

Elohopea ja sen epäorgaaniset yhdisteet

PERUSTELUMUISTIO ELOHOPEAN BIOLOGISTEN ALTIIVUUSINDIKAATTORIEN TOIMENPIDERAJA-ARVOILLE

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7439-97-6
EINECS No:	231-106-7
Indeksinro:	080-001-00-0
Kaava:	Hg
Atomimassa:	200,59
Muuntokerroin:	1 µg = 0,004985 µmol = 4,985 nmol
Tiheys:	13,5 g/cm ³
Sulamispiste:	-39 °C
Kiehumispiste:	357 °C
Höyrynpaine:	0,26 Pa 20°C:ssa:
Suhteellinen höyryn tiheys:	6,93 (ilma = 1)
Leimahduspiste:	-

Elohopea on hajuton, raskas ja liikkuva, hopeanvärinen nestemäinen metalli, joka ei liukene veteen. Elohopea höyrystyy ilmaan merkittävästi jo huoneenlämpötilassa ja sen höyrynpaine kasvaa nopeasti lämpötilan noustessa (1,69 Pa 50 °C:ssa). Kyllästymispisteessään ilma, jonka lämpötila on 20 °C sisältää elohopeaa 15 mg/m³. Elohopea muodostaa epäorgaanisia yhdisteitä hapetusasteilla +1 (merkuroyhdisteet) ja +2 (merkuriyhdisteet) ja amalgaameja useiden metallien kanssa.

Elohopean yhdisteitä:

Dielohopeadikloridi Hg₂Cl₂, CAS 10112-91-1 (synonyymit: elohopea(I)kloridi, kalomeli, merkurokloridi)
Elohopeakloridi HgCl₂, CAS 7487-94-7 (synonyymit: elohopeadikloridi, elohopea(II)kloridi, merkurikloridi)
Elohopeanitraatti HgN₂O₆ / Hg(NO₃)₂, CAS 10045-94-0 (synonyymit: elohopea(II)nitraatti, elohopeadinitraatti)
Elohopeaoksidi HgO, CAS 21908-53-2 (synonyymit: elohopea(II)oksidi)
Elohopeasulfaatti HgSO₄, CAS 7783-35-9 (synonyymit: elohopea(II)sulfaatti, elohopeabisulfaatti)
Elohopeasulfidi HgS, CAS 1344-48-5 (synonyymit: elohopea(II)sulfidi, sinooberi (mineraali))
Elohopeafulminaatti Hg(OCN)₂, CAS 628-86-4 (synonyymit: räjähdyselohopea)
Elohopeaoksisyanidi HgO·Hg(CN)₂, CAS 1335-31-5 (synonyymit: merkurioksisyanidi, elohopeasyanoksidi).

Elohopeayhdisteiden EU-luokitus:

	Varoitusmerkki	R-lauseet
Elohopea Hg, CAS 7439-97-6	T, N	23-33-50/53
Dielohopeadikloridi Hg ₂ Cl ₂ , CAS 10112-91-1	Xn, Xi, N	22-36/37/38-50/53
Elohopeakloridi HgCl ₂ , CAS 7487-94-7	T+, N	28-34-48/24/25-50/53
Elohopeanitraatti HgN ₂ O ₆ / Hg(NO ₃) ₂ , CAS 10045-94-0	T+, N	26/27/28-33-50/53

Elohopeaoksidi HgO, CAS 21908-53-2	T+, N	26/27/28-33-50/53
Elohopeasulfaatti HgSO ₄ , CAS 7783-35-9	T+, N	26/27/28-33-50/53
Elohopeasulfidi HgS, CAS 1344-48-5	-	-
Elohopeafulminaatti Hg(OCN) ₂ , CAS 628-86-4	E, T, N	3-23/24/25-33-50-53
Elohopeaoksisyanidi HgO·Hg(CN) ₂ , CAS 1335-31-5	E, T, N	3-23/24/25-33-50-53

Käyttö ja esiintyminen

Elohopeaa esiintyy työympäristössä pääosin metallisena elohopeana tai epäorgaanisina yhdisteinä. Metallista elohopeaa tuotetaan Suomessa sinkin tuotannon sivutuotteena elohopeaa sisältävästä sinkkirikasteesta pasuttamalla. Tuotanto on vuosittain 50 - 100 tonnia (YM 2005).

Suurin elohopean käyttäjä on kloorialkaliteollisuus, jossa metallista elohopeaa käytetään katodina valmistettaessa natriumkloridiliuoksesta klooria elektrolyysin avulla. Teollisuudessa metallista elohopeaa käytetään tasasuuntaajien, kytkimien ja muiden teollisuuden säätölaitteiden valmistuksessa, korjauksessa ja huollossa. Vähäisempiä määriä elohopeaa on erilaisissa mittareissa, kuten lämpömittareissa, verenpainemittareissa, manometreissa ja geodeettisissa mittareissa. Eräissä sähkölampuissa, loisteputkissa ja ns. energiansäästölampuissa elohopeaa on noin 2 - 10 mg yhtä valaisinta kohti. Laboratoriotyössä elohopeaa käytetään mittaussivellinien lisäksi mm. sähkökemian sovelluksissa ja mineraalien porosimetrisissä huokoisuusmittauksissa. Hammashuollossa valmistetaan suljetuissa kapseleissa noin 50 % elohopeaa sisältävää amalgaamia hampaiden paikkaukseen. Jätehuollossa otetaan talteen mm. loisteputkista ja amalgaamista syntyvä elohopeajäte, josta elohopea puhdistetaan tislamalla.

Epäorgaanisista elohopeayhdisteistä elohopeaklorideja käytetään antiseptisinä aineina, katalysaattoreina muovien valmistuksessa ja reagensseina laboratorioissa sekä elohopeaoksidia galvaanisten paristojen valmistuksessa. Elohopeafulminaattia (räjähdyselohopea) käytetään aloiteräjähdysaineena.

Epäorgaaninen elohopea muuttuu luonnossa hitaasti orgaaniseksi elohopeayhdisteiksi, mm. metyyli-elohopeaksi, jota kertyy ravintoketjuun ja siten orgaanisen elohopean merkittävin lähde on ravinto, erityisesti kalaravinto.

Altistuminen

Työperäinen altistuminen

Työterveyslaitoksen arvion mukaan elohopealle altistuu noin 30 - 50 työntekijää kloorialkaliteollisuudessa ja noin 100 - 150 työntekijää jätehuollossa elohopeaa sisältävien lamppujen ja muiden laitteiden romutuksessa sekä elohopean talteenotossa (Vainio ym. 2005).

Altistumista voi tapahtua myös ajoittain mittarien valmistuksessa, korjauksessa ja huollossa. Muilla työaloilla, kuten laboratorio- ja sairaalatyössä, hammashuollossa, muovien ja keramiikan valmistuksessa altistuminen elohopealle on vähäistä, mutta laitteiden rikkoutuminen, vahinkotapaukset tai elohopean ja sen yhdisteiden huolimaton käyttö voivat aiheuttaa satunnaisesti suuriakin altistumisia. Elohopean tuotannossa ja satunnaisesti muilla aloilla altistuvien työntekijöiden lukumäärästä arvioita ei ole.

Työpaikan ilmasta on mitattu elohopeapitoisuuksia verrattain vähän ja hyvin vaihtelevista olosuhteista: vuosina 1994 - 2004 (taulukko 1) vain noin 10 mittausta vuodessa (n=120). Keskimääräiset elohopeapitoisuudet ovat olleet vuosina 1994 - 2000 21 µg/m³ (n=65, mediaani 0, 5 µg/m³) ja vuosina 2001 - 2004 7 µg/m³ (n=29, mediaani 1,2 µg/m³). Vuosien 2005 - 2006 mittaustulokset ovat samaa suuruusluokkaa (n=24, ka = 7 µg/m³, mediaani 3,3 µg/m³). Kloorialkaliteollisuudesta mittaustuloksia on käytettävissä vain vuosilta 2002 ja 2004, eikä niistä voida suorittaa vertailuja aikaisempiin vuosiin, kuten ei useimmilta muiltakaan työaloilta. Jätehuollossa pitoisuudet ovat li-

sääntyneet vuosien 1994 - 1997 keskimääräisestä tasosta 1,8 µg/m³ vuosien 2001 - 2004 tasoon 21 µg/m³. Lamppujen ja loisteputkien murskauksessa mitattiin vuosina 2005 - 2006 keskimääräinen pitoisuus 1,9 µg/m³ (n=13, mediaani 1,4 µg/m³). Ammunta käsiaseilla aiheuttaa vain pieniä elohopeapitoisuuksia sisäämpumaradan ilmaan, mutta tykistöammunnassa pitoisuus voi kohota yli HTP-arvon (n=4, keskiarvo = 0,028 µg/m³, vaihteluväli 0,007 - 0,061 µg/m³). (Työhygieeniset mittaukset 2006, TTL, julkaisematon).

Taulukko 1. Työilman elohopeapitoisuus vuosina 1994 - 2004 (Starck ym. 2008) ja työhygieenisten mittausten tulokset 2005 - 2006 (TTL, julkaisematon).

työ	n	keskiarvo µg/m ³	vaihteluväli µg/m ³
klooriteollisuus	15	42	5,7 - 170
mittarien korjaus	9	14	<5 - 50
jätehuolto	66	9,8	<0,5 - 165
lamppujen murskaus	13	1,9	0,08 - 6,1
hammashoito	10	4,8	3,0 - 5,9
laboratoriotyö ja opetus	13	2,1	0,3 - 5,2
ampumarata (sisätila)	7	0,04	0,01 - 0,07
HTP _{8h} (2007) = 0,05 mg/m ³ eli 50 µg/m ³			

Työntekijöiden biomonitorointinäytteissä virtsan elohopeapitoisuuden vuosikeskiarvo on vaihdellut viimeisen kymmenen vuoden aikana välillä 30 - 55 nmol/l (mediaani 10 - 30 nmol/l) ja veren epäorgaanisen elohopeapitoisuuden vuosikeskiarvo välillä 7 - 21 nmol/l (mediaani 5 - 11 nmol/l) (Biologisten altistumismittausten rekisteri, Työterveyslaitos). Tänä aikana molempien analyysien keskimääräiset pitoisuudet olivat suurimmillaan vuosituhannen vaihteessa, jolloin joitakin kloorialkali-tehtaita lopetettiin ja purettiin ja kennosalien purkutyö lisäsi altistumista elohopealle. Pidemmällä aikavälillä sekä virtsan että veren elohopeapitoisuudet ovat olleet hitaassa laskussa. Vuosittain virtsan elohopeanäytteistä 0 - 3 % on ylittänyt toimenpiderajan 250 nmol/l ja 10 - 32 % altistumattomien viiterajan 50 nmol/l. Vastaavasti veren elohopeanäytteistä 0 - 5 % on ylittänyt veren epäorgaanisen elohopean toimenpiderajan 90 nmol/l ja 4 - 21 % altistumattomien viiterajan 25 nmol/l. Toimenpide- ja viiterajan ylitykset ovat tapahtuneet 2000-luvulla pääasiassa kloorialkaliteollisuudessa, loisteputkien ja lamppujen murskauksessa, ongelmajätteiden käsittelyssä sekä elohopean talteenotossa ja tislauksessa. Vuonna 2006 keskimääräinen elohopeapitoisuus oli virtsanäytteissä 54 nmol/l (n=92, mediaani 25 nmol/l, max 380 nmol/l) ja verinäytteissä (epäorgaaninen elohopea) 15 nmol/l (n=132, mediaani 6,8 nmol/l, max 190 nmol/l) (Aitio ym. 2007).

Ei-työperäinen altistuminen

Työn ulkopuolella altistuminen epäorgaaniselle elohopealle on vähäistä ja elimistön saamasta elohopeasta osa voi olla lähtöisin hammastäytteistä. Työterveyslaitoksessa analysoitiin epäorgaanisen elohopean pitoisuus 307 verinäytteestä ja 177 virtsanäytteestä henkilöiltä, jotka ilmoittivat amalgaamin mahdollisen elohopea-altistumisen aiheuttajaksi (TTL 1996). Tulokset eivät poikenneet merkittävästi elohopealle altistumattomien henkilöiden tuloksista. Ihon vaalennusaineet voivat sisältää elohopeayhdisteitä ja niiden käyttö voi lisätä altistumista elohopealle.

Orgaanisen (metyyli)elohopean tärkein lähde on kalaravinto, erityisesti voimakkaasti säännöstellystä järvestä sekä sisävesien pienistä metsäjärvestä pyydetty kala (Elintarvikevirasto 2002). Suomalaisilla veren orgaanisen elohopean pitoisuus on ollut vuosina 1993 - 2000 keskimäärin 11,9 nmol/l (n=4084, mediaani 9,4 ja 95-persentiili 29,9 nmol/l) ja vuosina 2001 - 2007 keskimäärin 13,7 nmol/l (n=886, mediaani 8,7 ja 95-persentiili 31,0 nmol/l) (Biologisten altistumismittausten rekisteri, TTL, julkaisematon).

Edellä oleva on huomioitava verrattaessa Työterveyslaitoksen veren elohopeamittausten tuloksia (epäorgaanisen elohopean pitoisuus) ulkomailla mitattuihin veren elohopeapitoisuuksiin tai ulkomaisiin vertailuarvoihin, jotka ovat veren kokonaiselohopean pitoisuuksia.

Kulkeutuminen elimistöön

Metallisen elohopean höyry imeytyy elimistöön hyvin hengitysteitse, noin 80 prosenttia hengitetystä elohopeasta imeytyy elimistöön. Mahasuolikanavasta metallisen elohopean imeytyminen on vähäistä (alle 0,01 %), mutta yhdisteestä riippuen epäorgaanisista elohopeayhdisteistä noin 10 prosenttia voi imeytyä. Hengitysteistä elohopeayhdisteiden imeytyminen on vähäisempää ja hitaampaa kuin metallisen elohopean ja siihen vaikuttaa yhdisteiden liukoisuus. Epäorgaaniset elohopeayhdisteet, erityisesti elohopeakloridit, voivat imeytyä merkittävässä määrin myös ihon läpi. Metallisen elohopean imeytymisestä iholta on viitteitä, mutta imeytyminen lienee kuitenkin vähäistä.

Aineenvaihdunta ja poistuminen elimistöstä

Metallinen elohopea on rasvaliukoinen ja liukenee hengitettäessä vereen. Sen mukana elohopea kulkeutuu esteettä eri kudoksiin, mm. aivoihin ja istukkaan. Verenkiertoon joututtuaan metallinen elohopea hapettuu elohopea(II)-ioniksi ihmisellä pääasiassa punasoluissa ja keuhkoissa sekä eläimillä lisäksi maksassa. Hapettuminen on kuitenkin sen verran hidasta, että osa elohopeasta ehtii kulkeutumaan elimiin muuttumattomana. Epäorgaanisista yhdisteistä imeytynyt kaksiarvoinen elohopea voi puolestaan pelkistyä elimistössä yksiarvoiseksi tai metalliseksi elohopeaksi, josta osa poistuu uloshengitysilman mukana.

Metallisen elohopean hapettumista voi tapahtua myös aivoissa, maksassa ja jossain määrin kaikissa muissakin kudoksissa. Aivoihin joutuneesta metallisesta elohopeasta osa voi hapettuneena jäädä aivoihin, koska kaksiarvoinen elohopea ei kulkeudu veriaivoesteen läpi yhtä helposti kuin metallinen elohopea. Samalla tavalla hapettumista voi tapahtua myös istukassa ja sikiössä. Eniten elohopeaa kertyy munuaisiin (50 – 90 % elimistön kuormasta).

Elohopea (sekä metallinen että epäorgaanisten yhdisteiden elohopea) erittyy elimistöstä hitaasti pääasiassa virtsaan ja ulosteisiin sekä vähäisessä määrin hengitysilman, hien, syljen ja kuolleiden ihosolujen mukana. Poistuminen elimistöstä tapahtuu vaiheittain puoliintumisaikojen vaihdella elimistön eri osissa suuresti. Munuaisissa ja koko kehossa suurin osa elohopeasta puoliintuu noin 60 päivässä ja aivoissa 20 – 25 päivässä. Pitkäaikaisen työperäisen elohopea-altistumisen päätyttyä virtsan elohopeapitoisuuden puoliintumisaika oli 55 päivää (Sällsten 1994) ja verestä elohopea poistui kaksivaiheisesti ensimmäisen vaiheen puoliintumisaikan ollessa 3,8 päivää ja toisen vaiheen 45 päivää (Sällsten 1993). Pienellä osalla elohopeaa arveltiin olevan vielä hyvin hidaskin poistumisvaihe. Joissakin elimissä pieni määrä elohopeaa pysyy hyvin pitkään, erityisesti aivoissa (CICAD 2003).

Virtsassa 2 - 3 viikon jälkeen altistumisesta, kun elohopean pitoisuus on saavuttanut maksimiarvon, elohopean puoliintumisaika on noin 40 päivää (IPCS 1991). Veressä ensimmäisen vaiheen puoliintumisaika on 2 - 4 päivää (80 - 90 % äkillisen altistumisen annoksesta) ja toisen vaiheen 15 - 30 päivää.

Orgaaniset (metyyli)elohopeayhdisteet erittyvät pääasiassa ulosteisiin, eivätkä merkittävässä määrin virtsaan niin, että se häiritsisi virtsasta tehtävää epäorgaanisen elohopean biomonitorointimitausta.

Terveysvaikutukset

Eläinkokeiden havainnot

Metallinen elohopea ja epäorgaaniset elohopeayhdisteet ovat akuutisti myrkyllisiä: elohopeahöyryn hengittäminen (29 mg/m³, 1 h) aiheutti kanilla vaurioita munuaisiin, keskushermostoon, sydämeen ja keuhkoihin (Ashe ym. 1953) ja annos elohopeakloridia suun kautta (15 mg/kg ruumiin paino)

aiheutti munuaisvaurion jyrksijöillä (Svendsen ym. 1989). Testattujen epäorgaanisten elohopeayhdisteiden LD₅₀-arvo eri koe-eläimillä vaihtelee välillä 10 - 40 mg/kg ruumiinpainoa (IPCS 1991).

Elohopeakloridin on havaittu aiheuttavan jonkin verran karsinogeenista aktiiviteettia urospuolisilla rotilla, mutta havainnot naarasrotilla ja hiirellä eivät ole yksiselitteisiä tai ovat negatiivisia, joten vakuuttavaa näyttöä metallisen elohopean tai epäorgaanisten elohopeayhdisteiden karsinogeenisuudesta ei ole (CICAD 2003, SCOEL 2007).

Epäorgaanisista elohopeayhdisteistä on näyttöä, että ne voivat vaikuttaa DNA:han ja vaurioittaa sitä *in vitro* (CICAD2003). Näiden tutkimusten tulokset osoittavat, että elohopean epäorgaaniset yhdisteet voivat aiheuttaa mutaatioita somaattisissa soluissa. Mutageenisia vaikutuksia on raportoitu myös joistakin *in vivo* tutkimuksista. Tulokset eivät kuitenkaan osoita, että metallinen elohopea olisi mutageeninen aine (CICAD 2003). Myöskään useat ihmistä koskevat tutkimukset eivät ole tuottaneet selkeää osoitusta metallisen elohopean tai epäorgaanisten elohopeayhdisteiden mutagenisuudesta (SCOEL 2007).

Epäorgaaniset elohopeayhdisteet ovat sikiömyrkyllisiä jyrksijöille suurina annoksina annosteltuna. Eläinkokeet, joissa altistuminen muistuttaa ihmisen altistumista, sekä vähäinen tieto ihmisestä eivät osoita, että elohopea ja epäorgaaniset elohopeayhdisteet olisivat lisääntymiselle toksisia emolle myrkyllistä annostasoa pienemmillä annoksilla (CICAD 2003, SCOEL 2007).

Ihmistä koskevat tiedot

Metallisen elohopean haittavaikutukset aiheutuvat sen kertymisestä elimistöön, erityisesti aivoihin ja munuaisiin. On arvioitu, että pitkäaikainen tai toistuva altistuminen pitoisuudelle yli 80 µg/m³ (vastaa virtsan elohopeapitoisuutta noin 500 nmol/l ja veren epäorgaanisen elohopean pitoisuutta noin 180 nmol/l) voi aiheuttaa merkittävän riskin sairastua elohopean aiheuttamaan hermostomyrkytykseen (mm. vapina ja psykomotoriset häiriöt) tai munuaisvaurioon (valkuaisvirtsaus) sekä altistuttaessa pitoisuudelle 25 - 80 µg/m³ (noin 150 - 500 nmol/l virtsassa ja 55 - 180 nmol/l veressä) tiettyjen vähemmän vakavien oireiden esiintymistiheys erityisesti herkällä yksilöillä lisääntyy (objektiivisesti havaittava vapina, hermojen johtumisnopeuden pieneneminen ja subjektiiviset oireet, kuten väsymys, unettomuus, ärtyvyys ja ruokahaluttomuus) (IPCS 1991). Metallinen elohopea voi harvoin aiheuttaa allergista kosketusihottumaa.

Lieviä, ei-kliinisesti havaittavia vaikutuksia (mm. psykomotoristen toimintojen, muistin ja huomio-kyvyn heikkeneminen) elohopean toksisuudesta keskushermostoon on havaittu jo ilman elohopeapitoisuudessa 20 µg/m³ (vastaa pitoisuutta n. 140 nmol/l virtsassa ja n. 50 nmol/l veressä) ja vähän sen yli työntekijöillä, joiden altistuminen on kestänyt useita vuosia (CICAD 2003).

Epäorgaanisten elohopeayhdisteiden vaikutukset ovat samantapaisia kuin metallisen elohopean, paitsi että niiden imeytyminen keuhkoista on ilmeisesti hitaampaa ja kulkeutuminen aivoihin vähäisempää. Eräät yhdisteet, kuten elohopeadikloridi, ovat syövyttäviä ja voivat aiheuttaa ihottumaa (CICAD 2003).

Epäorgaanisen elohopean vaikutuksesta raskauteen ja sikiöön on viitteitä, mutta epidemiologisten tutkimusten tulokset ovat osittain ristiriitaisia (CICAD 2003, TTL 2006). Vaikka tutkimuksellinen näyttö epäorgaanisen elohopean lisääntymisvaarallisista vaikutuksista on vähäistä, on epäorgaaninen elohopea tunnettu hermosto- ja munuaismyrky ja sen tiedetään pääsevän istukan kautta sikiöön. Täten sillä voidaan olettaa olevan haitallisia vaikutuksia myös sikiön kehitykseen. Tästä johdettua Suomessa elohopean ja sen yhdisteiden arvioidaan vaarantavan äidin tai sikiön terveyden (VNa 1335/2004).

Metallisen ja epäorgaanisen elohopean aiheuttamia ihoammattitauteja (allerginen kosketusihottuma) on Suomessa todettu vuosina 1996 - 2002 keskimäärin 2 tapausa vuosittain (TPSR 2002).

HTP-arvo

Elohopean ja sen epäorgaanisten yhdisteiden 8 tunnin HTP-arvo on 0,05 mg/m³ eli 50 µg/m³ ja siihen liittyy huomautus imeytymisestä ihon läpi. (STM 2007)

Virtsan elohopea ja veren epäorgaaninen elohopea altistumisen indikaattoreina

Näytteenotto ja analyttiset menetelmät

Virtsan elohopean (U-Hg) määrittämiseen Työterveyslaitoksella on käytössä induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometrinen (ICP-MS) menetelmä. Menetelmä on herkkä (määritysraja 2 nmol/l) ja se on Mittatekniikan keskuksen akkreditoima laboratoriotunnuksella T013. Virtsanäytteen oton ajankohta on kriittinen, koska elohopean erityksessä on voimakas vuorokausivaihtelu. Näyte tulee kerätä kerta-äytteenä altistumisen jälkeisenä aamuna ennen uuden työvuoron alkua työviikon tai altistumisjakson lopulla. Näytteen elohopea säilyy jääkaapissa usean kuukauden ajan ja pakastettuna ainakin vuoden. (Aitio ym. 1995)

Veren epäorgaanisen elohopean (B-Hg-i) määrittämiseen Työterveyslaitoksella on käytössä atomi-absorptiospektrometrinen kylmähöyrymenetelmä (AAS-CV), jossa määritetään erikseen epäorgaaninen elohopea (Hg-i) ja orgaaninen (metyyli)elohopea (Hg-o). Tuloksessa ilmoitetaan molemmat elohopeamuodot, mutta vain epäorgaanisen elohopean tulosta käytetään tuloksen arviointiin. Menetelmän on herkkä (Hg-i:n määritysraja 5 nmol/l) ja se on Mittatekniikan keskuksen akkreditoima laboratoriotunnuksella T013. Verinäyte voidaan ottaa mihin vuorokauden aikaan tahansa altistumisjakson (työviikon) lopulla. Näytteen elohopea säilyy jääkaapissa usean viikon ajan ja pakastettuna useita kuukausia. (Aitio ym. 1995)

Näytteiden otossa ja säilytyksessä tulee välttää kontaminaatiota, koska se voi nostaa näytteen elohopean pitoisuutta merkittävästi. Näyte otetaan sen jälkeen, kun työvaatteet on vaihdettu. (TTL 2007).

Altistumattomien 'viitearvot'

Virtsan elohopealle on esitetty työssään altistumattomien arvoja alle 10 µg/l (50 nmol/l) (Skerfving 1984, CICAD 2003) ja noin 4 µg/l (20 nmol/l) (IPCS 1991). Pienille elohopeapitoisuuksille (alle 10 µg/m³) altistuvilla on arvioitu virtsan elohopeapitoisuuden olevan keskimäärin 4 µg/l (20 nmol/l), mitä ei voida erottaa taustapitoisuuksista (Tsuji ym. 2003). Työssään altistumattomien suomalaisten virtsan elohopeapitoisuudeksi on mitattu keskimäärin 10 nmol/l (n = 79, vaihteluväli alle 5 – 30 nmol/l, 95-persentiili 21 nmol/l) (Piikivi 1989 ja Biomonitorointimittausten rekisteri, TTL, julkaisematon).

Työssään altistumattoman väestön veren kokonaiselohopeapitoisuus ilman altistumista kalan metyylielohopealle on WHO:n (IPCS 1991) arvion mukaan keskimäärin 5–10 µg/l (25–50 nmol/l) ja Skerfvingin (1984) mukaan 5 µg/l (25 nmol/l) sekä Brunen työryhmän (Brune ym. 1991) mukaan 2,0 ± 1,8 µg/l (10 ± 9 nmol/l). Saksassa Human Biomonitoring Commission on päättänyt normaali-väestön tausta-altistumisen aiheuttamaan veren elohopean viitearvoon 2 µg/l (= 10 nmol/l) (HBC 1999). Työterveyslaitoksen tutkimusten mukaan veren epäorgaanisen elohopean pitoisuus työssään altistumattomilla suomalaisilla on vain harvoin yli 10 nmol/l.

Työterveyslaitoksen suosittelema altistumattomien työntekijöiden virtsan elohopean (U-Hg) viitearvo on 20 nmol/l ja veren epäorgaanisen elohopean (B-Hg-i) viitearvo 10 nmol/l.

Mittaustulosten tulkintaan vaikuttavia tekijöitä

Sekä veren että virtsan näytteenoton ajankohta ja virtsan suhteellinen tiheys voivat vaikuttaa mitaustuloksiin ja niiden tulkintaan. Näytteenotossa tapahtuva näytteen likaantuminen on merkittävä riskitekijä (TTL 2007).

Verrattaessa Työterveyslaitoksen veren elohopeamittausten tuloksia ulkomaisiin veren elohopeapitoisuuksiin on huomioitava, että Työterveyslaitoksen ilmoittama pitoisuus on epäorgaanisen elohopean pitoisuus ja ulkomaiset pitoisuudet ovat yleensä veren kokonaiselohopean pitoisuuksia, (vrt. kohta Ei-työperäinen altistuminen).

Perustelut viitearvoille

Virtsan elohopeapitoisuus (kokonaiselohopea) kuvastaa luotettavasti pitkäaikaista altistumista epäorgaaniselle elohopealle. Mittaus huomioi myös muusta kuin työperäisestä altistuksesta saatavan epäorgaanisen elohopean. Orgaaninen, ravinnosta saatava (metyyli)elohopea ei häiritse mittausta, koska ko. yhdisteet eivät erity virtsaan. Sairastumisriskiä kuvastaa parhaiten elimistöön joutunut epäorgaanisen elohopean kokonaismäärä; täten virtsan elohopeamääritys on perusteltu pitkäaikaisen elohopea-altistumisen mitta.

Veren epäorgaanisen elohopean pitoisuus kuvastaa luotettavasti lyhytaikaista altistumista epäorgaaniselle elohopealle. Mittaus huomioi myös muusta kuin työperäisestä altistuksesta saatavan epäorgaanisen elohopean. Täten veren epäorgaanisen elohopean määrittäminen on perusteltu elohopea-altistumisen mitta. Veren epäorgaanisen elohopean pitoisuutta voidaan käyttää lyhytaikaisen elohopea-altistuksen mittarina. Se kuvaa paremmin altistumista epäorgaaniselle elohopealle kuin verestä yleensä mitattava kokonaiselohopean pitoisuus, eikä siihen vaikuta ravinnosta saatava orgaaninen (metyyli)elohopea.

WHO:n terveysperusteinen raja-arvo virtsan elohopealle on 50 µg/g kreatiniinia (noin 250 nmol/l), jonka katsotaan vastaavan veren kokonaiselohopeapitoisuutta 15 – 20 µg/l (75 – 100 nmol/l) (WHO 1980). Suositus on, että verestä analysoidaan erikseen epäorgaaninen ja orgaaninen elohopea (IPCS 1991). CEC:n (Commission of the European Communities) työryhmän suositus raja-arvoksi vuodelta 1993 oli virtsan elohopealle samoin 50 µg/g kreatiniinia (noin 250 nmol/l) ja veren elohopealle 18 µg/l (90 nmol/l) (CEC 1993).

Euroopan Komission työhygieenisiä raja-arvoja käsittelevä komitea SCOEL (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits) katsoo metallisen elohopean ja elohopean kaksiarvoisten yhdisteiden pitoisuuden 0,02 mg/m³ (8-hour TWA, Time weighed average; = 20 µg/m³) täyttävän kriteerin terveysperusteiseksi altistumistasoksi ja suosittelee biologisiksi raja-arvoiksi (BLV, Biological limit value) virtsan elohopeapitoisuudelle 30 µg/g kreatiniinia (noin 150 nmol/l) ja veren elohopeapitoisuudelle 10 µg/l (= 50 nmol/l) (SCOEL 2007).

Useissa tutkimuksissa on raportoitu ilman ja virtsan tai veren elohopeapitoisuuden korrelaatiosta (CICAD 2003). Tutkimuksista, joissa työilman elohopeapitoisuus on mitattu hengitysvyöhykkeeltä, on laskettu, että työperäinen altistuminen 8 h päivässä pitoisuudelle 1 mg/m³ johtaa keskimäärin virtsan elohopeapitoisuuteen 1,4 mg/l (7000 nmol/l, 7 tutkimusta, vaihteluväli 0,3 - 2,7 mg/l) ja veren elohopeapitoisuuteen 0,48 mg/l (2400 nmol/l, 6 tutkimusta, vaihteluväli 0,17 - 0,81 mg/l) (Cross ym. 1995). Tällöin altistuminen pitoisuudelle 20 µg/m³ johtaa elohopean pitoisuuteen virtsassa 140 nmol/l ja veressä 50 nmol/l olettaen, että ilman elohopeapitoisuuden suhde elohopean pitoisuuteen virtsassa tai veressä on vakio eri altistumistasoilla.

Työterveyslaitoksen toimenpideraja-arvot biologisille altistusindikaattoreille

Työterveyslaitos esittää elohopean ja sen epäorgaanisten yhdisteiden toimenpidearvoiksi seuraavaa:

- virtsan elohopea (U-Hg): 140 nmol/l.
- veren epäorgaaninen elohopea (B-Hg-i): 50 nmol/l.

Elohopean ohjearvot ovat terveysperusteisia: useiden tutkimusten perusteella voidaan sanoa, että virtsan elohopeapitoisuus noin 500 nmol/l ja veren epäorgaanisen elohopean pitoisuus noin 180 nmol/l voi aiheuttaa merkittävän riskin sairastua elohopean aiheuttamaan hermostomyrkytykseen (mm. vapina ja psykomotoriset häiriöt) tai munuaisvaurioon (valkuaisvirtsaus). Pienemmillä pitoisuuksilla, noin 150 - 500 nmol/l virtsassa ja 55 - 180 nmol/l veressä, tiettyjen vähemmän vakavien oireiden esiintymistiheys erityisesti herkillä yksilöillä lisääntyy (objektiivisesti havaittava vapina, hermojen johtumisnopeuden pieneneminen ja subjektiiviset oireet, kuten väsymys, unettomuus, ärtyvyys ja ruokahaluttomuus). Lieviä, ei-kliinisesti havaittavia vaikutuksia elohopean toksisuudesta keskushermostoon on havaittu jo ilman elohopeapitoisuudessa $\geq 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Virtsan elohopeapitoisuus 140 nmol/l ja veren epäorgaanisen elohopean pitoisuus 50 nmol/l vastaavat ilman elohopeahöyrypitoisuutta noin $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Muulla asetettuja ohjearvoja

Yhdysvalloissa ACGIH on antanut metallisen elohopean BEI-arvoksi virtsassa $35 \mu\text{g Hg/g}$ kreatiniinia (noin 180 nmol/l) ja veressä $15 \mu\text{g/l}$ (= 75 nmol/l). Ilman TLV-arvoksi on määritetty $0,025 \text{ mg}/\text{m}^3$ (= $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) perustuen elohopean vaikutuksiin keskushermostoon ja munuasiin. (ACGIH 2008)

Saksassa DFG on antanut elohopealle ja sen epäorgaanisille yhdisteille BAT-arvoksi $25 \mu\text{g/g}$ kreatiniinia virtsassa (noin 125 nmol/l) (DFG 2007). BAT-arvon perusteluissa vuonna 2006 oli päädytty arvoon $30 \mu\text{g Hg/l}$ (= 150 nmol/l), mutta vuonna 2007 päätettiin siirtyä per tilavuusyksiköistä per kreatiiniyksiköihin ja koska valtaosa elohopea-altisteisista työpaikoista Saksassa on ns. kuumia työpaikkoja, katsottiin kreatiiniarvon $1,2 \text{ g/l}$ kuvaavan näitä työpaikkoja parhaiten ja käyttää lukua $1,2$ jakajana muunnettaessa BAT-arvo yksikköön $\mu\text{g/g}$ kreatiniinia (henkilökohtainen tiedonanto, 2008). (Muissa tämän muistion muunnoksissa on käytetty kreatiiniarvoa 1 g/l). Saksan työilman metallisen elohopean ja epäorgaanisten elohopeayhdisteiden raja-arvo (MAK-arvo) on $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ (= $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$; ihoherkistymisen vaara, karsinogeenisuusluokka 3B).

Englannissa HSE (Health and Safety Executive) on antanut elohopealle ja sen epäorgaanisille yhdisteille HGV (Health Guidance Value) -arvon virtsassa $20 \mu\text{mol Hg/mol}$ kreatiniinia (= $35 \mu\text{g/g}$ kreatiniinia, noin 180 nmol/l); näyte voidaan ottaa milloin tahansa (HSE 2005a, HSL 2005). Työilman ohjearvo (WEL, Workplace Exposure Limit) on $0,025 \text{ mg}/\text{m}^3$ (= $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (HSE 2005b).

Huomattavaa on, että verrattaessa suomalaista veren elohopean ohjearvoa ulkomaisiin arvoihin suomalainen tulos on veren epäorgaanisen elohopean pitoisuus, kun ulkomaiset ohjearvot ovat veren kokonaiselohopealle.

Muut biologiset indikaattorit

Hiusten elohopeapitoisuuden on raportoitu olevan yhteydessä työ- ja ravintoperäiseen elohopean saantiin. Kuitenkin ilmasta, shampoista, väriaineista, kemikaaleista jne. hiuksiin joutunutta elohopeaa ei voida erottaa verenkierron mukana kertyneestä elohopeasta, joten ko. indikaattoreita ei voi käyttää työperäisen altistumisen indikaattoreina.

Viitteet

ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists (2008). TLVs and BEIs for Chemical Substances and Physical Agents, ACGIH, Cincinnati, OH.

Aitio A, Hakala E, Kiilunen M, Laitinen J, Mikkola J, Valkonen S (toim) (2007). Biologinen monitorointi. Vuositilasto 2006. Työympäristötutkimuksen raporttisarja 25. Työterveyslaitos, Helsinki

Aitio A, Luotamo M, Kiilunen M (toim) (1995). Kemikaalialtistumisen biomonitorointi. Helsinki, Työterveyslaitos. 339 s.

Ashe W, Largent E, Dutra F, Hubbard D, Blackstone M (1953). Behaviour of mercury in the animal organism following inhalation. Arch Ind Hyg Occup Med, 17: 19-43.

Brune D, Nordberg G, Vesterberg O, Gerhardsson L, Wester P (1991). A review of normal concentrations of mercury in human blood. Sci Total Environ 10:235–82.

CEC (1993). Commission of the European Communities (CEC). In: CEC Criteria Document for Occupational Exposure Limit Values. Inorganic Mercury. Roi R, Sabbioni E, eds. Luxembourg: Commission of the European Communities, 81 p.

CICAD (2003). Concise International Chemical Assessment Document 50. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: Human health aspects. Geneva, World Health Organization, 61 p. (<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad50.htm> 26.8.2008)

Cross H, Smillie M, Chipman J, Fletcher A, Levy L, Spurgeon A, Fairhurst S, Howe A, Mason H, Northage C, Wright A (1995). Mercury and its inorganic divalent compounds. Criteria document for an occupational exposure limit. Sudbury, HSE Books.

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (2007). List of MAK and BAT values 2007. Commission for the investigation of health hazards of chemical compounds in the work area. Report No. 43. Weinheim, Wiley-VCH.

Elintarvikevirasto (2002). Riskiraportti - Elintarvikkeiden ja talousveden kemialliset vaarat. Valvontaopas 2/2002. Helsinki, Elintarvikevirasto. 68 s.

HBC, Human Biomonitoring Commission (1999). Stoffmonographie Quecksilber - Referenz- und Human-Biomonitoring-Werte. Bundesgesundhbl 42(6):522-532.

HSE, Health and Safety Executive (2005a). Workplace Exposure Limits, Table 2: Biological Monitoring Guidance Values. EH40/2005. London, HSE. (<http://www.hse.gov.uk/coshh/table2.pdf> 26.8.2008)

HSE, Health and Safety Executive (2005b). Workplace Exposure Limits, Table 1: List of approved workplace exposure limits (as consolidated with amendments October 2007). EH40/2005. London, HSE. (<http://www.hse.gov.uk/coshh/table1.pdf> 26.8.2008)

HSL, Health and Safety Laboratory (2005). Biological Monitoring Methods, October 2005. (http://www.hsl.gov.uk/capabilities/bm_guidance/mercury.pdf 26.8.2008)

IPCS (1991). International Programme on Chemical Safety (IPCS). Environmental Health Criteria 118. Inorganic Mercury. Geneva, World Health Organization. 168 p. (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc118.htm> 27.8.2008)

Piikivi L, Ruokonen A (1989). Renal function and long-term low mercury vapour exposure. Arch Environ Health 44:146–9.



Työterveyslaitos

SCOEL (2007). Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for elemental mercury and inorganic divalent mercury compounds. SCOEL/SUM/84, May 2007, After Consultation. (http://www.europa.nl/employment_social/health_safety/docs/sum_084.pdf 15.9.2008)

Roels H, Abdeladim S, Ceulemans E, Lauwerys R (1987). Relationships between the concentrations of mercury in air and in blood or urine in workers exposed to mercury vapour. *Ann Occup Hyg*, 31:135–45.

Skerfving S (1984). Mercury. In: Aitio A, Riihimäki V, Vainio H (eds). *Biological monitoring and surveillance of workers exposed to chemicals*. Washington: Hemisphere Publishing Corporation. pp29–39.

Starck J, Kalliokoski P, Kangas J ym. (toim) (2008). *Työhygienä*. Helsinki, Työterveyslaitos. 619 s.

STM (2007). HTP-arvot 2007. Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet. Julkaisuja 2007:4. Helsinki, Sosiaali- ja terveysministeriö.

Svendsen O, Christensen HB, Rygaard J, Juni P (1989). Comparative study on the toxicity of acetaminophen and mercuric chloride in normal and athymic mice and rats. *Arch Toxicol Suppl*, 13:191-196.

Sällsten G, Barregård L, Schütz A (1993). Decrease in mercury concentration in blood after long term exposure: a kinetic study of chloralkali workers. *Br J Ind Med*.50(9):814–821.

Sällsten G, Barregård L, Schütz A (1994). Clearance half life of mercury in urine after the cessation of long term occupational exposure: influence of a chelating agent (DMPS) on excretion of mercury in urine. *Occup Environ Med*, 51:337-342.

TPSR (2002). *Työperäisten sairauksien rekisteri 1996 - 2002. Vuosittainen tilasto. Ammattitaudit*. Helsinki, Työterveyslaitos.

TTL (1996). *Biomonitorointiuutiset, Kesäkuu 1996*. Helsinki, Työterveyslaitos.

Tsuji J, Williams P, Edwards M, Allamneni K, Kelsh M, Paustenbach D, Sheehan P (2003). Evaluation of mercury in urine as an indicator of exposure to low levels of mercury vapor. *Environ Health Perspect* 111(4):623-630.

TTL (2006). *Terveystarkastukset työterveyshuollossa. 2. painos*. Helsinki, Työterveyslaitos, sosiaali- ja terveysministeriö. 524 s.

TTL (2007). *Kemikaalialtistumisen biomonitorointi. Näytteenotto-ohje 2007 - 2008*. Helsinki, Työterveyslaitos. 127 s. (<http://www.ttl.fi/biomonitorointi> 28.8.2008))

Vainio H, Liesivuori J, Lehtola M, ym. (toim) (2005). *Kemikaalit ja työ. Selvitys työympäristön kemikaaliriskeistä*. Helsinki, Työterveyslaitos. 318 s.

(http://www.ttl.fi/fi/kemikaaliturvallisuus/ainekohtaista_kemikaalitietoa/kemikaalit_ja_ty%C3%B6/Sivut/default.aspx)

WHO (1980). World Health Organization. Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals. Report of a WHO Study Group. Geneva, World Health Organization. 116p. (WHO Technical Report Series, No 647).

YM (2005). Ympäristöministeriön perusmuistio YM2005-00091, 15.4.2005, asiassa Komission tiedonanto elohopeaa koskevasta yhteisön strategiasta. EUTORI/Eurodoc nro: EU/2005/0655).