

# JERNKONTORETS FORSKNING

---

**D 814**  
**(M 10)**

## **Molybden** **– En sammanställning ur allmän teknisk synpunkt och ur miljösynpunkt**

Jan Wallén, Jan Wallén AB

Keywords: molybden, deponier, slagg, legeringsämnen

### **SAMMANFATTNING**

---

Genom EU-direktivet för avfall vid deponier, vilket kommer att tillämpas i Sverige från ingången av år 2005, har gränser för maximalt tillåten utlakning för ett stort antal beståndsdelar föreskrivits för olika typer av avfall. För molybden är halterna överraskande lågt satta. Denna rapport redovisar en sammanställning beträffande molybden ur dels allmän teknisk synpunkt och dels ur miljösynpunkt, där molybdenets kemi, dess förekomst i olika sammanhang och dess verkan i olika biologiska system belyses. Sammanställningen är baserad på tillgängliga litteraturuppgifter och ger en övergripande beskrivning.

---

## Bakgrund och utförd granskning:

Genom EU-direktivet för avfall vid deponier, vilket kommer att tillämpas i Sverige från ingången av år 2005, har gränser för maximalt tillåten utlakning för ett stort antal beståndsdelar föreskrivits för olika typer av avfall. För molybden är halterna överraskande lågt satta. Jernkontoret, Kommittén för avfall och restprodukter, har av undertecknad begärt en sammanställning beträffande molybden ur dels allmän teknisk synpunkt och dels ur miljösynpunkt, där molybdenets kemi, dess förekomst i olika sammanhang och dess verkan i olika biologiska system belyses. Sammanställningen skall vara baserad på tillgängliga litteraturuppgifter och ge en övergripande beskrivning.

Arbetet har utförts under augusti månad 2004. Bas har varit:

- Uppgifter från den internationella branschorganisationen "International Molybdenum Association" - eller IMOA - som bl.a. via Internet har en databas beträffande molybden av mycket god klass med uppdateringar efter hand.
- Sökningar i ett flertal databaser vid biblioteket vid Högskolan i Trollhättan/Uddevalla med täckning över ett mycket stort antal facktidsskrifter
- Vissa litteraturuppgifter från andra källor
- Personliga kontakter med nyckelpersoner inom molybdenbranschen och inom IMOA.

En lista över källreferenserna bifogas på vanligt sätt.

2004-08-31  
Jan Wallén <sup>x)</sup>

## Sammanställning:

1. Molybden förekommer inom järn- och stålbranschen huvudsakligen i råvaror (teknisk molybdenoxid, ferromolybden), i olika stålsorter, i slagger, i avskilt stoft från rökgasrening, i olika betbad, i slam från vattenreningsverk och i löst form i utgående avloppsvatten. Haltområdena varierar starkt.
2. Molybden räknas till tungmetallerna i det periodiska systemet. Molybden kan föreligga i många olika valenser. Vid våra stålverk är det i första hand valenstalen 0 (metalliskt), +6 med i vissa fall +5 och möjligen +4 . Koordinationstalen ligger från 4 till 8 och ger därmed en mångskiftande stereokemi för molybden. Molybdenatomen bildar föreningar med många oorganiska ligander, i vattenlösningar speciellt med atomer av syre. I vattenlösningar föreligger molybdenet som oxo-föreningar som lätt dimeriseras eller polymeriseras allt efter pH-värde och också molybdenhalt i vattenlösningen. Hydratiserade katjoner i egentlig form finns enbart i valenstalen +2 och +3, och då under

---

x) Fristående konsult (tel: 0250-730 10). Har arbetat med industriell utveckling och tillverkning av molybdenprodukter i Trollhättan under tiden 1960 - 1993 vid Ferrolegeringar Trollhätteverken AB (Metallurggruppen), senare namn Metals & Powders Trollhättan AB (Sandvikkoncernen), därefter Climax Molybdenum AB (Climaxgruppen). Har sedan början 1970-talet haft övergripande ansvar för bl.a. miljöfrågor. Har aktivt deltagit i miljövårdsarbetet inom International Molybdenum Association.

extrema förhållanden. I övrigt förekommer molybdenet i olika mer eller mindre stora jonkomplex. För de aktuella vattenlösningarna kan den förenklade bilden av molybdenkemin i Bilaga 1 ge en uppfattning om molybdenets speciella egenskaper jämfört med andra metaller (1, 2). Vid övergången från alkalisk lösning, där anjonen  $\text{MoO}_4^{2-}$  dominerar ned till pH ca. 7, går man vid surgöring över till olika polymolybdatkomplex med allt mindre negativ laddning. Vid pH ca. 0,9 utfälls molybdensyra, ett hydratiserat polymolybdat. En sulfidfällning av  $\text{Mo}^{6+}$  som katjon till  $\text{MoS}_3$  kan ske först i extremt sur vattenlösning. Kinetiken vid övergångar mellan olika molybdenkomplex för Mo-valensen +6 är i normala utspädda vattenlösningar ofta snabb.

Molybden i vattenlösning har ur kemisk synpunkt ganska lite gemensamt med metaller som kadmium, bly och kvicksilver. Snarare ser man likheter med sulfat- eller fosfatjoner. För levande organismer sker upptagning, intern transport och bortförsl av molybden som molybdatjoner  $\text{MoO}_4^{2-}$ , alltså i anjonform (2, i sammanfattning).

3. I slaggsystemen föreligger molybden dels i oxiderad och dels i metallisk form. Reduktion av oxidisk molybden i slaggen till metall sker lätt med kol, kisel eller aluminium. I utgående slagg kan finnas kvarvarande oxidisk molybden, möjligen rester av ferromolybden och till stor del pärlor eller metallskållor av legerat stål. Vid luftexponering av molybden i metallisk form, t.ex. i ferromolybden, sker en oxidation på ytan genom luftsytret till Mo-valensen +6. I stållegeringar ger andra legeringsmetaller (Cr i första hand) ett skyddande oxidskikt för metallytan, vilket förtrögar angreppet och bildningen av utlöst molybden vid t.ex. kontakt med vattenlösningar. Ur miljösynpunkt sker överföringen av molybdenet till omgivningen i första hand via vattenlösningar från t.ex. deponier. Avgången från de olika hanteringsstegen via luft till omgivningen är med dagens stoftåtervinningsteknik helt försumbar. Möjligheterna att kemiskt fälla ut molybden ur en vattenlösning är begränsade. De svårlösliga föreningar som över huvud taget kan nämnas är blymolybdat,  $\text{PbMoO}_4$  eller möjligen baryummolybdat,  $\text{BaMoO}_4$ , båda omöjliga ur miljösynpunkt. Utfällningstekniken kommenteras vidare under punkten 16 nedan.
4. Molybden bildar svaga och lätt ombildningsbara komplex med fysiologiskt viktiga föreningar, speciellt sådana med hydroxi-, karboxyl-, amino- och tiolgrupper. Molybden spelar en väsentlig biokemisk roll i ett antal enzymssystem i olika redoxprocesser. Ombildning sker mellan olika föreningar och olika oxidationsnivåer utan att det bildas så stabila föreningar att en blockeringseffekt uppstår vid de kemiska reaktionerna vid ämnesomsättningen. Det kan nämnas att i samband med biokemiska reaktioner för omsättningen av svavel det sexvärda molybdenet under anaeroba förhållanden kan reduceras till valensen +4. Molybdendisulfid kan med svavelväte bildas som en svårlöslig förening, vilken också kan ombildas till nya komplex (2, i sammanfattning).
5. Molybden är en livsnödvändig metall, som förekommer i minst tre kända enzymer i människokroppen. Det naturliga intaget för människan ligger vid 50 à 500 mikrogram per dag, där intaget till allra största delen sker via födan och en försumbar del (ca. 1 %) via dricksvattnet. Människokroppen håller högst Mo-halt i lever och njurar med rapporterat 1,5 à 3 mg Mo per kg torrs substans för vuxna.

Molybden är en essentiell metall också för växterna för vissa enzymer, bl.a. för kväve-upptagning och för nitratreduktion. Vid växtodling måste i vissa fall molybden tillsättas till jordarna för att få god växtbarhet. I sura jordar sker inte växternas molybdenupptagning i så hög grad som vid alkaliska förhållanden. Mo-halterna i livsmedel varierar mycket

beroende på typ och odlingsjordar. Högre Mo-halter påträffas i ärtväxter och för bladrika grönsaker medan rotfrukter, bär och frukter har lägre halter. Vanlig dricksmjolk håller normalt 25 à 50 mikrogram Mo per liter jämfört med ca. 50 gånger lägre nivå i dricksvattnet. Animalie-produkter - undantaget lever - har låga Mo-halter. Förekomst i livsmedel av för höga molybdenhalter är inte någon aktuell problemställning. Halveringstiden för ett molybdenupptag för människa eller däggdjur ligger generellt sett från några timmar till något dygn. Avsöndringen sker till största delen via urinen.

6. Normal Mo-halt i jordar ligger mellan 0,2 och 5 mg per kg. I anslutning till molybdenmineraliseringar kan molybdenhalterna i jorden bli mycket höga (över 100 mg per kg). Mo-halten i dricksvatten varierar normalt mellan 0,1 och 3 mikrogram per liter och ligger i havsvatten vid 15 à 20 mikrogram per liter. Som jämförelse ur mängdsynpunkt kan nämnas att Mo-halten i Dalälven uppströms Avesta är ca. 0,5 mikrogram per liter (SGAB 1995), vilket innebär att det i älven sker en molybdentransport av storleksordningen 3 ton Mo per år. I grundvattnet kan molybdentransporten påverkas genom sorption eller desorption i jordlagren beroende på pH och sulfat- respektive fosfatnehåll. I alkaliska jordar är molybdenrörligheten högre än för sura jordar, särskilt om dessa sura jordar är torvrika.
7. Akut toxicitet och frätande och irriterande verkan för de fyra vanligaste molybdenkemikalierna (molybdenoxid i teknisk resp. kemiskt ren form, ammoniumdimolybdat och natriummolybdat) har undersökts vid bl.a. Huntingdon Research Centre Ltd. 1990-91 med djurtester. Undersökningen visar ingen eller obetydlig påverkan av molybdenmaterialen på försöksdjuren (3). Ett sammandrag visas i [Bilaga 2](#).

Ekotoxiciteten hos motsvarande fyra molybdenmaterial i vattenlösningar har undersökts med standardiserad testmetodik avseende påverkan på regnbågslax, Daphnia, alger och bakterier (Huntingdon Research Centre Ltd. 1994). I dessa undersökningar har för bedömning av den inhiberande verkan valts dels en viss encellig alg, dels en viss bakterie. De flesta EC<sub>50</sub>-värdena låg över 100 mg molybdenprodukt per liter och återstående över 10 mg molybdenprodukt per liter, motsvarande i lägsta fallet 7 mg Mo per liter (4). Ett sammandrag redovisas också i [Bilaga 2](#). Vid jämförelse av ekotoxiciteten för de olika molybdenföreningarna bör ihågkommas att ammoniumjonen har en starkare negativ påverkan än molybdatjonen (jämför natriummolybdat) samt att den tekniska molybdenoxiden håller låga halter av vissa föroreningar, t.ex. koppar, som ger en påverkan.

8. Hygieniska gränsvärden i Sverige är enligt Arbetarskyddsstyrelsens föreskrifter AFS 2000:3 för molybden:

Molybden, lösliga föreningar (som Mo)  
Totaldamm - 5 mg/m<sup>3</sup> (Nivågränsvärde)

Molybden, metall och svårslösliga föreningar (som Mo)  
Totaldamm - 10 mg/m<sup>3</sup> (Nivågränsvärde)  
Respirabelt damm - 5 mg/m<sup>3</sup> (Nivågränsvärde)

9. Akut molybdenförgiftning hos människa är mycket osannolik till följd av den massiva dos som krävs. För såväl djur som människor tas molybdenet snabbt upp och avsöndras snabbt utan att ansamlas hos individen. Vid djurförsök med extremt höga doser av molybden uppstår viktförlust och skador på lever, njurar och ben samt sänkning av reaktionsförmågan.
10. Idisslande boskap har en dokumenterad känslighet för höga halter av molybden, vilket inte är fallet i någon högre grad för "vanliga" däggdjur som gris eller kanin. Molybdenkänsligheten är kopplad till kopparhalterna i födan i en viss relation mellan halterna av molybden och koppar. Sannolikt bildas ett molybdenkopparkomplex, vilket medför kopparbrist vid höga molybdenexponeringar. Kronisk molybdenförgiftning (molybdenos) har rapporterats för boskap som haft mycket högt molybden- och samtidigt lågt kopparintag. Sulfat och molybdat har likartad metabolism, där sulfat sänker molybdenets toxicitet. Då man bedömer molybdenets biologiska effekter måste samverkan även med andra spårelement tas i beaktande (2, i sammanfattning).
11. Beträffande bedömningen av cancerframkallande egenskaper är bilden följande:

Cancerframkallande egenskaper har rapporterats för molybden i extrema exponeringar för möss (Stoner 1976). Detta har sedan återkallats 1981 av EPA (Environmental Protection Agency) till följd av olämplig testmetodik vid Stoner-undersökningen. RTECS (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances) har inte uppmärksammat korrigeringen, vilket lett till att denna databank okritiskt angivit att molybden kan vara cancerogen (5).

I NTP (National Toxicity Program) Technical Report Series 462, US Department of Health and Services (6) och Chan et al: Lung tumor induction by inhalation exposure to molybdenum trioxide in rats and mice (7) dras slutsatsen att molybdentrioxid kan vara cancerframkallande vid inandning av mycket höga doser under mycket lång tid. Detta har varit grund till ett förslag från ACGIH (American Conference of Governmental Hygiene) om klassning av molybden i löslig form som "A2, Suspected Human Carcinogen" med molybdenvärdet 0,5 mg/m<sup>3</sup> för respirabelt damm som TLV-TWA (Threshold Limit Value – Time-Weighted Average). IMOA har anlitat fristående expertis genom J Mennear, M Russi och J Borak, samtliga professorer vid medicinska universitet inom farmakologi, medicin och epidemiologi, för bedömning av källmaterialet (8). Stark kritik från granskarna har riktats mot utvärderingen av undersökningarna, vilket år 2003 lett till ändring av ACGIH:s förslag om klassning till "A3, Confirmed Animal Carcinogen with Unknown Relevance to Humans".

Inom EU är molybdentrioxid och molybden i löslig form inte klassificerat som cancerogen ämne. Förnyad utvärdering av källmaterial pågår för närvarande inom European Chemicals Bureau (EU-organet för bl.a. klassificering och märkning av kemikalier) under medverkan av IMOA som industriföreträdare. Kritik om osaklig behandling av fakta har framförts till ECB från IMOA (9).

Droste et al: Occupational risk factors of lung cancer: a hospital based case-control study (10) beskriver en studie i Antwerpenområdet av lungcancerförekomst och olika yrkesbakgrunder. Slutsatsen dras att molybden skulle vara cancerogen (men inte asbest!). Använd statistisk metodik är icke relevant enligt Mennear, Russi och Borak (8). P Roto, professor i yrkesmedicin vid Åbo Universitet (11) tar också avstånd från slutsatserna av Droste et al.

En sakligt korrekt och mycket omfattande epidemiologisk hälsostudie har publicerats av M Huvinen et al: Respiratory health effects of long-term exposure to different chromium species in stainless steel production (12). Förhållandena vid Outokumpu Stainless Steel i Finland beskrivs ingående, även för molybden. Detta är en studie över exponering under lång tid av anställda under i genomsnitt 23 år vid tillverkning av höglegerat stål. Slutsatsen är att ingen påverkan kan ses av molybden eller av krom eller av nickel.

ACGIH:s länkar på Internet till Physical and Theoretical Chemistry Laboratory vid Oxford University ger en lista över aktuella kända och misstänkta cancerogena ämnen. Molybden eller molybdenföreningar är inte upptagna i listan (senast uppdaterad 9 augusti 2004).

12. Beträffande bedömningen av mutagena egenskaper (mutagen = skadlig faktor som ger förändringar för DNA) är bilden följande:

Titenko-Holland et al: Studies on the genotoxicity of molybdenum salts in human cells in vitro and in mice in vivo (13) har givit underlag som åberopas av ACGIH för deras förslag om molybdenklassificering. Mennear, Russi och Borak (8) pekar på en rad felaktigheter vid bedömningen av resultaten och underkänner underlaget för molybdenklassificeringen.

Kerckaert et al: Use of the Syrian hamster embryo cell transformation assay for determining the carcinogenic potential of heavy metal compounds (14) påvisar en viss effekt vid exponering, vilken dock hade orsakats av kraftigt sänkta pH-värden vid upplösningen av molybdenoxiden i de biologiska cellerna.

IMOA har uppdragit åt Central Toxicity Laboratory (England) att göra liknande undersökningar men under korrekta pH-betingelser och i överensstämmelse med accepterat testningsförfarande. Ingen genotoxisk effekt kunde ses (15).

13. Beträffande teratogena egenskaper (teratogen = skadlig faktor som stör embryonal- och fosterutvecklingen och framkallar missbildningar) har inga litteraturreferenser påträffats varken i IMOA-underlagen eller i de övriga databankerna. Likafullt innefattar listan över kända och misstänkta teratogena ämnen från ACGIH / Physical and Theoretical Chemistry Laboratory (som är ca. 4 gånger större än motsvarande för kända och misstänkta cancerogena ämnen) även molybden. Även här är senaste uppdatering 9 augusti 2004.

14. Vederhäftiga publicerade epidemiologiska undersökningar i samband med molybdenhanteringen finns enbart vad gäller verksamheten vid Outokumpu Stainless i Finland (Huvinen, 11) som nämnts under punkt 10 ovan. En mindre men liknande undersökning gjordes vid Ferrolegeringar Trollhätteverken AB år 1978 av A Schmidt, företagsläkare (16). Även om huvudintresset ur arbetsmiljösynpunkt var riktat mot krom följdes också molybdenexponerade personer mycket noga. Ingen som helst avvikande sjukdomsbild kunde ses. Molybdenhanteringen drevs från slutet av 1940-talet till 1993 då verksamheten blev nedlagd.

Anmärkningsvärt är en tidigare i år (2004) publicerad rapport från Ott et al (17), där man påvisar en förhöjd lungpåverkan för anställda vid en metallhantering i Wien, där molybdentrioxid förekommit i arbetsluften. Det förefaller som det är ett dentaltekniskt företag. Misstanke om påverkan från molybdenoxid föreligger enligt artikeln. Uppföljning

kommer att ske via IMO. Det kan återigen vara en annan mindre synlig faktor som ligger bakom den befarade påverkan.

15. Allergiframkallande egenskaper finns inte rapporterade för molybden mer än att det mycket sällsynt kan finnas en överkänslighet för vissa personer vid dental och kirurgisk användning av molybdenlegeringar för insättning i mänskliga vävnader.
16. Deponering av avfall från olika verksamheter i Sverige regleras från ingången av år 2005 av EU:s avfallsdirektiv. Detta bygger på en klassificering av avfallet i flera kategorier, som innefattar inert, icke-farligt och farligt avfall. Laktionsprover enligt viss metodik skall göras för aktuellt material och analys av laklösningen utförs för ett stort antal utlösta komponenter. Bedömningen ur molybdensynpunkt är för lakningsförhållandet 10 liter per kg torrt avfall följande:
  - ☒ Inert avfall – max 0,5 mg Mo / kg torrs substans
  - ☒ Icke-farligt avfall – max 10 mg Mo / kg torrs substans
  - ☒ Farligt avfall – max 30 mg Mo / kg torrs substans.

Sett ur tekniskt och kemiskt perspektiv är detta till följd av molybdenets speciella kemi utomordentligt låga gränsvärden.

De flesta avfallsmaterialen från tillverkningen av molybdenlegerade stål kan befaras hålla höga molybdenhalter. Slaggerna är normalt icke glasformiga (inte sura) och om dessa innehåller oxidisk molybden kan en hög molybdenutlakning för avfallet befaras vid klassificeringstesten. För metallpärlor – höglegerat stål eller ferromolybden – i slaggen blir påverkan på laklösningen vid testen mindre. Ett hydroxidslam från en vattenrening med kalkhydrat som fällningsmedel kommer sannolikt att ge en hög molybdenutlakning. Risk finns att man i vissa fall kommer över maximala klassificeringsgränsen för molybden för farligt avfall. Kartläggningsarbeten över olika avfallstyper är angelägna att få utförda.

17. I samband med utlösning av molybden till vattenlösning i anslutning till något avfallsmaterial – slagg, hydroxidslam eller liknande – kommer utlöst molybden att föreligga som molybdat i vattenlösningen.

Möjligheterna till en direkt utfällning ur vattenlösningen är begränsade:

- ☒ Kalciummolybdat går knappast. Den är inte tillräckligt svårlöslig. Den har sitt löslighetsminimum runt pH 3 (molybdenhalt ca. 80 mg/lit). Lösligheten är avsevärt högre vid på både sura och alkaliska sidan om pH-intervallet (18).
- ☒ Blymolybdat,  $PbMoO_4$ , kan vara teoretiskt tänkbart med en löslighetsprodukt som är några tiopotenser lägre än för  $PbSO_4$ . Bly är en icke önskad komponent för vattenlösningarna (miljöskäl), så möjligheten bortfaller.
- ☒ Bariummolybdat,  $BaMoO_4$ , är relativt svårlöslig, men har högre löslighet än  $PbMoO_4$ . Denna väg kan knappast ses som praktiskt möjlig.
- ☒ Vissa ferrimolybdhydrater och aluminiummolybdhydrater är svårlösliga. De kan indirekt komma i fråga (se nedan).
- ☒ Ett flertal analytiskt använda svårlösliga föreningar finns – ammoniumfosformolybdat,  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  och molybdensulfid,  $MoS_3$ , och möjligen molybdensyra,  $MoO_3 \cdot xH_2O$ . Inget av dessa är alls tänkbart för avlopps- eller laklösningar.

Möjlighet till en bättre molybdenavskiljning finns om man använder en modifierad fällningsprocess, i första hand med trevärt järn och fällning vid pH ca. 4 i ett mycket snävt

pH-intervall (18). Avskilt molybden torde föreligga som ett ferrimolybdat, men samfällt med järnhydroxid. Lösligheten för molybden är vid optimal fällning av storleksordningen 1 mg/lit (vida gränser). Lösligheten stiger snabbt med ökande pH. Fällning med aluminiumlösning torde vara en alternativ väg till fällningen med trevärt järn. Observera att i båda fallen måste avskiljning av molybdenfällningen ske vid lågt pH, tagas till vara och sedan återföras på lämpligt ställe i processkedjan. Allt utgående vatten i samband med deponier av slagger eller hydroxidslam håller förhöjt pH genom närvaron av kalk.

Sorptionsprocesser med olika material för uppfångning av molybdenet är tänkbara:

- ☒ En lämpligt vald fast jonbytare bör vara möjlig. Val av jonbytarmassa, elueringslösning o.s.v. bör väljas efter diskussion med lämplig leverantör (t.ex. Rohm and Haas Nordiska AB) och efter försök.
- ☒ Torv är i princip möjligt att använda som sorptionsmedel, men torde vara besvärligt att hantera vidare efter molybdenupptagningen.
- ☒ I samband med behandling av avloppsvatten från gruvor har flera intressanta undersökningsarbeten publicerats. Bostick och Scott (19) har funnit att molybdat sorberas på pyrit. Moret och Rubio (20) har undersökt upptagningen av molybdat och sulfat på kitin-baserat räkskal. Lang, Pohlmeier och Kaupenjohann (21) har undersökt molybdenupptagningen på syntetisk götit (järnoxid). Zhang och Reardon (22) har funnit god molybdensorption på mineralen hydrocalumit och ettringit.

Den mest intressanta referensen i litteratursökningen i samband med rening av dräneringsvatten från avfallstippar hänför sig till molybdenavskiljningen vid den nedlagda koppar-molybdengruvan Brenda Mines i British Columbia i Canada (23). Man har stora flöden med lakvattnen från tipparna med Mo-halter runt 3 mg/lit. Efter en tvåstegs järnfällning vid svagt surt pH och avskiljning av utfällningen i sandfilter uppger man sig kunna nå molybdenhalten 0,25 mg/lit. Jämför ferrimolybdatfällningen ovan.

18. Generaliseringar kan inte göras meningsfullt. Varje deponisystem måste bedömas efter sina förutsättningar. Ovanstående synpunkter beträffande begränsning av molybdenutlösningen är givna som grundläggande idéer och principer. Utformning efter de verkliga förhållandena kommer att kräva omfattande undersökningsarbete såväl för fastställande av förutsättningarna som för att få ett praktiskt användbart processsystem.



## KÄLLFÖRTECKNING:

Ett flertal källreferenser föreligger. Av dessa nämns speciellt följande:

- 1 Ullmann: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. A 16, p. 675f (1990)
- 2 International Molybdenum Association (IMO): Database of Molybdenum in the Environment med sammanställningar och förteckningar av litteraturreferenser av Philip C. H. Mitchell, University of Reading. Uppdateringar sker med jämna mellanrum. Databasen kan nås på Internetadressen <http://www.imoa.info> .
- 3 Huntingdon Research Centre Ltd., 1990-91: En serie delrapporter beträffande molybdenoxid av teknisk kvalitet resp. kemiskt ren molybdenoxid, ammoniumdimolybdat och natriummolybdat -
  - a - Irritant Effects on Rabbit Skin of Technical Molybdic Oxide
  - b - Acute Oral Toxicity to Rats
  - c - Acute Dermal Toxicity to Rats
  - d - Irritant Effects on the Rabbit Eye
  - e - Acute Inhalation Toxicity Study in Rats, 4 - hour Exposure
- 4 Huntingdon Research Centre Ltd., 1994: The Ecotoxicology of Molybdenum Oxide (Pure), Molybdenum Oxide (Technical), Sodium Molybdate Dihydrate, Ammonium Dimolybdate.
- 5 Korrespondens mellan J Wallén och G V Riper, Climax, USA, om Mo-uppgift i RTECS baserad på arbete av Stoner (1992).
- 6 NTP (National Toxicity Program) Technical Report Series 462, US Department of Health and Services: Toxicology and Carcinogenesis Study of Molybdenum Trioxide (CAS No. 1313-27-5) in F344/N Rats and B6C3F<sub>1</sub> Mice, NIH Publication No. 97-3378 (1997).
- 7 P C Chan, R A Herbert, J H Roycroft, J K Haseman, S L Grumbein, R A Miller, and B J Chou: Lung Tumor Induction by Inhalation Exposure to Molybdenum Trioxide in Rats and Mice, Toxicological Sciences 45: 58-65 (1998).
- 8 J Mennear (Professor of Pharmacology /Emeritus/, Campbell University), M Russi (Associate Professor of Medicine and Epidemiology, Yale University) and J Borak (Associate Clinical Professor of Medicine and Epidemiology, Yale University): Comments on Draft ACGIH TLV for Molybdenum and Compounds (2001).
- 9 Brev av 10 juni 2004 från IMO till European Chemicals Bureau, registreringsnummer hos ECB 2902a6\_IND\_molybdenum\_trioxide.doc
- 10 J H J Droste, J J Weyler, J P Van Meerbeeck, P A Vermeire, and M P Van Sprundel: Occupational risk factors of lung cancer: a hospital based case-control study, Occupational and Environmental Medicine 56 (5): 322-327 (1999).

- 11 P Roto (Associate Professor of Occupational Medicine, Tampere University): Carcinogenicity of Molybdenum and Molybdenum Compounds in the light of recent studies (2001).
- 12 M Huvinen, J Uitti, P Oksa, P Palmroos and P Laippala: Respiratory health effects of long-term exposure to different chromium species in stainless steel production, *Occupational Medicine*, 52 (4): 203-212 (2002).
- 13 N Titenko-Holland, J Shao, L Zhang, L Xi, H Ngo, and N Shang: Studies on the genotoxicity of molybdenum salts in human cells in vitro and in mice in vivo, *Environmental and Molecular Mutagenesis* 32 (3): 251-9 (1998).
- 14 G A Kerckaert, R A Leboeuf, and R J Isfort: Use of the Syrian hamster embryo cell transformation assay for determining the carcinogenic potential of heavy metal compounds, *Fundamental and Applied Toxicology*, 34 (1): 67-72 (1996).
- 15 IMOA i sammandrag från rapport av Central Toxicity Laboratory, England (2004).
- 16 A Schmidt, G Axelsson och R Rylander: Dödsorsaker och tumörincidens hos arbetare i en ferrokromindustri, *Institutionen för hygien vid Göteborgs universitet*, 3/78 (1978).
- 17 H C Ott, C Prior, M Herold, M Riha, G Laufer and G Ott: Respiratory symptoms and bronchoalveolar lavage abnormalities in molybdenum exposed workers, *Wiener Klinische Wochenschrift*, 116: 25-30 Suppl.1 (2004).
- 18 L Hartinger: *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2:a upplagan, 1995.
- 19 B C Bostick, S Fendorf and G R Helz: Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), *Environmental Science & Technology*, 37: 285-291 (2003).
- 20 A Moret and J Rubio: Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells, *Minerals Engineering* 16 (8): 715-722 (2003).
- 21 F Lang, A Pohlmeier and M Kaupenjohann: Mechanism of molybdenum sorption to iron oxides using pressure-jump relaxation, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science – Zeitschrift für Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, 163: 571-575 (2000).
- 22 M Zhang and E Reardon: Removal of B, Cr, Mo, and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite, *Environmental Science & Technology*, 37 (13): 2947-2952 (2003).
- 23 B C Aube and J Stroiazzo (Noranda Inc.): Molybdenum treatment at Brenda Mines, 5<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 2000), Vols I and II, 1113-1119 (2000).

ANVÄNDA DATABASER VID HÖGSKOLAN I TROLLHÄTTAN/UDDEVALLA FÖR ABSTRACTS (OCH I MÅNGA FALL ARTIKLAR ON-LINE) HAR VARIT:

1. Compendex
2. Ingenta
3. Kluwer on line
4. PubMed (som täcker Medline)
5. Science Citation Index (Web of Science)
6. ScienceDirect

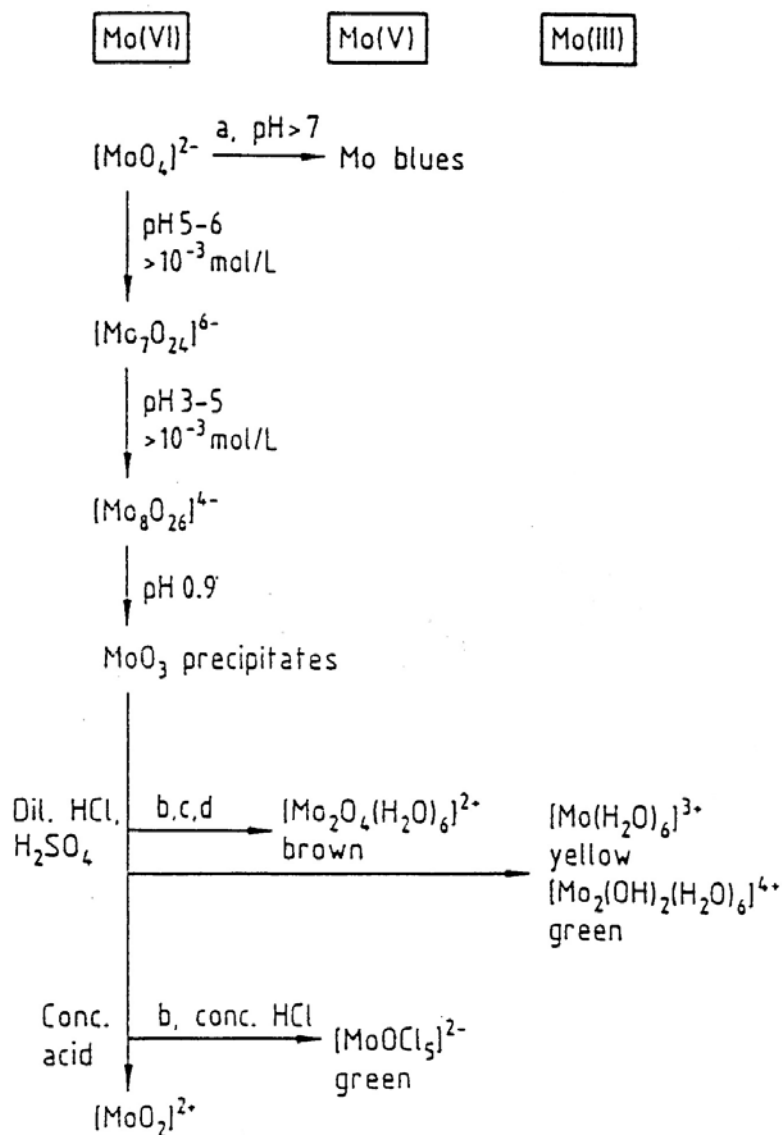
Man har tyvärr inte Sci Finder, som finns på CTH:s bibliotek i Göteborg. Författaren har gjort bedömningen att ovanstående databaser ger tillräcklig täckning för denna sökning.

Sökord har varit kombinationer mellan "molybdenum" och ett eller ett par av orden: health, environment, safety, humans, animals, cattle, ruminants, cancer, carcinogenic, tumors, mutagen, reproduction, teratogenic, allergy, waste.

Listor över träffar har sedan lett till ett urval av abstracts, som i sin tur har lett till ett urval av källartiklar.

Många referenser har kommit från två eller flera av databaserna.

Förenklat schema över molybdenkemin i vattenlösning.  
(Källa: Referens 1)



**Figure 12.** Aqueous chemistry of molybdenum showing species [7.2], reducing agents, and conditions  
 Reducing agents: a) Sodium dithionite,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; b) Hydrazinium hydrate,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; c) Tin(II) chloride; d) Liquid mercury

# IMOA'S HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENT COMMITTEE

## TOXICITY AND ECOTOXICITY OF MOLYBDENUM COMPOUNDS

Sponsored by IMOA and conducted in accordance with internationally accepted protocols and Good Laboratory Practice, toxicity tests showed molybdenum oxide, ammonium dimolybdate and sodium molybdate to be non-toxic (based on EU criteria of a "harmful" substance) following acute oral, inhalation and dermal exposures. These materials were also found to be non-irritating to the skin and eyes and non-sensitising. Similar ecotoxicity tests showed pure molybdenum oxide, ammonium dimolybdate and sodium molybdate to be non-toxic to fish and daphnids following acute exposure. Algal growth was inhibited only by ammonium dimolybdate, probably due to the ammonia component rather than the molybdate ion.

## BACKGROUND

The Committee has met for the last six years with the aims of:

- providing a full service to Association members and their customers;
  - gathering existing rules and regulations from various countries to ascertain differences;
  - staying abreast of proposed regulations affecting the molybdenum industry;
  - acting positively by presenting proposals and data to regulatory authorities.
- When the Committee was formed, there was little available data about molybdenum. What was available was often very old and the studies had not been performed according to modern accepted protocols. In some cases, original data had been misinterpreted in data bases. Not only could IMOA relieve companies from the expensive and time-consuming burden of conducting tests individually but the Association would also be more effective as an independent body in conducting tests and disseminating data. The Committee decided to:
- develop toxicity and ecotoxicity data using internationally recognised procedures (OECD, EU, EPA);
  - disseminate data to help members to complete Material Safety Data Sheets;
  - disseminate data to regulatory authorities to encourage accurate classifications;

The compounds selected for testing were those of principal commercial importance.

- Technical Grade Molybdenum Oxide (Roasted Molybdenite Concentrate)
- Pure Molybdenum Oxide
- Ammonium Dimolybdate
- Sodium Molybdate

and the tests chosen by the Committee represented the Base Set of data recommended by the EU and OECD for the initial evaluation of new and existing chemicals.

The results are summarised on the next page and copies of all the original laboratory reports are available from IMOA on request.

## TOXICITY TESTS

	Acute Oral LD50, rats	Acute Inhalation LC50, rats	Acute Dermal LD50, rats	Skin Irritation (rabbits)	Eye Irritation (rabbits)	Skin Sensitization
Molybdenum Trioxide (Pure) MoO <sub>3</sub>	3260 mg/kg	> 5.84 mg/l	> 2000 mg/kg	no irritation	mild inflammation	0% positive
Molybdenum Trioxide (Tech)** MoO <sub>3</sub>	> 5000 mg/kg	> 3.93 mg/l*	> 2000 mg/kg	no irritation	mild inflammation	0% positive
Ammonium Dimolybdate (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	3883 mg/kg	> 2.08 mg/l*	> 2000 mg/kg	no irritation	mild inflammation	20% positive
Sodium Molybdate Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4233 mg/kg	> 1.93 mg/l*	> 2000 mg/kg	no irritation	mild inflammation	0% positive*
Risk phrases required if:	< 2000 mg/kg	≤ 5 mg/l	≤ 2000 mg/kg	significant irritation	significant inflammation	≥ 30%

\* In these instances, it was not possible to generate a dust cloud of 5 mg/l but, even at the highest possible concentrations generated, there were no animal deaths and there is no basis to assume that labelling of these materials is indicated. \*\*Roasted Molybdenite Concentrate

\* Results for a typical sample of commercially available sodium molybdate. Results may be affected by purity, pH and/or allul content of the sodium molybdate. \*\*Roasted Molybdenite Concentrate

Note: All acute oral and dermal results are well above the level that require a harmful classification and precautionary labelling.

## ECOTOXICITY TESTS

	Acute Fish 96hr LC50	Acute Daphnids 48hr EC50	Algal Growth 72hr IC50	Acute Bacterial Growth Inhibition EC10	Acute Bacterial Respiratory Inhibition 3hr EC50
Molybdenum Trioxide (Pure) MoO <sub>3</sub>	130 mg/l	150 mg/l	> 100 mg/l		820 mg/l
Molybdenum Trioxide (Tech)** MoO <sub>3</sub>	77 mg/l	88 mg/l*	> 100 mg/l		3000 mg/l
Ammonium Dimolybdate (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	420 mg/l	140mg/l	41 mg/l	13 mg/l	
Sodium Molybdate Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7600 mg/l	330 mg/l	100 mg/l	50 mg/l	
Risk phrases required if:	≤ 100 mg/l	≤ 100 mg/l	≤ 100 mg/l		

\* Toxicity to daphnids may vary due to the presence of impurities in technical grade oxide. \*\*Roasted Molybdenite Concentrate

\*\*Roasted Molybdenite Concentrate

Note: The aquatic toxicity of technical oxide varies with the level of impurities whose content in samples gave lower results in the daphnids studies. The toxicity of ammonium molybdate to algae was expected considering the known toxicity of ammonia, which is commonly used as a bactericide and disinfectant.

Bilaga 2