



بررسی ارتباط میان انتشار دی اکسید گوگرد و میست اسید سولفوریک با میزان مواجهه فردی کارکنان یکی از واحدهای مجتمع پتروشیمی

رسول یاراحمدی^۱، سید باقر مرتضوی^۲، حسن اصلیان^۳، علی خوانین^۴، پروین مریدی^۵

چکیده

زمینه و هدف: گوگرد از جمله مواد شیمیایی پرمصرف در صنایع شیمیایی، صنایع تولید مواد شوینده، کاغذسازی و صنایع تولید اسید می‌باشد. نتایج مطالعات نشان میدهد که عمدۀ متابع انتشار آلوودگی مربوط به اکسیدهای گوگرددار، پروسه‌های تولید و خروجی دودکشها می‌باشد. تماس با اکسیدهای گوگرد به صورت اختلال در متابولیسم پروتئینها، هیدروکربنها، ویتامینهای محلول C، آمفیزن، برونشیت و اثر بر گیاهان به صورت زرد شدن برگ درختان و اختلال در کلروفیل سازی گیاهان اثبات شده است. هدف از این تحقیق تعیین ارتباط غلظت اکسیدهای گوگرد و میست اسید سولفوریک در منبع آلوودگی با متوسط غلظت محدوده تنفسی پرسنل در معرض آلوودگی می‌باشد.

روش بررسی: منظور سنجش و اندازه گیری اکسیدهای گوگرد و میستهای اسید سولفوریک در ناحیه تنفسی پرسنل از روش‌های استاندارد شغلی مربوط به انسیتیو ملی ایمنی و بهداشت، و برای سنجش و ارزشیابی آلوودگی‌های منتشره فوق از منابع انتشار از روش استاندارد اتحادیه تست مواد آمریکا در این مجتمع استفاده شده است. در این مطالعه از کارگران در معرض تماس با آلوودگی در دو طبقه اول و دوم با کمک تجهیزات نمونه برداری، تعداد ۳۲ نمونه از ناحیه تنفسی کارگران و ۹ نمونه از منابع انتشار سطحی آلوودگی جمع آوری و آنالیز شده است. این مطالعه در دو طبقه واحد تولید کودهای سولفاته و در دوشیفت کاری صحیح و عصر در مجتمع پتروشیمی مذکور انجام شده است.

یافته‌ها: نتایج حاصل از مطالعه نشان میدهد که میانگین تراکم گاز دی اکسید گوگرد واحد تولید کودهای سولفاته در طی شیفت‌های صحیح ppm ۵ و شیفت‌های عصر میباشد همچنین نتایج ارزیابی تراکم میستهای اسید سولفوریک در ناحیه تنفسی کارگران در معرض تماس همان واحد در طی شیفت‌های صحیح mg/m³ ۰/۵ و در شیفت‌های عصر mg/m³ ۱/۴۱ (REL_{TWA}=1mg/m³) را نشان می‌دهد. نتایج تحقیق نشان میدهد که متوسط غلظت آلوودگی میست اسید سولفوریک در طبقه همکف (شیفت عصر) با حداقل میزان (۰/۴۷ mg/m³) و حداقل مقدار تراکم آلوودگیها میست اسید سولفوریک مربوط به همان طبقه (شیفت صحیح) بمیزان (۰/۳۶ mg/m³) می‌باشد.

همچنین بین غلظت منتشره میست اسید سولفوریک و اکسید گوگرد از منبع با میزان مواجه شغلی پرسنل در معرض ارتباط معنی داری (pvalue=۰/۳۷) pvalue=۰/۴۱ معنی داری (pvalue=۰/۴۱) بترتیب مشاهده نشد.

نتیجه گیری: مقایسه و تطبیق نتایج حاصل از انتشار آلایندهای اکسید گوگرد و میست اسید سولفوریک در محدوده تنفسی نشان میدهد که تراکم متوسط هر دو آلاینده در طبقه همکف بیش از طبقه اول می‌باشد. همچنین نتایج بررسی نزد آلوودگی از منبع انتشار و غلظت در ناحیه تنفسی پرسنل در دو آلاینده میست اسید سولفوریک و دی اکسید گوگرد بترتیب با p<۰/۴۱ و p<۰/۳۷ ارتباط معنی داری نشان نمی‌دهند.

کلیدواژه‌ها: اکسیدهای گوگرد، میست اسید سولفوریک تماس شغلی، منبع انتشار.

۱- (نویسنده مسئول)، دانشجوی مقطع PhD، گروه بهداشت حرفة‌ای، دانشگاه تربیت مدرس (email: Rasoulpch@yahoo.com)
۲- دانشیار گروه بهداشت حرفة‌ای، دانشگاه تربیت مدرس
۳- استادیار گروه بهداشت حرفة‌ای، دانشگاه تربیت مدرس
۴- استادیار گروه بهداشت حرفة‌ای، دانشگاه تربیت مدرس
۵- کاشناس ارشد محیط زیست مرکز پژوهشی جهاد دانشگاهی ایران

تطبیقی اکسیدهای گوگرد محیط کار وارائه روشهای کنترلی در این مجتمع می‌باشد.

در طی این بررسی، موضوعات زیر مطالعه و پیگیری شده است.

- تعیین میانگین تراکم اکسیدهای گوگرد و میستهای اسید سولفوریک در منابع انتشار آلودگی.

- تعیین میانگین تراکم اکسیدهای گوگرد و میستهای اسید سولفوریک در ناحیه تنفسی کارگران.

- بررسی و مقایسه تراکم اکسیدهای گوگرد و میست اسید سولفوریک بین منابع انتشار و ناحیه تنفسی پرسنل در معرض.

مقدمه

هوای اصلی ترین عنصر برای حیات آدمی است. بدون وجود آن انسان چند دقیقه زنده نمی‌ماند. مهمترین مشخصه هوای تنفسی، پاکیزه بودن و بی بو بودن آن است. حال اگر این ماده حیاتی (ها) آلوده به مواد شیمیایی و مسموم کننده نیز گردد باز انسان ناگزیر است که برای ادامه حیات خود در دقیقه ۱۲-۲۰ مرتبه مواد خطرناک را به همراه هوا به درون ریه‌های خود بفرستد واز این طریق در معرض اثرات نامطلوب و گاه مهلک آن قرار گیرد. دی اکسید گوگرد و میستهای اسید سولفوریک از جمله آلوده کننده‌های محیط کار و محیط زیست بویژه در صنایع شیمیایی و پتروشیمی هستند. یکی از تولیدات مهم در صنایع پتروشیمی کود شیمیایی با پایه سولفاته می‌باشد. کودهای سولفات آمونیم توسط راکتورهای شیمیایی از مواد خام اولیه اسید سولفوریک و امونیاک در شرایط اتمسفریک تولید می‌شود. به دلایل فنی و اجرایی مختلف، از جمله ماهیت پروسه، عملیات نمونه گیری در طول شیفت کاری و حتی رفتارهای غیر ماهرانه کارگران در واحد مذکور، میستهای اسیدی و اکسیدهای گوگرد به همراه محصولات جنبی مانند سولفاتهای هوابرد وارد محیط کار شده و پتانسیل مواجه شغلی را برای پرسنل فراهم می‌کنند، پخش و انتشار اکسیدهای گوگرد SO_3 ۱-٪، O_2 ۲-٪ و ترکیبات حاصله یکی از معضلات شغلی و زیست محیطی این مجتمع پتروشیمی بوده، این موضوع سبب آسیبهای جبران ناپذیر به منابع انسانی و ملی شده است. لذا شناسایی و تعیین تراکم اکسیدهای گوگرد، میستهای اسید سولفوریک در صنعت مذکور مهمترین فاکتورهای مورد پژوهش می‌باشند.

مطالعات شغلی نشان میدهد که اثرات مخرب سولفاتهای اسیدی در مقایسه با اکسیدهای گوگرد روی افراد در معرض دارای پیامدهای بیشتری می‌باشد. در دو دهه گذشته مطالعات سم شناسی زیادی بشکل آزمایشگاهی انجام شده است (۵، ۴). بر این اساس شناسایی و ارتباط پتانسیلهای شیمیایی بویژه اکسیدهای گوگرد و میستهای اسید سولفوریک بعنوان یک اقدام پایش شغلی و بمنظور تاکید و تایید اقدامات کنترلی هدف این تحقیق قرار گرفت.

بطورکلی هدف از این پژوهش بررسی و مطالعه

روش بررسی

الف) روش و مواد اندازه گیری اکسیدهای گوگرد و میستهای اسید سولفوریک از منابع انتشار آلودگی: بر اساس استاندارد ملی اتحادیه تست مواد امریکا می‌باشد، سیستم نمونه برداری شامل پمپ نمونه برداری و لوله‌های کارگاب می‌باشد (۳، ۶، ۷).

عمده منابع انتشار آلودگی (SO_x) شامل V_{314} ، تسمه نقاله، تانک کریستالیزاسیون در واحد ۳۰۰ بودند که مطابق دستورالعمل روش استاندارد تعداد ۹ نمونه در فواصل معین (۳۰-۲۰ سانتی متر) جمع آوری و سپس میانگین تراکم آلودگی بعنوان شاخص آلاندنه در هر متنب گزارش شده است.

ب) روش و مواد اندازه گیری دی اکسید گوگرد و میستهای اسید سولفوریک در ناحیه تنفسی کارگران: به منظور تعیین غلظت دی اکسید گوگرد و میستهای اسید سولفوریک در ناحیه تنفسی کارگران نمونه‌های فردی (تعداد کارگر در هر شیفت ۶ نفر که ۴ نفر از آنها مورد پایش قرار گرفت) جمع آوری شده برای هر طبقه و هر شیفت که دو نفر مستقر و فعالیت می‌کرند ۱۶ نمونه که در مجموع ۶۴ نمونه در این مرحله جمع آوری و مطابق با دستورالعمل های استاندارد ملی ایمنی و بهداشت آمریکا آنالیز شده است. (۷) سیستم نمونه برداری شامل پمپ نمونه بردار فردی، میجت ایمپینجر حاوی ۱۵ ml آب اکسیژن N₂ ۰/۳ و فیلتر استریلولزی که مجموعاً به منطقه تنفسی کارگر وصل شده ودهانه فیلتر در ناحیه تنفسی کارگر (۱۰-۱۷ اینچی بینی) قرار می‌گیرد. این نمونه‌ها طی شیفت‌های صبح و عصر و در طبقات اول و همکف واحد ۳۰۰، جمع آوری، آنالیز و سپس میانگین وزنی زمانی (TWA) هر شیفت به عنوان شاخص میزان



شیفت‌های صبح و عصر واحد ۳۰۰ در جداول شماره یک آمده است. چنانچه ملاحظه می‌شود بیشترین مقدار آلودگی مربوط به طبقه همکف (شیفت عصر) و کمترین مقدار آلودگی مربوط به طبقه اول (شیفت صبح) می‌باشد.

نتایج میانگین تماس فردی ۸ ساعته^(۸) میستهای اسید سولفوریک در شیفت‌های صبح و عصر واحد ۳۰۰ در جداول شماره دو آمده است. چنانچه ملاحظه می‌شود بیشترین مقدار آلودگی مربوط به طبقه همکف (شیفت عصر) و کمترین مقدار آلودگی مربوط به همان طبقه (شیفت صبح) می‌باشد.

نتایج میانگین و میستهای H₂SO₄ در منابع تولید و انتشار در شیفت‌های صبح و عصر واحد ۳۰۰ مجتمع پتروشیمی در جدول شماره ۲ آمده است. چنانچه ملاحظه می‌شود بیشترین مقدار آلودگی مربوط به منبع ۷۲۱۴ در طبقه همکف از واحد ۳۰۰ و کمترین مقدار آلودگی در تانک‌کریستالیزاسیون واقع در طبقه اول همان واحد می‌باشد.

نتایج تطبیقی غلظت گازهای و میستهای اسید سولفوریک در منابع انتشار آلودگی و ناحیه تنفسی واحد ۳۰۰ مجتمع پتروشیمی در جدول ۴ آمده است همانطوری که ملاحظه می‌شود بین انتشار آلودگی SO₂ در منبع با ناحیه تنفسی رابطه معنی داری وجود ندارد که این میزان با ۳۷ Pvalue=۰/۳۷ رگرسیون پراکنش آلودگی H₂SO₄ که به منظور بررسی ارتباط پراکنش از منبع و تماس در ناحیه تنفسی رابطه معنی دار مشاهده نشد همانطوری که در سطح معنی دار ۰/۰۵ Pvalue=۰/۴۱ این ارتباط با سطح معنی دار شده است.

مواجهه شخص در آن شیفت اعلام شده است.

با عبور نمونه هوا از روی محلول آب اکسیژن ۰/۳N (محلول جاذب)، گاز دی اکسید گوگرد موجود در هوا به اسید سولفوریک تبدیل شده سپس با کمک محلول پرکلرات باریم ۰/۰۵M در حضور معرف تورین توسط تکنیک تیتراسیون تعیین مقدار شده است. نقطه پایانی واکنش زمانی است که محلول تیترشونده از رنگ زرد به سمت صورتی تغییر رنگ بدهد. این روش به ۰/۰۳۸ ppm از گاز SO₂ حساس می‌باشد.

در سیستم نمونه برداری از میستهای اسید سولفوریک بجای میجت ایمپینجر حاوی محلول آب اکسیژن از فیلتر استرسلولز ۳۷ mm با پورسایز ۸µm ۰/۰ استفاده شده است. روش میکرو تیتراسیون میستهای اسید سولفوریک در غلظت ۱mg/m³ با کمک معرف تورین به روش رنگ‌سنگی دارای سطح اطمینان ۹۰٪ می‌باشد^(۶، ۷، ۸).

در پایان مراحل نمونه برداری و آنالیز اطلاعات وداده‌ها پس از جمع آوری و دسته بندی توسط نرم افزار spss version 11 تجزیه و تحلیل گردیده است. در عملیات این تحقیق از آزمونهای آماری T-test و Correlation استفاده شده است نمودارها بوسیله نرم افزار Excel و Harvard graphic رسم گردیده است.

یافته‌ها

نتایج حاصل از سنجش گاز دی اکسید گوگرد و میستهای اسید سولفوریک در منابع انتشار آلودگی و منطقه تنفسی کارگران طبقات همکف و اول، به همراه سایر مشخصات آنالیز آماری در جداول نتایج ۱، ۲، ۳، ۴ آمده است.

نتایج میانگین تماس فردی ۸ ساعت گاز SO₂ در

ملاحظات	P-value	طبقه اول	طبقه همکف	طبقه همکف	قسمت کاری
در هر شیفت کاری		میانگین غلظت نمونه (mg/m ³)	میانگین غلظت (mg/m ³)	تعداد نمونه-- SD-- TWA	شیفت کاری
و در هر طبقه					صبح
۳ نفر حضور داشتند که در تمام شیفت دو نفر مورد اندازه گیری و ارزیابی دقیق قرار گرفتند	۰/۰۰۱ ۰/۰۰۳ ۰/۰۱۹ ۰/۰۰۳ ۰/۱ ۸	۰/۰۱۹ ۰/۰۰۱ ۰/۰۱۴ ۰/۰۰۱ ۰/۱۵ ۰/۰۰۱	۰/۰۰۳ ۰/۰۰۱ ۰/۰۰۱ ۰/۱ ۰/۰۱ ۰/۰۰۱	۰/۰۰۱ ۰/۰۰۱ ۰/۰۰۱ ۰/۱ ۰/۰۱ ۰/۰۰۱	عصر
	— — —	۰/۰۰۱	— — —	— — —	P-value

جدول ۱- میانگین تماس فردی ۸ ساعتی یا (TWA₈) گاز SO₂ بر حسب PPM در طبقات مختلف واحد ۳۰۰ در شیفت‌های صبح و عصر مجتمع پتروشیمی

ملاحظات	P-value	طبقه اول	طبقه همکف	قسمت کاری
در هرشیفت کاری			میانگین	تعداد نمونه
ودر هر طبقه ۳ نفر		میانگین	غلظت	TWA
حضور داشتند که		غلظت	(mg/m ³)	شیفت کاری
در تمام شیفت دو نفر مورد		(mg/m ³)		
اندازه گیری و ارزیابی دقیق قرار	0/001	0/003	% ۶۶	صبح
گرفتن	0/001	0/001	۱/۳۵	عصر
	----	-	0/0001	P-value

جدول ۲- میانگین تماس فردی ۸ ساعته (TWA) میست اسید سولفوریک بر حسب واحد mg/m³ در طبقات مختلف واحد ۳۰۰ در شیفت‌های صبح و عصر مجتمع پتروشیمی

تغییرات کمی-کیفی در منابع انتشار آلودگی و چگونگی فرایند می‌باشد. همچنین تفاوت آلودگی بین شیفت‌ها را می‌توان به نوسانات مدت زمان مواجهه و شرایط جوی طی دوشیفت کاری نسبت داد.

متوسط تراکم میستهای اسید سولفوریک در ناحیه تنفسی کارگران بین طبقات همکف و اول طی شیفت‌های صبح و عصر تفاوت معنی دار نشان می‌دهد حداقل آلوالودگی میستهای اسید سولفوریک در طبقه همکف طی شیفت عصر و حداقل آلوالودگی در طبقه همکف شیفت صبح می‌باشد عمدهاً تفاوت تراکم آلوالودگی بین طبقات بعلت تغییرات کیفی و کمی در منابع تولید کننده آلوالودگی می‌باشد و تفاوت بین شیفت‌های صبح و عصر بواسطه تغییرات شرایط جوی در صبح و عصر می‌باشد.

مقایسه و تطبیق نتایج حاصل از انتشار آلوالودگی‌های شغلی در محدوده تنفسی و منابع انتشار آلوالودگی نشان میدهد که ارتباط خطی و معنی داری با ۹۵٪ اطمینان و سطح معنی داری (Pvalue=0/05) بین انتشار از سطح منبع و مواجهه شغلی بویژه در ناحیه تنفسی پرسنل وجود ندارد و این موضوع را می‌توان به باز بودن شرایط می‌حط کار (Open work area) ناشی از فقدان سقف کامل و باز

بحث

متوسط تراکم آلوالودگی دی‌اسید گوگرد از منابع انتشار آلوالودگی حاکی از یکنواخت بودن غلظت اندازه گیری شده بین سه منبع انتشار آلوالودگی و تفاوت معنی دار در متوسط تراکم میستهای اسیدی بین همان سه منبع انتشار می‌باشد (جدول ۳). یکنواختی تراکم آلوالودگی گاز (SO₂) بین سه منبع انتشار آلوالودگی بعلت یکسانی شرایط پروسه‌ها از نظر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی (دما-فشار-رطوبت و مشخصات شیمیایی نوع آلا (ینده) می‌باشد و تفاوت در تراکم میستهای اسیدی بین سه منبع را می‌توان بعلت نوع فرایند از جنبه‌های مکانیکی و پراکنش میستهای اسیدی به شیوه فیزیکی و مکانیکی بیان نمود. میزان تماس فردی ۸ ساعه گاز دی‌اسید گوگرد در هر شیفت کاری و هر طبقه متغیر می‌باشد. بیشترین میزان (Average) TWA (Time Weighted Average) مریبوط به شیفت عصر و طبقه همکف و کمترین میزان مریبوط به شیفت عصر و طبقه اول می‌باشد. نتایج آزمون مقایسه میانگین‌ها به میزان موید تفاوت معنی دار بین طبقات و شیفت‌ها در واحد ۳۰۰ و ۶۰۰ می‌باشد. بعلت تفاوت آلوالودگی عمدهاً

ملاحظات	میانگین تراکم محاسبه شده				تعداد ایستگاه (نمونه)	مشخصات نمونه
	H ₂ SO ₄ Mg/m ³	SD	SO ₂ PPM	انحراف معیار		
	۴/۷	۰/۱۵	۰/۰۷۴۳	۰/۰۰۳	۳	تانک کربستالیزاسیون
	۷/۶۵	۰/۱۸	۰/۰۹۲۳	۰/۰۰۴۳	۳	تسمه نقاله سانتریفیوز
	۴۰	۱/۴۲	۰/۱۵۴	۰/۰۰۳۱	۳	V ₃₁₄
	0/001	----	۰/۴۸۳	----	----	P-value

جدول ۳- میانگین غلظت گاز H₂SO₄ و SO₂ در منابع انتشار آلوالودگی در قسمتهای مختلف واحد ۳۰۰ در طی دوشیفت صبح و عصر مجتمع

منابع انتشار آلودگی	ناحیه تنفسی کارگران	میانگین غلظت آلودگی (PPM)	ایستگاه اندازه گیری (منبع آلودگی)
۱		/۰۱۶۵	تانک
۰/۹۱۵	۴/۷	/۰۱۲۵	کریستالیزاسیون
۰/۶	۷/۶۵	/۰۱۵	تسمه نقاله
	۴۰		V ₃₁₄
۰/۴۱		/۰۳۷	P value

جدول ۴- ارتباط میانگین های منابع انتشار آلودگی با میزان مواجهه تنفسی پرسنل در معرض در واحد ۳۰۰ مجتمع پتروشیمی

5. Chen LC, Miller PD, Lam HF, Guty J. Sulfuric acid-layered ultrafine particles potentiate ozone-induced airway injury , J Toxicol Environ Health. 1991 Nov; 34 (3): 337-52.

6. Essential Reference for Air sampling catalogue and Guide SKC 2003, 5ed-pp-88

7. Morris K, Method of Air sampling and analysis, 1977 sec: 2: 559 - 639

8. Wessex . Institute of technology International conference on Air pollution proceedings, 2004.

9. Naehler, L; Jankun -M, Environment , Health - Perspex, 2004, 107(3): 223-31.

10. Carlson, RW, Johnson, RE. Occupational exposures science , 2005, pp.286

11. Kreider, J.F, et Al. Environmental Engineering Mechanical Engineering Handbook, Boca Raton: CRC Pres LLC, 1999.

12. Ighigeanu.D, Martin.D, Radoiu.R, Iovu.H, Calinescu.I, SO₂ and NOx Removal by Synergetic Methods, 12 Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2001.

13. Runyon.D.J, Background on Air Quality Control (Obtained from UNIDO , Sustainable Industrial Development), 2005.

14. Zanetti.P,Barebbia.CA,Garcia.J.E, Ayalamilian. G ,Air Pollution,2th Ed ,New York, Elsevier Applied Science,1993; 703-718.

15. Ighigeanu, D. Martin, D. Zissulescu, E. Macarie R, Oproiu.C, SO₂ and NOx removal by electron beam and electrical discharge induced non-thermal plasmas, Vacuum , 2005,77, 493-500.

16. Xiao F and Chen J, Application of Non-thermal plasma Technology for Indoor Air Pollution Control International Society for Environmental Information Sciences , 2004, Vol 2 , 628-634.

17. Ighigeanu D, Martin.D,Zissulescu.E, Macarie.R, Oproiu.A,R, Cirstea.E, SO₂ and NOx removal by electron beam and electrical discharge induced non-thermal plasmas , Vacuum , 2005,77, 493-500.

بودن دیوارها در واحد ۳۰۰ آن مجتمع ارتباط داد همچنین تاثیر آموزش و روشهای کسب مهارت در جهت فرار از ناحیه خطر و باریسک بالا بویژه در تماسهای شغلی با بخارات و مواد شیمیایی واسیدی در این مطالعه بی ارتباط نیست(۱۲).

نتیجه گیری

طبقه همکف از جنبه مواجهه شغلی آلاینده های مذکور بیشترین ریسک را به خود اختصاص داده (در شیفت عصر متوسط تراکم آلودگی در هر دو آلاینده حداقل میباشد) در حالی که حداقل ریسک مواجهه در طبقه اول و بویژه در شیفت صبح میباشد . بعضی از پارامترهای صنعتی از جمله فرایندی، محیطی، عملیات کاری، و رفتاری بعنوان شاخص تماس با منابع انتشار آلودگی شغلی موثر هستند و در انتخاب روشهای کنترل آلودگی (مدیریتی- فنی مهندسی) بایستی لحاظ گردد (۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷).

تقدیر و تشکر

از آقای مهندس اردلان سلیمانیان مسئول آزمایشگاه گروه بهداشت حرفه ای دانشگاه تربیت مدرس که با مساعدت خود امکان تسریع در دسترسی به وسایل و تجهیزات نمونه برداری مورد نیاز را فراهم نموده اند تشکر می شود.

منابع

1. William N.R, Environmental & Occupational Medicine Third Edition, Elsvier, 1997, PP-157-180
2. Threshold limit values for chemical substance and physical agents and biological exposure indices, ACGIH, 2006-PP-65, 88, 99
3. Niosh manual of analytical methods 2003, vol :1 PP-170
4. Chen LC, Fine JM, Qu QS. Effects of fine and ultrafine sulfuric acid aerosols in guinea pigs. Toxicol Appl Pharmacol. 1992 Mar;113(1):109-17.