

## Molybdæn og molybdænbindinger (CAS nr. 7439-98-7)

Strukturformel:

**Mo**

*Vandkvalitetskriterie, ferskvand: 67 µg/l*

*Vandkvalitetskriterie, saltvand: 6,7 µg/l tilføjet*

*Korttidsvandkvalitetskriterie: 587 µg/l*

### English Summary

The lowest reliable chronic toxicity value for molybdenum is a NOEC of 670 µg/l for *Daphnia magna* (Kimball, 1978<sup>1</sup>). A lower NOEC of 30 µg/l was recorded by Birge *et al.*, 1979<sup>2</sup>, but this study was considered unreliable and was therefore disregarded. (See e.g. comments on studies by Birge *et al.* and Black *et al.* in EU risk assessment report for aniline).

Lowest reliable acute data was an EC<sub>50</sub> of 28,900 µg/l for the endpoint immobilisation for the tubificid worm *Tubifex tubifex*. A lower value of 4,500 µg/l for the marine microalgae *Gymnodinium splendens* was used only as supporting evidence since this experiment was conducted at low salinities.

Assessment factors were applied according to guidance in the EU TGD (2003). For freshwater an assessment factor of 10 was applied, since the base set was complete and chronic data was available from 9 species and 3 higher taxonomic groups. For saltwater an assessment factor of 100 was applied due to lack of data from other marine species than algae. Hence PNEC was determined as 67 µg/l for freshwater and 6.7 µg/l for saltwater.

For derivation of the maximum acceptable concentration (MAC) an assessment factor of 50 was applied to the EC<sub>50</sub> of 28,900 µg/l since there are L(E)C<sub>50</sub> values from 14 species and 6

---

<sup>1</sup> From WQS Nevada, 2008

<sup>2</sup> From Eisler, 1989

higher taxonomic groups, but still an indication, that the  $EC_{50}$  could be lower. This gives a MAC of  $587 \mu\text{g/l}$ .

Secondary poisoning should be considered since molybdenum is not easily degradable and potentially bioaccumulative. However, no reliable NOEC is available for birds and mammals and secondary poisoning has therefore not been considered. Further Mo is an essential metal, and it is likely to be regulated by the organisms.

$$\begin{aligned} WQS_{\text{freshwater}} &= 67 \mu\text{g/l} \\ WQS_{\text{saltwater}} &= 6.7 \mu\text{g/l added} \\ MAC &= 587 \mu\text{g/l} \end{aligned}$$

### **Brug af stoffet:**

De vigtigste anvendelser af molybdæn er i plast, specialstål, flammehæmmere, pigmenter og kosttilskud. Denne brede anvendelse giver mulighed for at finde molybdæn i både spildevand, slam og lossepladsperkolat (DHI, 2008).

### **Opløselighed i vand:**

Elementært molybdæn er uopløseligt i vand, men oxideres nemt til lettere opløselige molybdænforbindelser.

**Giftighed overfor vandorganismer (EC<sub>50</sub>, NOEC, EC<sub>x</sub>, PNEC osv.) for molybdæn (CAS nr. 7439-98-7):**

**Ferskvandsorganismer**

Akut giftighed:

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg Mo/l	Reference
<b>Fladorme</b>							
<i>Girardia dorocephala</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	1.225.600	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<b>Ledorme</b>							
<i>Tubifex tubifex</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	96 t	Ubevægelighed	EC <sub>50</sub>	28.910	Khengarot, 1991
<b>Krebsdyr</b>							
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	48 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	1.015.000	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	2.650.000	Martin & Holdich, 1986**
<i>Daphnia magna</i>	MoO <sub>3</sub>	Nej	48 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	203.000	Kimball, 1978*
<i>Daphnia magna</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	48 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	2.847.500	Diamantino <i>et al.</i> , 2007
<i>Daphnia magna</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	48 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	1.727.800	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<i>Hyaella azteca</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Nej	7 d	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	>1000	Borgmann <i>et al.</i> , 2005*
<b>Insekter</b>							
<i>Chironomus tentans</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	48 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	7.533.000	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<b>Fisk</b>							
<i>Carassius auratus</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Nej	7 d	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	60.000	Birge, 1978**
<i>Catostomus latipinnis</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	1.940.000	Hamilton & Buhl, 1997**
<i>Oncorhynchus nerka</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Nej	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	>2.000.000	Reid, 2002
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	I.A.	Nej	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	800.000	Goettl <i>et al.</i> , 1976*
<i>Pimephales promelas</i>	MoO <sub>3</sub>	I.A.	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	70.000	Tarswell & Hendersen, 1960 (fra Davies <i>et al.</i> , 2005)

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
<i>Pimephales promelas</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	644.200	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<i>Pimephales promelas</i>	MoO <sub>3</sub>	Nej	96 t	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	478.000	Kimball, 1978*

## Kronisk giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
<b>Krebsdyr</b>							
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	7 d	Reproduktion	EC <sub>20</sub>	76.900	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<i>Daphnia magna</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	21 d	Reproduktion	NOEC	136.100	Canton <i>et al.</i> , 2007**
<i>Daphnia magna</i>	MoO <sub>3</sub>	Nej	28 d	Reproduktion	NOEC	670	Kimball, 1978*
<i>Daphnia magna</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	21 d	Reproduktion	NOEC	50.000	Diamantino <i>et al.</i> , 2000**
<b>Fisk</b>							
<i>Catostomus commersoni</i> (tidlie stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	22 d	Vækst	NOEC	>1.700	Pyle, 2000**
<i>Catostomus commersoni</i> (tidlie stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	12 d	Klækning af æg	NOEC	>1.700	Pyle, 2000**
<i>Esox lucius</i> (tidlige stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	13 d	Vækst	NOEC	>1.700	Pyle, 2000**
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (tidlige stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Nej	28 d	Mortalitet	LC <sub>50</sub>	730	Birge <i>et al.</i> , 1979*
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (tidlige stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Nej	28 d	I.A.	NOEC	30	Birge <i>et al.</i> 1979 (fra Eisler, 1989)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> (tidlige stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Ja	32 d	Mortalitet	LOEC	400.000	Davies <i>et al.</i> , 2005
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	12 m	Vækst	NOEC	17.000	McConnell, 1977**
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	I.A.	I.A.	18 m	Dødelighed	NOEC	18.500	Goettl <i>et al.</i> , 1976**
<i>Pimephales promelas</i> (tidlige stadier)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I.A.	28 d	Vækst	NOEC	143.800	Canton <i>et al.</i> , 2007**

**Saltvandsorganismer**

## Akut giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
<b>Alger</b>							
<i>Gymnodinium splendens</i>	I.A.	Nej	48 t	Populationsvækst	EC <sub>50</sub>	4500	Wilson & Freeburg, 1980*
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	I.A.	Nej	48 t	Populationsvækst	EC <sub>50</sub>	52.000	Wilson & Freeburg, 1980*

## Kronisk giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg/l	Reference
<b>Alger</b>							
<i>Gymnodinium splendens</i>	I.A.	Nej	48 t	Populationsvækst	NOEC	1000 – 30.000	Wilson & Freeburg, 1980*
<i>Glenodinium halli</i>	I.A.	Nej	48 t	Populationsvækst	NOEC	1000 – 20.000	Wilson & Freeburg, 1980*
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	I.A.	Nej	48 t	Populationsvækst	NOEC	1000 – 100.000	Wilson & Freeburg, 1980*

\*fra ECOTOX

\*\*fra WQS Nevada, 2008

I.A. = ikke anført

### **Giftighed overfor pattedyr og fugle (NOEC, NOAEL, PNEC<sub>oral</sub> (PNEC<sub>føde</sub>), hormonforstyrrende effekter osv.):**

Der er kun få undersøgelser af molybdæns giftighed over for pattedyr og der er ikke fundet brugbare kvalitetsstudier.

### **Giftighed overfor mennesker (ADI, TDI, hormonforstyrrende effekter, klassificering for kræft, reproduktionsskader og mutagenitet):**

Metallisk molybdæn er ikke klassificeret med R-sætninger, der dækker carcinogene, mutagene eller reproduktionsskadende egenskaber.

### **Afsmag i fisk, skaldyr o.l.:**

Ingen oplysninger

### **Nedbrydelighed:**

Molybdæn er et grundstof og derfor unedbrydeligt.

### **Bioakkumulering (log Kow, BCF, BMF):**

Der er fundet en del eksperimentelle data for bioakkumulering af molybdæn med den højeste BCF-værdi på 1900 (US EPA, 2006). Derfor vurderes det, at molybdæn muligvis kan have et højt potentiale for bioakkumulering.

#### **Data fra bioakkumuleringsstudier med molybdæn (DHI, 2006).**

Arter	BCF-værdier	Kilde
Mos ( <i>Hygrohypnum ochraceum</i> )	1900	Carter, L.F. og S.D. Porter, 1997 (citeret i US EPA, 2006).
Alger ( <i>Nitella flexilis</i> )	628	Eisler, 1989 (citeret i Miljøstyrelsen, 1996)
Krebsdyr ( <i>Pacifastacus leniusculus</i> )	5,7-9,8	Eisler, 1989 (citeret i Miljøstyrelsen, 1996)
Fisk ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	1143	Eisler, 1989 (citeret i Miljøstyrelsen, 1996)

### **Naturlig forekomst:**

Molybdæn findes i vandmiljøet som molybdænanionen  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Dog kan molybdæn reduceres og udfældes i iltfattige miljøer. Under sådanne forhold kan molybdæn danne tungtopløselige forbindelser med f.eks. jernmonosulfider. Molybdæn kan også adsorbere til jernoxider eller organisk stof og derved fjernes fra vandfasen (HSDB; Miljøstyrelsen 2002).

Koncentrationer	Ferskvand (µg/l)	Saltvand (µg/l)	Sediment (mg/kg)	Jord (mg/kg)	Jordskorpe (mg/kg)
Typisk baggrundskoncentration	0,03 -10	4-10	2	0,1-40	1,5

**Typiske baggrundskoncentrationer af molybdæn i miljøet (DHI, 2006; Miljøstyrelsen 2002)**

Molybdæn er et essentielt mikronæringsstof og forsøg har vist at koncentrationer lavere end 0,06 µg/l kan være begrænsende for væksten af mikroalger (Eisler, 1989).

### **Vandkvalitetskriterie, inkl. argumentation og kvalitetsvurdering af udslagsgivende undersøgelser:**

Vandkvalitetskriterierne er fastsat i overensstemmelse med Miljøstyrelsens vejledning (Miljøstyrelsen 2004).

Birge *et al.* (1979) fandt at molybdæn var giftigt ved relativt lave koncentrationer over for tidlige udviklingsstadier af regnbueørred (*Oncorhynchus mykiss*) i et 28 dages studium. Således rapporterede disse forfattere en LC<sub>50</sub> på 730 µg/l og en NOEC på 30 µg/l. Der er efterfølgende sået tvivl om pålideligheden af disse data. Davies *et al.* (2005) fulgte det samme forsøgsdesign som Birge *et al.* (1979), og fandt at dødeligheden ved den højest testede koncentration (400 mg/l), var for lav til fastsættelse af LC<sub>50</sub>. Fra dette forsøg blev LOEC fastsat til 400 mg/l. Endvidere er der en gennemgående tendens til at værdierne for en række arter er lavere i undersøgelser foretaget af Birge og Black og deres medforfattere, og i EU risikovurderingsarbejdsgruppen besluttede man sig for ikke at anvende resultater fra Birge *et al.* og Black *et al.*. Således står der bl.a. i risikovurderingen for anilin; ”The effect values found by Birge and Black for several substances are usually very low compared to effect values found by other authors. No explanation for these large discrepancies could be found. A careful examination of the entire information provided by Birge *et al.* and Black *et al.* gave no plausible reason for the inconsistency of the data. Nevertheless it was decided by the EU member states not to use these data for a derivation of a PNEC<sub>aqua</sub> if other valid fish early life stage tests are available.”. Der ses derfor bort fra data fra Birge *et al.* (1979), ved fastsættelse af kvalitetskriterium for molybdæn.

Kimball (1978) fandt en NOEC på 670 µg/l for *D. magna* ved 28 dages eksponering og måling på antallet af afkom per hun. Data kommer fra et manuskript, der ikke er tilgængeligt for kvalitetssikring. Kvaliteten af studiet er dog vurderet i baggrundsmaterialet til et nyligt fastsat kvalitetskriterium i U.S.A. (WQS Nevada, 2008), hvoraf det bl.a. fremgår, at metoden er passende og veldokumenteret. Testperioden er 28 dage, hvor der normalt testes i 21 dage, men dette vurderes ikke at have afgørende betydning for udfaldet. To andre 21 dages studier har udledt en betydeligt højere NOEC for *Daphnia magna* (Canton *et al.*, 2007 & Diamantino, 2000 - begge fra WQS Nevada, 2008). Disse studier har anvendt Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> som testsubstrat, hvor studiet af Kimball (1978) anvender MoO<sub>3</sub>. Ved en pH værdi omkring 7 vil begge forbindelser dog overvejende eksistere som molybdænonionen MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, og det forventes derfor ikke at der er afgørende forskel i giftigheden mellem de to molybdænforbindelser. Forfatterne af WQS Nevada (2008) finder ingen tydelig forskel i metodikken mellem de tre studier, der kan forklare den store forskel i udledte NOEC værdier.

På baggrund af de foreliggende oplysninger er der ikke videnskabeligt rationale i at udelade studiet fra Kimball (1979) på trods af, at to lignende studier finder betydeligt højere effekt-koncentrationer. Derfor anvendes NOEC for *Daphnia magna* på 670 µg/l til fastsættelse af PNEC.

Der er fundet data fra basissættet samt kronisk data fra 9 arter repræsenterende 3 trofiske niveauer (alger, dafnier og fisk). Derfor sættes usikkerhedsfaktoren (UF) til 10 for ferskvand, hvorved PNEC kan fastsættes til 67 µg/l jævnfør Miljøstyrelsens vejledning (Miljøstyrelsen, 2004).

For saltvand findes udelukkende kronisk og akut data for mikroalger. Derved anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 da der mangler NOEC's fra andre marine taksonomiske grupper. PNEC for saltvand fastsættes dermed til 6,7 µg/l. Da PNEC ligger tæt på den naturlige baggrundskoncentration fastsættes vandkvalitetskriteriet for saltvand som en *tilføjet* værdi.

Wilson & Freeburg (1980)<sup>3</sup> testede akut giftighed af molybdæn over for den marine mikroalge *Gymnodinium splendens* ved forskellige saliniteter og udledte EC<sub>50</sub> værdier mellem 4500 og 50.000 µg/l. Den højeste giftighed blev fundet ved lavere saltholdigheder (14 ‰). *Gymnodinium splendens* kan tolerere et vidt spænd af saltholdigheder som i litteraturen er angivet til mellem 15 og 35 ‰ (Nakamura *et al.*, 1982). Effekten på vækstraten kan derfor ikke alene tilskrives giftigheden af molybdæn i de tilfælde, hvor saltholdigheden ligger tæt på eller under tolerancetærsklen for *G. splendens*. Det vurderes derfor at de lave EC<sub>50</sub> værdier fra studiet ikke er egnede til fastsættelse af KVKK. Der ses dog ikke helt bort fra studiet, idet giftigheden ved varierende saltholdigheder er relevant for de indre danske farvande. Studiet fra Wilson & Freeburg (1980) anvendes derfor som grundlag for at vælge en højere usikkerhedsfaktor (UF) end der normalt ville anvendes datasættets størrelse taget i betragtning.

Khargarot (1991) gennemførte et 96 timers akut forsøg med ledormen *Tubifex tubifex* og udledte en EC<sub>50</sub> på 28.910 µg/l for endepunktet ubevægelighed. Forsøgsdesignet er passende godt beskrevet. Der mangler dog data for dødeligheden i kontrolgruppen, men det oplyses, at organismerne i kontrolgruppen forblev aktive under testperioden. Data fra dette forsøg betragtes derfor som egnede til fastsættelse af KVKK.

Der er L(E)C<sub>50</sub> værdier for 14 arter repræsenterende 6 højere systematiske grupper, så der ville normalt kunne anvendes en usikkerhedsfaktor på 10 til beregning af korttidskvalitetskriteriet (KVKK). Der er imidlertid indikation på, at EC<sub>50</sub> kan være lavere (Wilson & Freeburg, 1980), og derfor anvendes en faktor på 50. KVKK bliver således  $28.910 \mu\text{g/l} : 50 = 578 \mu\text{g/l}$ .

---

<sup>3</sup> Fra ECOTOX



Da stoffet er ikke let nedbrydeligt og potentielt bioakkumulerende bør fødekædeeffekter tages i betragtning. Dette er dog ikke muligt, pga. manglende NOEC og NOAEL data for fugle og pattedyr.

Endvidere er Mo et essentielt metal, og det er sandsynligt, at organismene vil være i stand til at regulere optagelse og udskillelse alt efter behov, således at der er en negativ sammenhæng mellem koncentrationen i vandet og BCF. Dette betyder, at der ved lave koncentrationer i vandet vil kunne findes høje BCF værdier på grund af aktiv optagelse.

Værdierne gælder opløst molybdæn.

Vandkvalitetskriterierne bliver således:

***VKK, ferskvand: 67 µg/l***  
***VKK, saltvand: 6,7 µg/l tilføjet***

***KVKK = 587 µg/l***

**Referencer:**

ECOTOX, U.S. Environmental Protection Agency, <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>

Davies, T., Pickard, J., Hall, K.J. (2005). Acute molybdenum toxicity to rainbow trout and other fish. *J. Environ. Eng. Sci.* 4: 481-485.

DHI (2006). Revision af og udarbejdelse af nye vandkvalitetskriterier 2006, del 3 og 4. Rapport fra DHI.

Eisler, R. (1989). Molybdenum hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep.* 85 (1.19).

EU TGD (2003). Technical guidance document on risk assessment, part II. European Chemicals Bureau.

Khangarot, B.S. (1991). Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm, *Tubifex tubifex* (Muller). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 46: 906-912.

Miljøstyrelsen (2002). Miljøprojekt Nr. 700. Grundstofferne i 2, geled – et miljøproblem nu eller fremover?

Miljøstyrelsen (2004). Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand, Vejledning fra Miljøstyrelsen Nr. 4 2004.

Nakamura, Y., Watanabe, M., Watanabe, M. 1982. The effect of various environmental factors on the growth yield of red tide algae. III. *Gymnodinium splendens*. *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.* 30: 87-93. Fra Smithsonian National Museum of Natural History: <http://botany.si.edu/references/dinoflag/Taxa/Gsanguineum.htm>

Reid, S.D. (2002). Physiological impact of acute molybdenum exposure in juvenile kokanee salmon (*Oncorhynchus nerka*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 133: 355-367.

WQS Nevada, 2008. Aquatic life water quality criteria for molybdenum. Nevada Division of Environmental Protection Bureau of Water Quality Planning. Tetra Tech Inc., Owings Mills, 61 pp. ([http://ndep.nv.gov/docs\\_08/p2008-17\\_background.pdf](http://ndep.nv.gov/docs_08/p2008-17_background.pdf)).