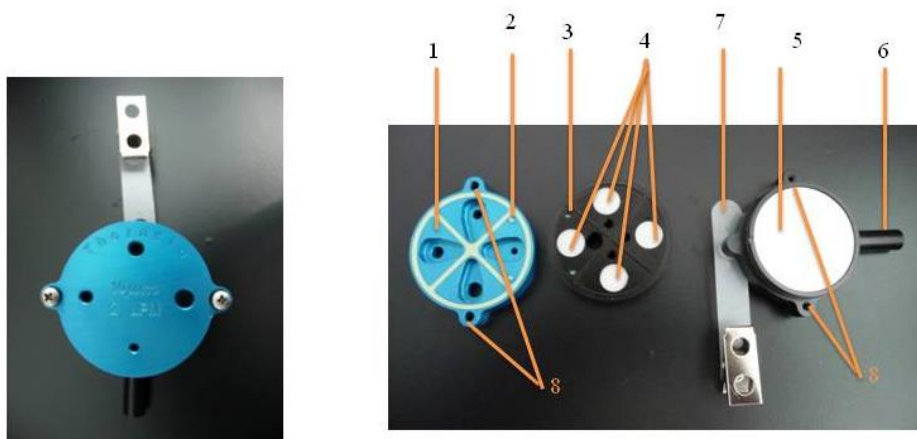


Pobieranie próbek należy przeprowadzić zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej [13], pobierając próbki powietrza w strefie oddychania pracownika, najlepiej przez cały okres przebywania na stanowisku pracy lub 75% czasu jej trwania. Należy pobrać 1÷ 5 próbek, w zależności od przewidywanej wielkości stężeń kwasu siarkowego w powietrzu.

Ustalenie wartości NDS dla TPM aerozolu kwasu siarkowego na poziomie 0,05 mg/m³ wymaga stosowania próbników do wyodrębnienia frakcji torakalnej aerozolu zgodnie z odpowiednią sprawnością.

Wskazówki do pobieranie próbek powietrza dla TPM kwasu siarkowego

Wychwytywanie z badanego powietrza frakcji TPM cząstek aerozolu zgodnie z odpowiednią sprawnością zapewnia opatentowany impaktor (*parallel particle impactors* – PPI) produkcji SKC inc. (patent - U.S Patent No.7,073,402) przedstawiony na rysunku 7.



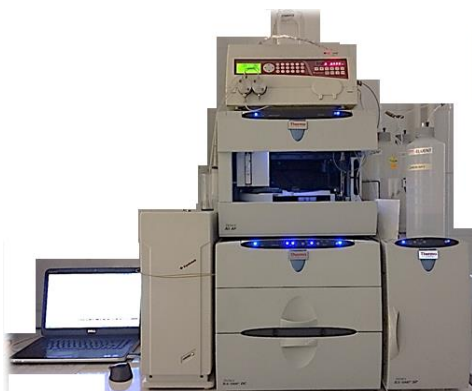
- 1 – płyta wlotowa
- 2 – otwór mocujący płytę wlotową w oprawce z impaktorami
- 3 – bolec mocujący oprawkę z impaktorami w płycie wlotowej
- 4 – cztery impaktory
- 5 – filtr (w podstawie próbnika)
- 6 – wylot (podłączenie aspiratora)
- 7 – klips mocujący
- 8 – otwory na śruby mocujące podstawę z płytą wlotową

Rysunek 7. Impaktor PPI

W przypadku wyodrębniania z badanego powietrza aerozolu kwasu siarkowego z uwagi na jego właściwości żrące należy stosować próbniki aluminiowe lub metalowe powlekane. Konieczne jest postępowanie zgodnie z instrukcją załączoną do próbników. Szczególnie istotne jest przepuszczanie badanego powietrza przez próbnik ze strumieniem objętości podanym w instrukcji.

Ilościowe oznaczanie

Ilościowe oznaczenia kwasu siarkowego(VI) w roztworach uzyskanych po wymyciu z filtra za pomocą wody destylowanej należy przeprowadzić stosując metodę chromatografii jonowymiennej. Dokładna procedura analityczna jest podana w publikacji w PiMOŚP [4].



Przykładowe warunki oznaczania stężeń kwasu siarkowego

Chromatograf jonowy z detekcją konduktometryczną	Dionex ASRS 300 4 mm
Kolumna analityczna	DionexIonPac® AS22 (250 mm x 4 mm) z przedkolumną Dionex IonPacAG22 (4 x 50mm)
Faza ruchoma	4,5 mM wodorowęglanu sodu (NaHCO ₃)/1,4 mM węglanu sodu (Na ₂ CO ₃)
Przepływ Strumień objętości	izokratycznym 1,2 mL/min.
Objętość nastrzykiwanej próbki	50 µl

Wyznaczanie wskaźników narażenia i dokonanie oceny narażenia

Wyznaczenie wskaźnika

Przy pobieraniu próbek powietrza zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej wskaźnikiem narażenia jest – **średnie stężenie ważone** obliczane wg wzoru:

$$C_w = \frac{C_1 \times t_1 + C_2 \times t_2 + \dots + C_n \times t_n}{t_1 + t_2 + \dots + t_n}$$

w którym:

- C_1, C_2, \dots, C_n - stężenia otrzymane w wyniku oznaczania poszczególnych próbek,
 t_1, t_2, \dots, t_n - czas pobierania poszczególnych próbek, wyrażony w godzinach.

Jeżeli do oceny narażenia zawodowego pobrano 1 próbkę powietrza, obejmującą co najmniej 75 % czasu trwania zmiany roboczej, zgodnie z wzorem wynik oznaczenia tej próbki odpowiada stężeniu średniemu ważonemu ($C_I=C_w$).

Jeżeli w niektórych próbkach, pobranych z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej w strefie oddychania pracownika, przebywającego w ciągu całej zmiany roboczej w jednym pomieszczeniu stwierdza się stężenia niższe od oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, w obliczeniach stężenia średniego ważonego uwzględnia się liczbę, odpowiadającą 1/2 oznaczalności metody.

Jeżeli we wszystkich próbkach, pobranych z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej w strefie oddychania danego pracownika stwierdza się stężenia niższe od oznaczalności metody, nie ma potrzeby obliczania stężenia średniego ważonego i przyjmuje się, że stężenie substancji w czasie zmiany roboczej jest niższe od oznaczalności metody [14].

Ocena narażenia

Warunki pracy uznaje się za bezpieczne, jeżeli obliczone wartości wskaźników narażenia C_w nie przekraczają wartości NDS.

Warunki pracy uznaje się za szkodliwe, jeżeli obliczone wartości wskaźników narażenia C_w są większe od wartości NDS.

Wyznaczenie poziomu ryzyka

Wynik oceny narażenia zawodowego są podstawą do wyznaczenia poziomu ryzyka zawodowego. W zależności od wielkości wyznaczonych wskaźników narażenia ryzyko związane z występowaniem kwasu siarkowego w miejscu pracy zaliczamy do trzech poziomów:

Ryzyko małe (M), pomijalne	wskaźniki narażenia < 0,5 NDS
Ryzyko średnie (Ś), akceptowalne	$0,5 \leq$ wskaźniki narażenia < 1 NDS
Ryzyko duże (D), nieakceptowalne	wskaźniki narażenia > 1 NDS

Wyznaczony poziom ryzyka na podstawie przeprowadzonych pomiarów stężeń frakcji torakalnej kwasu siarkowego może być skorygowany przez zespół przeprowadzający ocenę ryzyka.

Praca z kwasem siarkowym jest wzbroniona pracownikom młodocianym z uwagi na działanie żrące na skórę, kategoria 1A (H314) [Dz.U. 2015, poz. 929].
Ryzyko zawodowe dla tych pracowników będzie zawsze duże, niezależnie od wielkości wyznaczonych wskaźników narażenia.

Działania korygujące



W przypadku, gdy ocena ryzyka inhalacyjnego związanego z narażeniem na frakcję torakalną kwasu siarkowego, dokonana na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykazała, że poziom ryzyka jest duży, nieakceptowalny to pracodawca powinien podjąć działania w celu zmniejszenia tego ryzyka [11], po zidentyfikowaniu przyczyn nieakceptowalnego poziomu ryzyka.

Ze względu na to, że wprowadzenie działań korygujących poprzez zastosowanie środków technicznych lub organizacyjnych w trybie natychmiastowym nie jest możliwe, pracodawcy powinni opracować plan tych działań, a następnie realizować ten plan zgodnie z podanym harmonogramem. Do czasu zainstalowania odpowiednich rozwiązań technicznych i/lub wprowadzenia środków organizacyjnych pracownicy powinni stosować odpowiednio dobrane środki ochrony dróg oddechowych.

Ogólne wskazówki do zastosowania odpowiednich środków prewencji w celu ograniczenia ryzyka zawodowego podano w rozdziale 7 poradnika.

BEZPOMIAROWA METODA OCENY RYZYKA – NARAŻENIE DERMALNE

Z uwagi na fakt, że kwas siarkowy(VI) jest to substancja sklasyfikowana jako substancja wykazująca działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożeń 1A; H314 – powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu, konieczne jest uwzględnienie narażenia dermalnego w ocenie ryzyka zawodowego.

Ilościowa ocena narażenia dermalnego jest bardzo trudnym zadaniem, ponieważ brak jest metod do oznaczania ilości i dopuszczalnych stężeń substancji chemicznych zdeponowanych na skórze podczas prac. Z tego względu podejmowane są działania skierowane na opracowywanie metod jakościowych.

Do oceny ryzyka związanego z narażeniem dermalnym na kwas siarkowy można zastosować metodę opracowaną przez specjalistów amerykańskich polegającą na [15]:

- o określeniu zagrożenia dermalnego na podstawie analizy właściwości toksycznych substancji chemicznej oddziałującej na skórę pracownika, klasyfikując ją do 4 kategorii (tabela 1)
- o wyznaczeniu wskaźników określających wielkość powierzchni skóry mającej kontakt z substancją chemiczną oraz stężenia substancji, czasu jej pozostawiania na skórze i zdolności przenikania przez skórę (tabela 2)
- o wyznaczeniu poziomu ryzyka związanego z narażeniem dermalnym, ER (ry. 8).

Tabela 1. Kategorie zagrożenia dermalnego [15].

Kategoria	Opis zagrożenia
1	Bardzo mała toksyczność układowa lub skórna
2	Średnia, ale odwracalna toksyczność układowa
3	Nieodwracalna/chroniczna toksyczność lub uczulenia
4	Zagrażający skórze lub wykazujący toksyczność układową lub uczulające przez całe życie

Korzystając z danych zawartych w tabeli 1 ustala się kategorię zagrożenia. Natomiast korzystając z danych tabeli 2 przypisuje się odpowiednie wartości liczbowe (wagi) do poszczególnych kategorii wskaźników narażenia dermalnego, po dokładnym przeanalizowaniu procesu pracy z kwasem siarkowym(VI).

Tabela 2. Kategorie wskaźników narażenia dermalnego [15].

Kategorie określające wielkość powierzchni skóry mającej kontakt z substancją chemiczną - CA	
Waga	Opis
1	Nieвозможный kontakt skóry z substancją chemiczną
2	Bardzo mała powierzchnia skóry ma kontakt z substancją chemiczną
3	Możliwy kontakt skóry ramion i przedramion
4	Możliwy kontakt dużej powierzchni skóry
Kategorie określające stężenie - C	
Waga	Opis
1	Bardzo małe stężenie substancji mającej kontakt ze skórą
2	Małe stężenie substancji mającej kontakt ze skórą
3	Średnie stężenie substancji mającej kontakt ze skórą
4	Wysokie stężenie substancji mającej kontakt ze skórą
Kategorie określające częstotliwość kontaktu - CF	
Waga	Opis
1	Minimalna częstotliwość kontaktu substancji ze skórą; jeden - dwa razy w ciągu zamiany roboczej; ok. 5% zmiany roboczej
2	Do 10 razy kontakt ze skórą; czas kontaktu - mniej niż 10% zmiany roboczej
3	Do 50 razy kontakt ze skórą; czas kontaktu - mniej niż 50% zmiany roboczej
4	Ciągły kontakt; czas kontaktu - 50 -100% zmiany roboczej
Kategorie określające czas pozostawania na skórze - RT	
Waga	Opis
1	Nieprawdopodobne pozostawanie na skórze (substancje bardzo lotne, suche i pyliste)
2	Może pozostawać na skórze przez krótki czas (substancje lotne, przylegające)
3	Prawdopodobne pozostawanie na skórze przez znaczny czas (substancje o niskiej lotności, wysoka masa cząsteczka, tworzące konglomeraty na skórze)
4	Bardzo prawdopodobne pozostawanie na skórze (substancje nielotne, masa cząsteczkowa większa od 100, lepące się do skóry)
Kategorie określające potencjalną zdolność przenikania przez skórę - PP	
Waga	Opis
1	W zasadzie niemożliwe (duże, nierozpuszczalne cząstki)
2	Mało prawdopodobne (małe nierozpuszczalne cząstki, większe od 1µm; o niskiej rozpuszczalności w lipidach i wodzie)
3	Możliwe (b. małe cząstki mniejsze od 1µm; pewna rozpuszczalność w lipidach i wodzie lub osłabiona skóra)
4	Prawdopodobne (dobra rozpuszczalność w lipidach i wodzie, lub stan skóry zły)

Poziom narażenia dermalnego (ER) jest wyznaczany jako iloczyn poszczególnych kategorii:

$$ER = CA * C * CF * RT * PP$$

w którym:

ER – poziom narażenia dermalnego,

CA – kategorie określające wielkość powierzchni skóry mającej kontakt z substancją chemiczną,

C – kategorie określające stężenie,

CF – kategorie określające częstotliwość kontaktu,

RF – kategorie określające czas pozostawania na skórze,

PP – kategorie określające potencjalną zdolność przenikania przez skórę.

Wyznaczona wartość ER zawiera się w przedziale od 1 do 1024. Na podstawie ER i kategorii zagrożenia dla skóry wyznacza się poziom ryzyka dermalnego (rys.8) [15].

Kategoria zagrożenia	4	3	4	4	4
	3	2	3	3	4
	2	1	2	3	4
	1	1	1	2	3
		16	64	256	1024
		Poziom narażenia dermalnego			

Rysunek 8. Wyznaczanie poziomu ryzyka dermalnego [15].

ZARZĄDZANIE RYZYKIEM ZAWODOWYM ZWIĄZANYM Z NARAŻENIEM NA KWAS SIARKOWY(VI).

Preferowanym działaniem, podejmowanym w celu wyeliminowania lub ograniczenia ryzyka, powinno być unikanie stosowania substancji chemicznej stwarzającej zagrożenie dla zdrowia i bezpieczeństwa pracownika, poprzez zastąpienie go substancją chemiczną lub procesem, który w warunkach jego stosowania nie stwarza zagrożenia lub stwarza mniejsze zagrożenie.

Natomiast, gdy charakter prowadzonej przez pracodawcę działalności nie pozwala na podjęcie takich działań, pracodawca jest obowiązany do ograniczenia ryzyka do minimum przez zastosowanie środków oraz działań ochronnych i zapobiegawczych, odpowiednich do wyników oceny ryzyka zawodowego.

Działania i środki służące wyeliminowaniu ryzyka zawodowego lub jego ograniczeniu do minimum w przypadkach, podejmuje się w następującej kolejności poprzez:

- ograniczenie uwalniania do środowiska pracy stwarzającego zagrożenie substancji/ mieszaniny chemicznej poprzez właściwe projektowanie i właściwą organizację procesów pracy, stosowanie odpowiedniego wyposażenia i materiałów oraz systematyczne kontrole stanu bezpieczeństwa i higieny pracy ze szczególnym uwzględnieniem organizacji procesów

pracy, stanu technicznego maszyn i innych urządzeń technicznych oraz ustalenie sposobów rejestracji nieprawidłowości i metod ich usuwania

- stosowanie środków ochrony zbiorowej u źródła powstawania zagrożenia, takich jak na przykład odpowiednia wentylacja, wprowadzenie odpowiednich działań organizacyjnych
- stosowanie środków ochrony indywidualnej, jeżeli zagrożeniu nie można przeciwdziałać w inny sposób.

W przypadku, gdy pomiary stężeń substancji chemicznej wykażą przekroczenie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, pracodawca niezwłocznie powinien podjąć działania i środki zmierzające do zlikwidowania przekroczeń zgodnie z ogólnymi przepisami bezpieczeństwa i higieny pracy i przepisami rozporządzenia Ministra Zdrowia [11, 16].

ŚRODKI ORGANIZACYJNE

Działania z zakresu profilaktyki organizacyjnej podczas prac z kwasem siarkowym (VI) to:

- ograniczenie w miarę możliwości liczby osób oraz czasu pracy w warunkach narażenia na kwas siarkowy(VI), ze szczególnym uwzględnieniem procesów zachodzących przy produkcji alkoholu izopropylowego sklasyfikowanych jako procesy rakotwórcze, w których występuje również narażenie na ten kwas [10]
- nie zatrudnianie przy pracach z kwasem siarkowym(VI) pracowników młodocianych [17]
- przeszkolenie personelu w zakresie sposobu postępowania z kwasem siarkowym
- w przypadkach gdzie nie możliwości zlikwidowania zagrożenia za pomocą środków ochrony zbiorowej lub odpowiedniej organizacji pracy konieczne jest umieszczenie znaku ostrzegawczego informującego pracownika o zagrożeniu substancjami żrącymi



- zapewnienie bezpiecznego magazynowania kwasu siarkowego. Przechowywać w oryginalnych, właściwie oznakowanych, szczelnie zamkniętych opakowaniach, w chłodnym, suchym, dobrze wentylowanym pomieszczeniu magazynowym z wentylacją mechaniczną; kwasoodporną, nienasiąkliwą i łatwo zmywalną podłogą, pochyloną w kierunku studzienek ściekowych; ścianami pomalowanymi emalią kwasoodporną; z wewnętrzną instalacją wodociągową i odrębną kanalizacją. Przechowywać z dala od materiałów organicznych; nie dopuścić do kontaktu z metalami. Chronić przed działaniem ciepła oraz kontaktem z wodą i wilgocią.
- zapewnienie kart charakterystyk kwasu siarkowego oraz udostępnianie ich pracownikom.
- w przypadku występowania narażenia pracowników na kwas siarkowy(VI), pracodawcy powinni zapewnić przeprowadzanie badań i okresowych pomiarów tych czynników, zgodnie z poniżej podaną częstotliwością [18]:
 - co najmniej raz na dwa lata – przy stwierdzeniu, w ostatnio przeprowadzonym badaniu, stężeń i natężeń czynnika szkodliwego od 0,1 do 0,5 włącznie wartości

- co najmniej raz w roku - przy stwierdzeniu stężeń i natężeń czynnika szkodliwego od powyżej 0,5 do 1,0 włącznie wartości - najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń określonych w odrębnych przepisach.

W razie stwierdzenia przekroczeń najwyższego dopuszczalnego stężenia frakcji torakalnej kwasu siarkowego(VI) pracodawca określa przyczyny i niezwłocznie wprowadza środki techniczne lub organizacyjne.

Okresowe pomiary czynnika szkodliwego nie są wymagane, jeżeli wyniki ostatnio przeprowadzonych pomiarów nie przekraczają 0,1 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, a w procesie technologicznym nie są przewidywane zmiany, mogące wpływać na wysokość stężeń i natężeń czynnika szkodliwego.

ŚRODKI OCHRONY ZBIOROWEJ

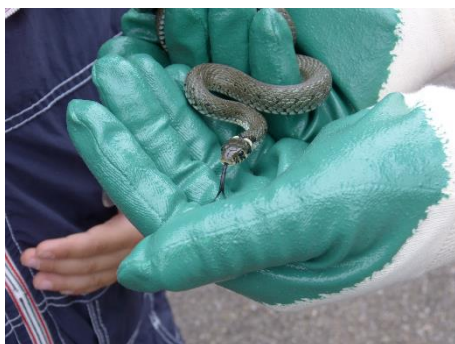
Eliminowanie lub ograniczanie zagrożenia kwasem siarkowym występujących w środowisku pracy powinno być prowadzone przede wszystkim z wykorzystaniem różnych typów środków ochrony zbiorowej, których stosowanie – zgodnie z dyrektywą 89/656 EWG – jest priorytetowe w stosunku do stosowania środków ochrony indywidualnej [15, 19].

Środki ochrony zbiorowej przed zagrożeniem aerozolem kwasu siarkowego obejmują wentylację mechaniczną ogólną oraz wentylację mechaniczną miejscową, wyposażoną w odpowiednie układy do oczyszczania powietrza z cząstek ciekłych (filtry powietrza). Ogólne przepisy, dotyczące wentylacji pomieszczeń w zakładach pracy, są określone w rozporządzeniu ministra gospodarki, pracy i polityki społecznej [15].

W przypadku emisji aerozolu kwasu siarkowego ogólne wymagania dla systemów wentylacyjnych są następujące:

- niezbędna jest wentylacja ogólna pomieszczenia i wentylacja wywiewna z obudową w przypadku emisji aerozolu do środowiska powietrznego
- wywiewniki wentylacji ogólnej usytuowane w górnej części pomieszczenia oraz przy podłodze
- otwory zasysające wentylacji miejscowej usytuowane przy płaszczyźnie roboczej lub poniżej.
- z uwagi na silnie żrące właściwości kwasu siarkowego systemy wentylacji ogólnej i miejscowej powinny być wykonane z materiałów odpornych na korozję.

ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ



Zastosowanie środków ochrony indywidualnej należy poprzedzić przeprowadzeniem wszystkich możliwych działań, zarówno technicznych jak i organizacyjnych, mających na celu eliminację zagrożeń u źródła [20]. W przypadku, gdy działania organizacyjne w miejscu pracy nie są skuteczne, to należy zastosować środki ochrony indywidualnej. Środki ochrony indywidualnej są wówczas jedyną barierą chroniącą pracownika przed występującymi zagrożeniami. Z tego

względu bardzo ważne jest ich właściwe dobranie i użytkowanie. Wszystkie stosowane środki ochrony indywidualnej powinny posiadać oznakowanie CE, które jest informacją, że oznakowany produkt spełnia wymagania dyrektyw tzw. „Nowego Podejścia” UE czyli jest zgodny z zasadniczymi lub szczegółowymi wymaganiami m.in. dyrektywy 89/686/EWG. Należy stosować je zgodnie z instrukcjami dostarczonymi przez producenta, nie wprowadzając w nich żadnych modyfikacji.

Gdy stężenie aerozolu kwasu siarkowego w powietrzu na stanowiskach pracy jest ustalone i znane, doboru środków ochrony indywidualnej należy dokonywać z uwzględnieniem stężenia kwasu występującego na danym stanowisku pracy, czasu narażenia, czynności wykonywanych przez pracownika oraz zaleceń podanych przez producenta środka ochrony indywidualnej.

Należy stosować:

- sprzęt ochrony układu oddechowego: maskę lub półmaskę skompletowaną z filtropochłaniaczem **klasy B-P2**. W razie niedoboru tlenu (stężenie poniżej 17% obj.) lub gdy stężenie związku przekracza 1% obj., stosować autonomiczny lub stacjonarny sprzęt izolujący.
- odzież ochronną wykonaną z materiałów powlekanych (np. vitonem, kauczukiem butylowym lub hypalonem);
- rękawice ochronne i obuwie ochronne (np. z gumy naturalnej – stężenie kwasu do 20%, polichlorku winylu – stężenie kwasu powyżej 20%);
- gogle chroniące przed kroplami cieczy (w przypadku skompletowania z półmaską).

W sytuacji awaryjnej lub gdy stężenie substancji na stanowisku nie jest znane, stosować środki ochrony indywidualnej izolujące organizm (kombinezon gazoszczelny skompletowany z izolującym sprzętem ochrony układu oddechowego).

PROFILAKTYKA MEDYCZNA



W profilaktyce medycznej pracowników zakładów stosujących i/lub produkujących kwas siarkowy należy zwrócić szczególną uwagę na badania wstępne i okresowe. Szczegółowe informacje dotyczące badań lekarskich pracowników zatrudnionych w narażeniu na kwas siarkowy są opublikowane w czasopiśmie Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy [21].

Zakres badania wstępnego dla kandydatów do pracy z kwasem siarkowym

- Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, błony śluzowe oczu, skórę i uzębienie (szkliwo zębów).
- Badania pomocnicze: spirometria, w zależności od wskazań zdjęcie rtg. płuc.

Zakres badania okresowego

Częstotliwość badań okresowych: co 2 ÷ 3 lata.

- Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, błony śluzowe oczu, skórę i uzębienie (szkliwo zębów). W zależności od wskazań badanie stomatologiczne.
- Badania pomocnicze: spirometria.

Zakres ostatniego badania okresowego przed zakończeniem aktywności zawodowej

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, błony śluzowe oczu, skórę i uzębienie (szkliwo zębów). W zależności od wskazań badanie stomatologiczne.

Badania pomocnicze: spirometria.

Narządy (układy) krytyczne

- Układ oddechowy, błony śluzowe oczu, skóra i szkliwo zębów.

Lekarz przeprowadzający badanie profilaktyczne może poszerzyć jego zakres o dodatkowe specjalistyczne badania lekarskie oraz badania pomocnicze, a także wyznaczyć krótszy termin następnego badania, jeżeli stwierdzi, że jest to niezbędne do prawidłowej oceny stanu zdrowia pracownika lub osoby przyjmowanej do pracy

O przeciwwskazaniach w przebiegu zatrudnienia powinien decydować lekarz sprawujący opiekę profilaktyczną, biorąc pod uwagę wielkość i okres trwania narażenia zawodowego oraz ocenę stopnia zaawansowania i dynamikę zmian chorobowych.

Przeciwwskazania lekarskie do zatrudnienia kandydatów do pracy

- Przewlekła obturacyjna choroba płuc,
- astma oskrzelowa,
- przewlekłe przerostowe i zanikowe zapalenie błon śluzowych górnych dróg oddechowych,
- przewlekłe stany zapalne błon śluzowych oczu,
- przewlekłe stany zapalne skóry oraz uszkodzenie szkliwa zębów.

PIERWSZA POMOC

Pracownicy służb BHP oraz pracownicy wykonujący czynności zawodowe w narażeniu na kwas siarkowy(VI) powinni być przeszkoleni w zakresie udzielania pierwszej pomocy.

Niezbędne leki: tlen, prep. Atrovent w kapsułkach [22]



ZATRUCIE INHALACYJNE

Pierwsza pomoc przedlekarska:

Wynieść zatrutego z miejsca narażenia. Zapewnić bezwzględny spokój (bezruch) w pozycji półleżącej lub siedzącej. Wysiłek fizyczny może wyzwolić obrzęk płuc.

Chronić przed utratą ciepła. W razie duszności (uczucie braku tchu) podawać tlen, najlepiej przez maskę. Jeżeli u poszkodowanego wystąpiła chrypka, świszający oddech, niemożność mówienia,

uczucie duszenia się - podać do wdychania Atrovent z kapsułki. Wezwać lekarza.

Pomoc lekarska:

Jeżeli skurcz głośni i/albo skurcz oskrzeli utrzymuje się pomimo podania Atroventu - podać do inhalacji deksametazon, założyć stałą drogę dożylną. Podać dożylnie hydrokortyzon. Brak poprawy uzasadnia intubację dotchawiczą i natychmiastowy transport do szpitala karetką reanimacyjną PR. Objawy rozpoczynającego się obrzęku płuc uzasadniają: podawanie tlenu, dożylnie hydrokortyzonu, furosemidu. Transport do szpitala karetką reanimacyjną pod nadzorem lekarza bez przerywania leczenia.

SKAŻENIE SKÓRY

Pierwsza pomoc przedlekarska:

Zdjąć odzież, obmyć skórę dużą ilością letniej wody, najlepiej bieżącej. Nie stosować mydła. Nie stosować środków zobojętniających. Założyć na oparzenia jałowy opatrunek. Wezwać lekarza.

Pomoc lekarska:

W zależności od lokalizacji i rozległości oparzeń transport do szpitala karetką PR lub reanimacyjną z zapewnieniem pomocy chirurgicznej. Można podawać pozajelitowo leki przeciwbólowe (np. pyralginę).

SKAŻENIE OCZU

Pierwsza pomoc przedlekarska:

Płukać oczy co najmniej 15 minut dużą ilością chłodnej wody, najlepiej bieżącej (unikać silnego strumienia wody ze względu na ryzyko mechanicznego uszkodzenia rogówki). Uwaga: osoby narażone na skażenie oczu powinny być pouczone o konieczności i sposobie ich natychmiastowego płukania.

Pomoc lekarska:

W każdym przypadku skażenia oczu konieczna pilna konsultacja okulistyczna. Dalsze postępowanie zgodnie z zaleceniem okulisty.

ZATRUCIE DROGĄ POKARMOWĄ

Pierwsza pomoc przedlekarska:

Nie wywoływać wymiotów. Podać do wypicia białko jaj kurzych, ewentualnie mleko. Poza tym nie podawać niczego doustnie.

Pomoc lekarska:

Założyć stałą drogę dożylną. Podać pozajelitowo lek przeciwbólowy (np. pyralginę). Transport do szpitala karetką reanimacyjną z zapewnieniem pomocy chirurgicznej.

Zdjęcia ze strony darmowe obrazy <https://pixabay.com/pl>

1. Dyrektywa Komisji 2009/161/UE z dnia 17 grudnia 2009 r. ustanawiająca trzeci wykaz wskaźnikowych wartości narażenia zawodowego w celu wykonania dyrektywy Rady 98/24/WE oraz zmieniająca dyrektywę Komisji 2000/39/WE (Dz. Urz. UE L 38 z 19.12.2009)
2. Rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 16 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. z 2011 r., Nr 274, poz. 1621)
3. PN EN 481:1998 Atmosfera miejsca pracy - Określenie składu ziarnowego dla pomiaru cząstek zawieszonych w powietrzu
4. Pośniak M., Pestka-Pędziwiatr B.: Kwas siarkowy(Vi) – frakcja torakalna. Metoda oznaczania. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2012, 1(71), 97–103
5. Rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. z 2014 r., poz.817)
6. Więcek E.: Kryteria zdrowotne pobierania próbek aerozoli w środowisku pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2012, 2(68), 5 – 21
7. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. ACGIH, Cincinnati 2015
8. IARC, 1992
9. Dyrektywa 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy (szósta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy Rady 89/391/EWG), L 158/50
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz. U. z 2012 r., poz. 890)
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych. Dz. U. 2005, nr 11, poz. 86.
12. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (we) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające Dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/we oraz zmieniające Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. dz. urz. ue nr l 353 z 31.12.2008 r., s. 1-1355 ze zm.
13. PN-Z-04008-07:2002 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników
14. Gromiec J.: Pomiar i ocena stężeń czynników chemicznych w środowisku pracy – Wytyczne i zalecenia. CIOP-PIB, Warszawa 2004
15. Sahmel J.: Dermal risk, Permanent Conference on Industrial Hygiene, Cincinnati 2006
16. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003, nr 169, poz. 1650)
17. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 24 sierpnia 2004 r. w sprawie wykazu prac wzbronionych młodocianym i warunków ich zatrudniania przy niektórych z tych prac Dz. U. nr 200, poz. 2047, ze zm
18. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. (Dz. U. 2011, nr 33, poz. 166).
19. Dyrektywa 89/656/EWG w sprawie minimalnych wymagań w dziedzinie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników korzystających z wyposażenia ochronnego (trzecia dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1
20. Praca zbiorowa pod red. Majchrzyckiej K., Pościka A., *Dobór środków ochrony indywidualnej*, Wydawnictwo CIOP-PIB, Warszawa, 2007.
21. Pakulaska D., Czerczak S.: Kwas siarkowy(VI) mgły – dokumentacja dopuszczalnych wartości narażenia. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2011, 3(69),95–132
22. Karta Charakterystyki – kwas siarkowy

NOTATKI

