

Kemikalier
J.nr.
Ref. fje/jegru
Den 18. juni 2015

Strategi for risikohåndtering af mangan(II)sulfat

1. Resume

Mangansulfat er på Listen over Uønskede Stoffer (LOUS-listen) p.g.a. stoffets evne til at forårsage organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering, samt at det er giftigt for vandlevende organismer.

Mangan er et essentielt næringsstof. Mangan(II)sulfat er et af de mangan-salte, som det er tilladt at tilsætte som mineral/mikronæringsstof til dyr, planter og mennesker. I tråd hermed er de vigtigste anvendelser af mangan(II)sulfat i gødning og i fødevarer/foder. Der er ikke identificeret rapporter eller videnskabelige artikler med miljømæssige risikovurderinger af mangan (eller mangan(II)sulfat). Det skal dog bemærkes, at mangan som nævnt er et livsvigtigt næringsstof for såvel dyr som planter.

Kortlægningen af brugen af stoffet har tillige vist, at der kun er sandsynlighed for eksponering af mennesker i forbindelse med håndteringen af mangansulfat i gødning/foder. Den indsamlede information indikerer, at der kunne være risiko for en betydelig arbejdsmiljømæssig indåndings- og øjeneksponering forbundet med håndtering af mangan(II)sulfat pulver/granulater som gødning eller til anvendelser i foder. Denne risiko synes at være særlig relevant for landmænd, i det omfang de ikke anvender de foreskrevne personlige værnemidler. Hvorvidt sådanne anvendelser vil føre til en egentlig risiko, er dog tvivlsomt, da mulige risici skal ses i lyset af, at mangan er et livsvigtigt næringsstof for mennesker. Der er ikke fremkommet oplysninger om eventuelle skader i denne forbindelse.

Forbrugereksposektion og eksponering af befolkningen via miljøet synes lav. En undtagelse kunne være forbrugereksposektion ved håndtering af granulatgødning. Forekomsten af denne anvendelse synes dog begrænset eller ikke-eksisterende. Det skal bemærkes, at denne anvendelse (til forbrugere) ikke anbefales af REACH Mangan Konsortiet.

Samlet er det derfor vurderet, at der på nuværende tidspunkt ikke er behov for yderligere tiltag til begrænsning af risici fra anvendelsen af mangan(II)sulfat.

2. Baggrund

Mangansulfat er på Listen over Uønskede Stoffer (LOUS-listen) p.g.a. stoffets evne til at forårsage organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering, samt at det er giftigt for vandlevende organismer.

Mangan(II)sulfat - $MnSO_4$ - er en uorganisk forbindelse, der forekommer som hvide krystaller i sin vandfri form. Stoffet leveres oftest som monohydratet - $MnSO_4(H_2O)$. Andre, mindre hyppigt forekommende hydrater er tetra- og pentahydrat. Hydrater forekommer som blegrøde faste stoffer.

REACH Mangan Konsortiet anfører, at alle hydratformer af mangan(II)sulfat betragtes som omfattet af registreringen for vandfrit mangan(II)sulfat, da hydrater af et stof - som dannes ved binding med vand - er fritaget for forpligtelsen til at registrere i henhold til REACH artikel 2(7)(b), og bilag V, forudsat at de er blevet registreret ved hjælp af denne undtagelse. Når 'mangan(II)sulfat' uden yderligere specifikation anvendes i denne rapport, refererer det implicit til alle former (både vandfri og hydreret).

Mangan er et essentielt næringsstof. Mangan(II)sulfat er et af de mangan-salte, som det er tilladt at tilsætte som mineral/mikronæringsstof til dyr, planter og mennesker. I tråd hermed er de vigtigste anvendelser af mangan(II)sulfat i gødning og i fødevarer/foder.

3. Kortlægningsdata

3.1. Anvendelser

Mangan forekommer naturligt i malm. Mangan(II)sulfat fremstilles ud fra manganmalm. Det fremstilles i to anlæg i EU (Bulgarien og Belgien). Endvidere forekommer mangan(II)sulfat som et ikke-isoleret mellemprodukt i fremstillingen af elektrolytisk mangandioxid (EMD) på minimum to EU anlæg, men ikke i Danmark. Denne anvendelse som mellemprodukt er ikke behandlet i detaljer i kortlægningen.

Den totale mængde mangan(II)sulfat på markedet er vanskelig at kvantificere, men følgende er blevet estimeret på grundlag af oplysninger indsamlet i dette projekt:

- Globalt: 250.000 tons/år
- EU: 10.000-100.000 tons/år
- Danmark: 1.800 - 2.700 tons/år.

Baseret på dialog med industrien, er følgende vigtigste EU-anvendelser blevet identificeret:

- 75% anvendes i gødning
- 15% anvendes i foder (ikke reguleret af REACH)
- 5% anvendes ved formulering af fungicider til anvendelse som pesticid
- 5% anvendes til andre formål, hvoraf de vigtigste antages at være:
 - Tørremiddel/sikkativ i trykfarver og maling, overfladebehandling og farvning af læder
 - Til vandrensning (f.eks. i læderindustrien)
 - Laboratoriekemikalie.

Anvendelsen som sikkativ/tørremiddel i trykfarver, maling og læderfarve skønnes at være langt den vigtigste blandt de 5% "anvendelser til andre formål".

Endvidere er mangan(II)sulfat godkendt som et mineral og næringsstof i en række fødevarer. Det har ikke været muligt at indsamle information om mængden anvendt til sådanne formål, men det er estimeret, at denne anvendelse sandsynligvis tegner sig for nogle få procent af den samlede anvendte mængde.

For Danmark vurderes det, at størstedelen af den importerede mangan(II)sulfat anvendes som gødning og foder, og at denne anvendelse udgør mere end de 90%, som er anslået for situationen i EU.

Den væsentligste eksponering (indånding) forventes at forekomme i arbejdsmiljøet, hvor landmænd håndterer mangan(II)sulfat pulver/granulat i forbindelse med håndtering af gødning og i forbindelse med blanding af foder (foderblanding foregår dog ikke altid hos landmanden).

Mangan(II)sulfatindholdet i færdigt foder er temmeligt lavt (<150 ppm). Disse anvendelser kan også medføre øjenkontakt.

På basis af de foreliggende oplysninger vurderes de vigtigste forbrugereksposter at være:

- Oral eksponering: via indtag som næringsstof/kosttilskud; et indtag som reguleres af positivlister på basis af vurderinger fra Den Europæiske Fødevarsikkerhedsautoritet (EFSA)
- Dermal eksponering: Hovedsageligt opløst som Mn^{++} i f.eks. maling og gødning
- Indånding/øje: Mulig håndtering af gødningsgranulat. Det skal bemærkes, at denne anvendelse (til forbrugere) ikke anbefales af REACH Mangan Konsortiet.

Baseret på tilgængelige data, har det ikke været muligt at identificere tidsmæssige tendenser i anvendelserne. Dog anses de vigtigste anvendelsesområder (som gødning og i foder) for relativt stabile.

3.2 Eksisterende regulering

Mangan(II)sulfat er reguleret som et mikronæringsstof i forhold til gødning, foder (herunder som et næringsstof i økologisk dyreopdræt) og inden for fødevarerområdet. Sidstnævnte inkluderer anvendelse af mangan(II)sulfat som mineral i fødevarer til særlige medicinske formål, i mødermælkserstatninger og til anden mad til spædbørn. Mangan(II)sulfat er også oprindeligt anmeldt som et aktivt stof i biocidprodukter. Det er imidlertid ikke længere understøttet af industrien som et aktivt stof.

En række regler regulerer emission og koncentration af mangan i miljøet. Disse regler er relevante i forhold til mangan(II)sulfat, da stoffet kan medføre emissioner af mangan. Tilsvarende er mangan og manganforbindelser omfattet af en række bestemmelser vedr. arbejdsmiljø, herunder en dansk grænseværdi og et dansk kodenummer. "Manganisme" (mangan-induceret Parkinson-lignende sygdom) er desuden en anerkendt erhvervssygdom.

Mangan(II)sulfat er underlagt harmoniseret EU-klassificering for at kunne give skade på organer ved længevarende eller gentagen eksponering og som giftig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger (STOT RE 2, Aquatic Chronic 2). REACH Mangan Konsortiet/mangan industrien selvklassificerer alle former for mangan(II)sulfat som øjenskadende. Denne yderligere klassificering anvendes (endnu) ikke af flertallet af importører/distributører af mangan(II)sulfat som stof eller som en del af blandinger. Det forhold, at manganindustrien mener, at alle former for mangan(II)sulfat har samme fareprofil og klassificering, samt at manganindustrien har selvklassificeret alle former for øjenskade, er ikke delt af

alle vurderet ud fra søgeresultater fra Kemikalieagentur (ECHA) hjemmeside. Mangan(II)sulfat er ikke i øjeblikket underlagt andre REACH procedurer.

Mangan(II)sulfat er ikke omfattet af internationale konventioner eller specifikke miljømærkekriterier. Mangan/manganmalm er dog underlagt visse bestemmelser i De Forenede Nationers havretskonvention (UNCLOS). Manganforbindelser diskuteres desuden som et muligt, mindre giftigt alternativ til kobolt som tørremiddel/sikkativ i trykfarver i baggrundsdokumentet til "Trykkerier, tryksager, kuverter og andre forædlede papirprodukter" under det nordiske svanemærke.

3.3 Affald

Når man adresserer mangan(II)sulfat som affald og heraf eventuelt relaterede emissioner til miljøet, bør det erindres, at de væsentligste mangan(II)sulfat anvendelser indebærer, at stoffet spredes direkte i miljøet, herunder som gødning.

Da mangan(II)sulfat ikke fremstilles i Danmark, anses emissioner fra affald primært at udgøres af emballageaffald fra anvendelser i gødning og foder. Baseret på begrænsede data fra andre pulveriserede/granulerede materialer (bromerede flammehæmmere i fabriksanvendelse), er sådanne tab skønnet minimale, sandsynligvis under 1-2 tons/år i Danmark.

Yderligere tab med ikke-anvendte gødningsrester kan ikke udelukkes. Det forventes, at dette mangan(II)sulfat ender i affaldsforbrændingsanlæg via bortskaffelse af almindeligt affald. Der er mange andre kilder til mangan (bortset fra sulfat) til affaldsforbrænding.

Mangan(II)sulfat fremstilles i to EU anlæg og optræder som et mellemprodukt i et par andre anlæg. Affaldet fra disse anlæg er ikke blevet undersøgt i kortlægningen.

3.4 Miljø-/sundhedsrisici

Mangan er et naturligt forekommende grundstof, der udgør omkring 0,1 % af jordskorpen. Mangan(II)sulfat er meget vandopløseligt og forekommer som Mn^{2+} ionen i naturligt vand ved pH 4-7. Ved højere pH (>8) kan det blive oxideret yderligere til oxidationstrin +4.

I aerobe miljøer bliver mangan omdannet til ikke biotilgængeligt mangan dioxid via en række komplekse kemiske reaktioner.

I vand kan mangan biokoncentreres i betydelig grad på lavere trofiske niveauer. Biokoncentreringsfaktorer på 2.500-6.300 er rapporteret for fytoplankton, 300-5.500 for marine alger, 800-830 for muslinger i tidevandszonen og 35-930 for kystnære fisk. Akvatiske effektive niveauer for mangan(II) ionen (den mest relevante i naturlige vandområder ved pH 4-7) afviger ikke meget mellem taksonomiske grupper (f.eks. fisk, hvirvelløse dyr og alger). Akutte effektive niveauer (LC_{50}/EC_{50}) er typisk i mg/l niveauer, mens kroniske nuleffektive niveauer typisk ligger omkring 1 mg/l eller lige derunder. Det danske miljøkvalitetskrav for mangan i overfladevand er 0.15 mg Mn/l (opløst fraktion; lagt til det naturlige baggrundsniveau), hvilket er væsentligt højere end de PNEC-niveauer, som foreslås af REACH registranten.

Terrestriske data er få, men indikerer generelt lav toksicitet i jordtyper typiske for Danmark.

Udslip til miljøet

Jord, sedimenter og sten/klipper er vigtige naturlige kilder til miljømæssig eksponering for mangan. På verdensplan er det estimeret, at ca. to tredjedele af manganemissionen til luften (hovedsageligt som andre former end mangan(II)sulfat) stammer fra naturlige kilder.

De menneskeskabte kilder til mangan omfatter kommunale spildevandsudledninger, slam fra rensningsanlæg, minedrift og forarbejdning af malm (især nikkel), emissioner fra stål- og jernproduktion, forbrænding af fossile brændsler, og i mindre omfang emissioner fra køretøjer (fra tilsætningsstoffet MMT).

De menneskeskabte udslip af mangan(II)sulfat til omgivelserne i Danmark er primært fra anvendelse som gødning på marker, som udgør den væsentligste andel, mens størstedelen af den øvrige mængde anvendes som næringsstof i dyrefoder.

Frigivelsen til miljøet fra anvendelse som gødning anses for at være 100%, mens frigivelse fra anvendelse i foder anses at være noget mindre, men dog stadig høj.

Moniteringsdata for koncentrationer i miljøet

Mangan (og mangan(II)sulfat) er en del af danske miljøovervågningsprogram for vand og natur, NOVANA, herunder den danske grundvandsovervågning, GRUMO og vandværkernes boringskontrol. Mangan kaldes sammen med en række andre uorganiske stoffer for vandets hovedbestanddele.

Grundvandsboringerne viste i perioden 2005-2006 overskridelse i 78,2% af manganmålingerne i forhold til tærskelværdien for drikkevand på 0,02 mg Mn/l. Dog fjernes grundstoffer som mangan og jern normalt på vandværkerne inden vandet fordeles til forbrugerne, og de anses derfor ikke for at udgøre et drikkevandsproblem¹.

I afrapporteringen af vandets hovedbestanddele er der fokus på afrapportering af målingerne af nitrat og fosfor. Vurderingen af grundvandets tilstand med hensyn til nitrat og fosfor kræver også viden om grundvandets øvrige hovedbestanddele som: ilt, nitrit, mangan, jern og sulfat, der kan give information om de processer, der finder sted i grundvandet. Disse parametre er inddraget efter behov i databehandlingen og bliver derfor ikke afrapporteret særskilt i forbindelse med de nyere målinger.

På verdensplan er koncentration af mangan i atmosfæren i størrelsesordenen ng/m³. I naturlige vandområder, som ikke påvirkes væsentligt af menneskeskabte kilder, varierer koncentrationen af opløst mangan mellem 0,010 og 10 mg/l. Koncentrationerne er dog normalt mindre end 0,2 mg/l.

Miljøpåvirkning

Der er ikke identificeret rapporter eller videnskabelige artikler med miljømæssige risikovurderinger af mangan (eller mangan(II)sulfat). Det skal dog bemærkes, at mangan som nævnt er et livsvigtigt næringsstof for såvel dyr som planter.

Sundhedseffekter og eksponering Sundhedsfare for mennesker

¹ [Grundvand – Status og udvikling. GEUS 2007.](#)

Mangan optages fra lungerne efter inhalation; optagelsen kan være betydelig for arbejdstagere, der er udsat for høje niveauer af luftbåren mangan. Mangan er blevet rapporteret til at kunne ophobe sig i visse områder af hjernen, og der er indikationer på, at mangan kan fordeles direkte til hjernen fra næsehulen via lugteorganerne og derved omgå blod-hjerne-barrieren.

Mangan er et livsvigtigt næringsstof for mennesker og dyr og er nødvendigt for funktionen af vigtige enzymer. Koncentrationen af mangan i kroppen er reguleret via normale fysiologiske processer, nemlig det homeostatiske system. Dog kan det homeostatiske system blive overbelastet, hvilket medfører systemiske effekter.

Mangan(II)sulfat har lav akut toksicitet i forsøgsdyr efter indånding og har moderat akut toksicitet efter oral administration. Baseret udelukkende på data i REACH registreringer og ikke på de oprindelige undersøgelser, synes klassificering af mangan(II)sulfat for øjenirritation at være berettiget, mens klassificering for hudirritation ikke synes at være berettiget.

Centralnervesystemet er det primære målorgan for mangantoksicitet efter gentagen eksponering; neurotoksicitet er den kritiske effekt ved høj mangan eksponering. Mangan(II)sulfat er genstand for harmoniseret klassificering for specifik målorgantoksicitet efter gentagen eksponering (STOT RE 2), idet flere typer af alvorlige toksiske effekter er observeret efter indånding.

Der kan ikke laves nogen overordnet konklusion om den mulige genotoksicitet for mennesker som følge af eksponering for mangan(II)sulfat. Baseret udelukkende på data i REACH registreringer og ikke på de oprindelige undersøgelser, anses klassificering af mangan(II) chlorid for mutagenicitet eller genotoksicitet dog ikke at være berettiget. Analogislutning (read-across) af disse resultater til mangan(II)sulfat forekommer berettiget, da mangan-ionen er den toksiske bestanddel af mangan(II)sulfat i forhold til systemisk toksicitet.

Baseret på de tilgængelige data kan det ikke vurderes, om mangan(II)sulfat er kræftfremkaldende. Aktuelt tilgængelige undersøgelser i forsøgsdyr indikerer, at mangan har potentiale til at forårsage reproduktions- og udviklingsmæssige effekter, når det administreres oralt.

Mangans mulige hormonforstyrrende effekter kan ikke vurderes pga. begrænset tilgængelig viden. Da mangan er et livsnødvendigt mineral, er det dog usandsynligt, at mangan forårsager hormonforstyrrende effekter ved lave/moderate eksponerings-niveauer.

Eksponering og sundhedspåvirkning

Den indsamlede information indikerer, at der kunne være risiko for en betydelig arbejdsmiljømæssig indåndings- og øjeneksponering forbundet med håndtering af mangan(II)sulfat pulver/granulater som gødning eller til anvendelser i foder. Denne risiko synes at være særlig relevant for landmænd, i det omfang de ikke anvender de foreskrevne personlige værnemidler.

Forbrugereksponeering og eksponering af befolkningen via miljøet synes lav. En undtagelse kunne være forbrugereksponeering ved håndtering af granulátgødning. Forekomsten af denne anvendelse synes dog begrænset eller ikke-eksisterende.

Dette kunne også være tilfældet for forbrugerne, som håndterer gødning som pulver/granulater. Det er dog uvist, hvorvidt en sådan anvendelse faktisk finder sted. Det skal bemærkes, at denne anvendelse (til forbrugere) ikke anbefales af REACH Mangan Konsortiet.

Risici forbundet med andre eksponeringsveje og andre anvendelser/produkter synes at være lav.

3.5 Alternativer

For anvendelser som næringsstof, herunder som gødning, er det grundstoffet mangan, som er det væsentlige element, og derfor kan mangan(II)sulfat substitueres af andre mangansalte. Men da mangan samtidig er den toksiske bestanddel, giver det ikke meget mening at erstatte én manganforbindelse med den anden.

Det er derfor mere relevant at overveje alternative anvendelsesmetoder, som sigter mod at reducere eksponering/risici, såsom: i) anvendelse af personlige værnemidler (masker og øjenbeskyttelse), ii) levering af mangan(II)sulfat til landmanden som piller/kugler snarere end som pulver/granulat, og/eller iii) eventuelt ved at optimere, hvordan mangan(II)sulfat-gødningsopløsningen udbringes på markerne.

Alternativer til mangan som tørremiddel/sikkativ i maling, trykfarver og overfladebelægninger findes men er i mange tilfælde baseret på toksiske metaller.

Andre mindre udbredte anvendelser af mangan(II)sulfat, som synes at være ubetydelige i Danmark, er ikke blevet undersøgt yderligere i dette studie.

4. Udfordringer, tiltag og effektmål

Udfordring 1

Samlet synes den største udfordring synes at være, at der mangler specifikke data om eksponering for mangan(II)sulfat i arbejdsmiljøet, specielt for landmænd som håndterer mangan(II)sulfat i pulverform. Miljøstyrelsen har ingen data om evt. øjenskader og har derfor spurgt de andre EU lande, om de har sådanne data. Der er i den forbindelse ikke kommet reaktioner fra andre medlemsstater. Såfremt der senere fremkommer sådanne data, vil det være aktuelt at se på klassificering i f.t. øjenskader.

Tiltag

- a. Samlet er det vurderet, at der på nuværende tidspunkt ikke er behov for yderligere tiltag til begrænsning af risici fra brugen af mangan(II)sulfat.