

Vurdering af *kviksølv*

i udeluft

Vurderet af

Miljøministeriets og Sundhedsstyrelsens
arbejdsgruppe om udendørs luftforurening

Status pr. april 2002

Forord

I 1998 tog Sundhedsstyrelsen initiativ til at nedsætte en fælles arbejdsgruppe for Miljø- og Energiministeriet og Sundhedsstyrelsen med henblik på at foretage vurderinger af de sundhedsmæssige aspekter i forbindelse med udendørs luftforurening, samt løbende at vurdere betydningen af nye EU-grænseværdier på området. I forbindelse med gruppens arbejde og som resultat af gruppens diskussioner udarbejdes der for de enkelte luftforureningskomponenter kortfattede monografier, der sammenfatter gruppens holdning med hensyn til sundhedsmæssige aspekter og relevansen af en eventuel varsling og alarmering af befolkningen ved forhøjede niveauer.

Gruppen er pr. april 2002 sammensat af følgende personer:

- Læge Jette Blands, Sundhedsstyrelsen
- Cand. pharm. Poul Bo Larsen, Miljøstyrelsen (formand)
- Afdelingslæge Elle Laursen, Sundhedsstyrelsen
- Seniorforsker Finn Palmgren, Danmarks Miljøundersøgelser
- Konsulent Per Balleby Suhr, Miljøstyrelsen
- Cand. scient. Ulrik Torp, Miljøstyrelsen
- Lektor, læge Torben Sigsgaard, Århus Universitet
- Overlæge dr. med. Ebbe Taudorf, Århus Kommunehospital.

1. Baggrund for vurderingen

Kviksølv er et grundstof, som findes i tre oksidationstrin: Hg^0 (metallisk kviksølv), Hg^+ (merkuro-kviksølv) og Hg^{++} (merkuri-kviksølv). Sidstnævnte kan indgå i en række såvel uorganiske som organiske forbindelser, bl.a. som metylkviksølv.

Kviksølv i luften findes overvejende som dampe af metallisk kviksølv. Der kan dog også findes mindre koncentrationer af metylkviksølv i luften over forurenede områder. Kviksølv i luften kan ved deposition komme til at indgå i fødekæden som metylkviksølv.

Den kemiske form bestemmer stoffets toksiske effekter; metylkviksølv anses for den mest toksiske forbindelse.

Der er aktuelt i Danmark ingen bekendtgørelser eller lignende, som regulerer luftens indhold af kviksølv. Danske virksomheders emissioner reguleres via B-værdier (bidragsværdier).

Det fremgår af EU's rammedirektiv om luftkvalitet (1996), at der skal laves et særdirektiv for kviksølv (ud over for 11 andre luftforurenende stoffer). Et udkast til forslag til det 4. datterdirektiv (4th DD) (EU 2001b) omhandlende kviksølv (samt arsen, cadmium, nikkel og PAH) blev fremlagt af Kommissionen i efteråret 2001 til drøftelse i CAFE-styregruppen¹ på baggrund af bl.a. et positionspapir om kviksølv (EU 2001a). I udkastet foreslås ingen grænseværdi for kviksølv, men i stedet foreslås en forpligtigelse til at måle total gasformigt kviksølv i luften plus våddeposition på mindst én station (EU 2001b).

WHO har i den seneste udgave af Air Quality Guidelines omtalt en mulig grænseværdi for kviksølvdampe på ca. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ som et årsgennemsnit (WHO 2000). WHO har imidlertid ikke foreslået en egentlig grænseværdi, da der kun er begrænset viden om mulige postdepositionseffekter af luftens forurening med kviksølv. Konklusionen bliver derfor, at koncentrationen af kviksølv i luften skal holdes så lav som muligt.

¹ CAFE: Cleaner Air For Europe.

2. Befolkningens eksponering

2.1 Kilder i Danmark

De væsentligste kilder til kviksølv i luften i Skandinavien menes at være afbrænding af kul specielt på det europæiske kontinent. Kviksølv transporteres over store afstande til Danmark. Desuden var der tidligere lokale danske emissioner fra affaldsforbrænding og fra krematorier; disse emissioner er væsentligt reduceret i de senere år. Den samlede emission til luften i Danmark skønnes til ca. 3000 kg i 1990 og ca. 2000 i 1998 (DMU, 2000)

Kviksølv afsættes – som andre forureninger – på overflader og føres dermed fra luften til vegetation, jord og vand. Herved kan kviksølv indgå i fødekæden.

2.2 Niveauer

Der er ikke foretaget systematiske målinger af kviksølv i luft i Danmark i de seneste årtier. I Sydsverige har man foretaget målinger i baggrundsområder, bl.a. på vestkysten syd for Göteborg, af total gasformigt kviksølv i luft over en årrække fra 1980 til 1992 (Iverfelt et al. 1995). Årlige middelværdier var 3,3, 3,2 og 2,7 ng Hg/m³ i perioderne henholdsvis 1980-1984, 1985-1989 og 1990-1992. Tilsvarende vintermiddelværdier var 3,7, 3,7 og 2,7 ng Hg/m³. Der blev altså konstateret en klart aftagende tendens i de seneste år, hvilket menes at skyldes aftagende emissioner efter ”murens fald” og dermed aftagende aktiviteter i Østeuropa efter 1989.

Våddepositionen faldt ligeledes i denne periode fra 27 µg Hg/m² år i 1987-1989 til 10 µg Hg/m² år i 1990-1992.

Det formodes, at niveauer i Danmark ikke adskiller sig meget fra de svenske niveauer, selvom de formentlig er lidt højere i Danmark, fordi vi ligger tættere på det europæiske kontinent.

Fra EU er der blevet rapporteret følgende spændvidder: landområder (*remote areas*) 0,001-6 ng/m³; byområder 0,1-5 ng/m³; industriområder 0,5-20 ng/m³. Individuelle bestemmelser fra et italiensk byområde har vist en spændvidde på 2-31 ng/m³ (WHO 1997).

2.2 Eksponering

Den skønnede gennemsnitlige daglige indtagelse (retention) af kviksølvforbindelser fremgår af Tabel 1.

Table 1. Estimated average daily intake (retention) of mercury compounds (WHO 1997)².

Estimated average daily intake (retention) ^a in ng of mercury per day			
Media	Mercury vapour	Inorganic mercury compounds	Methylmercury
Atmosphere	40-200 ^b (30-160)	0 ^c	0 ^c
Food: fish	0	600 ^d (60)	2400 ^d (2300)
non-fish	0	3600 (360)	?
Drinking water	0	50 (5)	0
Dental amalgam	3800-21000 (3000-17000)	0	0
Total (2300)	3900-21000 (3100-17000)	4200 (420)	2400

a Figures in parentheses are the amounts retained that were estimated from the pharmacokinetic parameters; i.e. 80% of inhaled vapour, 95% of ingested methylmercury and 10% of inorganic mercury is retained.

b Assumes an air concentration of 2-10 ng/m³ and a daily respiratory volume of 20 m³.

c For the purposes of comparison, it is assumed that in the atmosphere concentrations of species of mercury other than mercury vapour are negligible.

d It is assumed that 80% of the total mercury in edible fish tissues is in the form of methylmercury and 20% in the form of inorganic mercury compounds. It should be noted that fish intake may vary considerably between individuals and across

² Årstallet for referencerne til tabellen fremstår ikke klart, men de ældste går tilsyneladende tilbage til 1976.

populations. Certain communities whose major source of protein is fish may exceed this estimated methylmercury intake by an order of magnitude or more.

Som det fremgår af tabel 1, er amalgamfyldninger den vigtigste kilde til befolkningens eksponering for kviksølvdampe.

3. Sundhedsmæssige effekter

3.1 Toksikokinetik og virkningsmekanisme (WHO 1997)

Kviksølvs kinetik og biotransformation afhænger af dets kemiske og fysiske form.

Metallisk kviksølv (kviksølvdampe)

Optagelse i lungerne og retention i kroppen af inhalerede kviksølvdampe er omkring 80%. Inhalerede aerosoler af uorganisk kviksølv afsættes i luftvejene og absorberes afhængig af partikelstørrelse.

Efter inhalation findes kviksølv i blodet som fysisk opløst metallisk kviksølv, som i løbet af få minutter oksideres i de røde blodlegemer til divalente merkuri-ioner vha. enzymet katalase. Mangel på genet for katalase er i svenske og schweiziske undersøgelser fundet i en frekvens på 0,006. Disse personer må anses for at være særligt følsomme for uorganisk kviksølvs toksicitet (se afsnit 4.2).

Før oksidering går kviksølv let gennem cellemembraner, inkl. blod-hjerne barrieren og moderkagen. Kviksølv deponeres især i hjerne og nyrer.

De vigtigste udskillelsesveje er via urin og afføring.

Organisk kviksølv

Optagelsen af organisk kviksølv absorberes næsten komplet gennem mavetarm-kanalen, men viden om dets optagelse gennem lungerne er inkomplet.

Efter optagelsen gennem mavetarm-kanalen fordeles kviksølv til alle kroppens væv. Metylkviksølv går let gennem blod-hjerne barrieren og moderkagen. Demethylering foregår i flere organer, inkl. hjernen. I fostret akkumuleres organisk kviksølv især i hjernen, hvor den nor-

male udvikling af nervecellerne kan påvirkes. Efter fostertilstanden deponeres kviksølv især i nyrenerne. 90% af metylkviksølv udskilles via afføringen.

Den biologiske halveringstid for metylkviksølv er ca. 45 dage.

3.2 Dyreforsøg

Da der findes mange velbeskrevne human-epidemiologiske undersøgelser, både i forbindelse med erhvervsmæssig eksponering og større forgiftningsepisoder, kan sådanne undersøgelser lægges til grund for risikovurderingen. Dyreforsøg er således i denne sammenhæng af mindre relevans, bortset fra med hensyn til effekter på immunapparatet.

Her har dyreforsøg vist, at der kan ses immunologiske effekter af kviksølvdampe, og at disse effekter er genetisk bestemt (Hultman 1987, citeret i WHO 1997). Endvidere skriver WHO (2000), at i henhold til den aktuelle viden kan effekter på immunforsvaret ikke udelukkes ved eksponeringer lavere end $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der er ikke nærmere oplysninger herom.

3.3 Epidemiologiske undersøgelser (WHO 1997)

Metallisk kviksølv (kviksølvdampe)

Helbredsmæssige effekter af kviksølvdampe ses især på nervesystemet i form af rysten og såkaldt eretisme, dvs. nedsat korttidshukommelse, irritabilitet og social tilbagetrækning. Det perifere nervesystem kan også blive påvirket i form af nedsat nerveledningshastighed. Derudover kan der udvikles det såkaldte nefrotiske syndrom, dvs. en nyreskade med massivt tab af protein gennem nyrerne og væskeophobning (ødemer)

Nedenstående Tabel 2 opsummerer observerede effekter efter erhvervsmæssig eksponering (WHO 2000):

Table 2. Concentrations of total mercury in air and urine at which effects are observed at a low frequency in workers subjected to long-term exposure to mercury vapour

Observed effects ^a	Mercury level		Reference
	Air ^b ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Urine ($\mu\text{g}/\text{litre}$)	
Objective tremor	30	100	(IPCS, 1991)
Renal tubular effects, changes in plasma enzymes	15 ^c	50	(Cárdenas, 1993))
Nonspecific symptoms	10-30	25-100	(IPCS, 1991)

- a These effects occur with low frequency in occupationally exposed groups. Other effects have been reported, but air and urine levels are not available.
- b The air concentrations measured by static air samplers are taken as a time-weighted average, assuming 40 hours per week for long-term exposure (at least five biological half-times, equivalent to 250 days).
- c Calculated from the urine concentration, assuming that a mercury concentration in air of $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ measured by static samplers is equivalent to a mercury concentration of $300 \mu\text{g}/\text{L}$ in the urine.

WHO angiver, at effekterne på nervesystemet, især mht. motoriske funktioner, sædvanligvis er reversible. Der er dog undersøgelser, der viser manglende reversibilitet og antyder en alder-kviksølv interaktion, forstået på den måde, at naturlig nedslidning af neuroner (nerveceller) kan synliggøre tidligere eksponeringsrelaterede subkliniske abnormaliteter (Albers 1988).

ATSDR (2000) angiver, at der kan ses rysten (shakiness) efter 15 års udsættelse ved en koncentration på ca. $26 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3$.

Organisk kviksølv

Skade fra organisk kviksølv er næsten udelukkende begrænset til nervesystemet, både centralnervesystemet og det perifere nervesystem. Fostertilværelsen er den mest følsomme periode. Forgiftningstilfælde fra fx Iraq og Japan efter indtagelse gennem munden har vist skader på fostre, fx forsinket psykomotorisk udvikling, uden eller med kun minimale effekter på mødrene (IPCS 1991). Epidemiologiske undersøgelser af børn på Færøerne har vist adskillige neuropsykologiske parametre vist en negativ sammenhæng mellem kviksølvkoncentrationen og hhv. især sprog, opmærksomhed og hukommelse (Grandjean 1997). Alle prænatale effekter er fundet irreversible.

Hos voksne ses næsten udelukkende skader på nervesystemet i form af fx nedsat synsfelt, besvær med at koordinere bevægelser (ataxia) og føleforstyrrelser (paræstesier).

4. Risikoanalyse

4.1 Effekter: kvalitativt og kvantitativt

IARC (1993) har konkluderet, at metallisk kviksølv og uorganiske kviksølvforbindelser ikke kan klassificeres mht. kræftfremkaldende egenskaber, dvs. de falder ind under IARC's gruppe 3.

Metallisk kviksølv (kviksølvdampe) (WHO 2000)

De i Tabel 2 angivne luftkoncentrationer fra arbejdsmiljøer er målt med såkaldte statiske (stationære) målere, som sædvanligvis giver lavere værdier end personbårne målere. WHO foreslår, at tallene i tabel 2 skal ganges med 3 for at svare til personbårne måleresultater.³ Samtidig antages det volumen luft, som en arbejder inhalerer i løbet af en arbejdsuge (10 m³/dag x 5 dage = 50 m³), at være 3 gange lavere end det volumen, som er person inhalerer på en uge (20 m³/dag x 7 dage = 140 m³). Resultaterne i Tabel 2 kan anses for at svare til kontinuerlig eksponering, såfremt det antages, at den personlige udsættelse er 3 gange større end de koncentrationer, som er fundet ved brug af stationære målere.

For at tage hensyn til de mest følsomme personer, dividerer man sædvanligvis med en usikkerhedsfaktor på 10. Derudover dividerer man sædvanligvis også med en faktor 10, såfremt man tager udgangspunkt i niveauer, hvor der er set effekter, dvs. LOAEL (lowest observed adverse effect level) som i Tabel 2. WHO mener imidlertid, at det i dette tilfælde er tilstrækkeligt at dele med yderligere en faktor 2, da "it seems unlikely that such effects would occur in occupationally exposed workers at air concentrations as low as one half of those given in (the) Table". WHO mener således, at det er tilstrækkeligt at dividere med i alt en faktor 20 (10 x 2) og når frem til en vejledende værdi på 1 µg/m³ (forhøjet fra 15 µg/m³/20) som et årsgennemsnit.

Miljøstyrelsen og Sundhedsstyrelsen bruger oftest en usikkerhedsfaktor på 10, når der tages udgangspunkt i et LOAEL (i stedet for et NOAEL (N = No)). Dette indebærer, at man i stedet for at dele med en faktor på 20 (10 x 2) i stedet skal dele med en faktor på 100 (10 x 10). Derved når man ned på et niveau på ca. 0,15 µg/m³ (15 µg/m³/100), dvs. ca. 150 ng/m³, hvilket er ca. en faktor 50 over den formodede koncentration i Danmark (se afsnit 2.2).

US-EPA (2000) har en referencekoncentration for inhalation (RfC) på 0,3 µg/m³, beregnet ud fra en LOAEL på 0,009 mg/m³ og en usikkerhedsfaktor på 30: 10 for at beskytte følsomme grupper og 3 pga. mangler i databasen, især mht. udviklingsmæssige undersøgelser og reproduktionsstudier.

Organisk kviksølv (WHO 2000)

Det er ikke i sig selv relevant at sætte vejledende grænseværdier for metylkviksølv i luften, da kun en mindre del af luftens indhold af kviksølv findes som metylkviksølv. Metallisk kviksølv kan imidlertid konverteres til organisk kviksølv og ende som metylkviksølv i den akvatiske fødekæde. Anbefalinger for indtagelse af metylkviksølv fastsættes fx som PTWI (provisional tolerable weekly intake) af internationale organer.

³ Arbejdsmiljøinstituttet oplyser, at koncentrationer målt ved statiske (stationære) målinger oftest vil være lavere end koncentrationer fundet vha. personbårne målere, men at forholdet mellem resultater opnået ved de to slags målinger vil afhænge af flere faktorer, bl.a. nærhed til kilden.

En øget koncentration af kviksølv i luften vil medføre en større deposition med en efterfølgende øget koncentration i fødekæden som resultat. Det er dog ikke muligt med den nuværende viden at kvantitere disse forhold. WHO mener derfor ikke at kunne foreslå en vejledende værdi, som fuldt ud forebygger negative sundhedsmæssige effekter af deponeret methyalkviksølv.

WHO's konklusion bliver således, at koncentrationen af kviksølv i luft bør holdes så lav som muligt.

4.2 Risikogrupper

Særligt *udsatte* for kviksølvdampe er personer, som har mange kviksølvplober eller er erhvervsmæssigt eksponeret.

Personer, som er særligt *følsomme* for kviksølvdampe, er ikke blevet identificeret med sikkerhed fra epidemiologiske, kliniske eller eksperimentelle undersøgelser. Imidlertid mangler en del af befolkningen enzymet katalase (se afsnit 3.1) helt eller delvist. Schweiziske og svenske undersøgelser har vist en genfrekvens på 0,006 for katalasemangel. (WHO 2000).

Der vides praktisk talt intet om den relative følsomhed i forskellige livsstadier for kviksølvdampe. Fosterstadiet anses som nævnt for at være det mest følsomme for methyalkviksølv. (WHO 2000).

4.3 Grænseværdier, information og varsling

Grænseværdier

EU (2001b) har, som det fremgår af afsnit 1, i udkast til direktiv afstået fra at foreslå en grænseværdi for kviksølv, men har i stedet foreslået en forpligtelse til at måle total gasformigt kviksølv i luften plus våddeposition på mindst én station.

Det er gruppens holdning, at det ikke er relevant med en grænseværdi for luftens indhold af kviksølvdampe i relation til menneskers indånding af kviksølv (jævnfør tabel 1). Det vil derimod være relevant med en grænseværdi for depositionen af kviksølv i relation til optagelse i fødekæden. Gruppen er dog klar over, at det er vanskeligt at måle depositionen, og at der ikke er en lineær sammenhæng mellem luftkoncentrationen og depositionen.

Information/varsling

Mht. information skal Danmark ligeledes følge de normer, der fastsættes af EU.

Der er ikke behov for varslings.

5. Referencer

- Albers JW, Kallenbach LR, Fine LJ, *et al.* (1988). Neurological abnormalities associated with remote occupational elemental mercury exposure. *Ann Neurol* **24**:651-9.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2000). Mercury. Public health statement. www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/phs8916.html.
- Cárdenas A, *et al.* (1993). Markers of early renal changes induced by industrial pollutants. I. Application to workers exposed to mercury vapour. *Brit J Ind Med* **50**: 17-27.
- DMU (2000). www.dmu.dk/1_english/1_viden/2_Miljoe-tilstand/3_luft/4_adaei/heavymetals.asp
- EU (1996). Rådets direktiv 96/62/EF om vurdering og styring af luftkvalitet. *EF-Tidende* nr. L 296 af 21.11.1996, s. 55-63.
- EU (2001a). Ambient air pollution by mercury (HG). Position paper. 17.10.2001.
- EU (2001b). Proposal for a directive of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
- Grandjean P, Weihe P, White RF, *et al.* (1997). Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to methylmercury. *Neurotoxicol Teratol* **19**: 417-28.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (1993). Mercury. I: Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 58. WHO, Lyon. Pp. 239-45.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety) (1991). Inorganic mercury. Geneva; WHO. Environmental Health Criteria 118.
- Iverfelt Å, Munthe J, Brosset C, Pacyna J (1995). Long term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia. *Water, Air, and Soil Pollution* **80**: 227-233.
- US-EPA (2000). IRIS. Mercury, elemental. www.epa.gov/iris/subst/0370.htm.
- WHO (1997). Mercury. Final draft til Air Quality Guideline. Fremsendt fra WHO, Bilt-hoven august 2000.
- WHO (2000). Air Quality Guidelines for Europe. 2nd Edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. København.