



UPPSALA  
UNIVERSITET

Projektrapport från utbildningen i

**EKOTOXIKOLOGI**

*Ekotoxikologiska avdelningen*

Nr 119

# Miljöriskbedömning av molybden

## Utsläpp av molybden från Sandvik AB

### - effekter på Storsjön

Anna Stjernström

1. Förord	3
2. Introduktion	4
3. Allmänt om molybden	5
4. Användningsområden	7
5. Molybden i miljön	8
5.1 Berggrund	8
5.2 Jord	8
5.3 Grundvatten	9
5.4 Sjövatten	10
5.5 Havsvatten	10
6. Molybdens upptag, elimination och bioackumulering	10
7. Molybdens biologiska effekter	11
7.1 Växter och lägre djur	11
7.2 Människor och högre djur	12
7.3 Medicinska tillämpningar	13
7.4 Toxicitet	13
8. Sandvik AB och molybden	17
8.1 Emissioner av molybden	17
8.2 Modellerings av grundvattenströmmar inom Sandviks industriområde	18
8.3 Molybdenhalter i Storsjön	18
8.4 Beräkning av PNEC	20
8.5 Riskkvantifiering	20
9. Diskussion	21
10. Slutsatser	22
11. Referenser	22

## **1. Förord**

Denna rapport är ett examensarbete inom magisterutbildningen i biologi med inriktning mot ekotoxikologi vid Uppsala universitet. Arbetet utfördes på uppdrag av AB Sandvik Materials Technology i Sandviken.

Jag vill tacka mina handledare - Jan Örberg, ekotoxikologiska avd. Uppsala universitet och Lotta Lind, SMT Sandvik AB

## 2. Introduktion

Sandvik släpper ut stora mängder molybden till Storsjön. Molybden används inom Sandvik som legeringsmetall. De förbrukade betbad från processen innehållande metaller tas omhand i ett internt reningsverk. I reningsverket behandlas vattnet genom neutralisering och kemisk fällning. Vid den kemiska fällningen avlägsnas järn, nickel, krom och förekommande legeringsmetaller effektivt men inte molybden. Till följd av den dåliga utfällningen får recipienten ta emot stora mängder molybden. Molybden tillförs inte Storsjön enbart via utsläpp från reningsverket utan även genom exempelvis lakning från deponier. Molybden tillförs Storsjön till störst del via vattenutsläpp och endast en obetydlig del via andra typer av utsläpp som till exempel stoft, därför betraktas endast utsläpp via vatten till Storsjön i denna rapport. [1]

När klassificering av kemikalier ska utföras använder man sig ofta av en PBT-bedömning. Vid en PBT-bedömning betraktas kriterierna persistens, bioackumulerbarhet och toxicitet. Vad det gäller molybden, och metaller i övrigt, kan begreppet persistens inte användas då dessa inte bryts ned eller förändras. [2]

Förekomstformen är av stor betydelse för molybdens biotillgänglighet och beror av fysikaliska och kemiska variabler. Molybden kan förekomma i vattenlösning, partikulär fas, organiska föreningar, ligand- eller komplexbunden. Om molybden är tillgängligt för upptag av organismen och hur fort det elimineras ur ett system påverkas mycket av förekomstformen. En stark bindning till partiklar ger exempelvis en kortare uppehållstid i hydrosfären jämfört med molybden i löst fas. Molybdens bioackumulerbarhet beror även bl.a. på hur lipofilt ämnet är, d.v.s. ämnets tendens att binda till fett. Föreningars förmåga att ackumuleras i organismer, via upptag från omgivningen och via föda, är större för lipofila föreningar än för hydrofila föreningar. Hydrofila föreningar tenderar att lösa sig i vatten och har därför svårt att passera biologiska membran och samlas i fettvävnad till skillnad från lipofila föreningar som lättare passerar dessa membran. [2]

Vid denna typ av arbete är det lämpligt att göra en miljöriskbedömning utifrån PEC/PNEC kvoten. Vid användandet av kvoten PEC/PNEC vid en miljöriskbedömning antas det föreligga risk för miljöpåverkan om kvoten är större än 1. Kvoten PEC/PNEC ska vara mindre än 1 för att undvika skador på fisk och andra vattenorganismer enligt EU-kommissionens direktiv 93/87 EEC

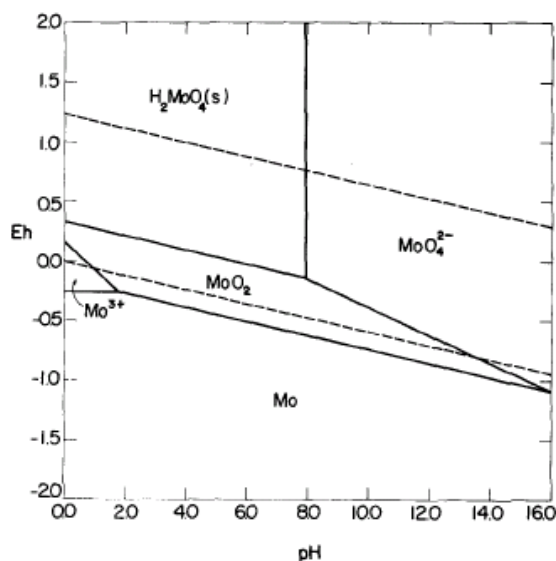
Syftet med arbetet är att utifrån tillgänglig litteratur, utsläppnivåer från Sandvik, halter i Storsjön och befintlig data rörande molybdens uppträdande i miljön och biologiska effekter göra en sammanställning och utifrån den göra en uppskattning/bedömning av molybdens möjliga ekotoxikologiska effekter på Storsjön.

### 3. Allmänt om molybden

Molybden (Mo) är ett grundämne som tillhör grupp 6 i det periodiska systemet, tillsammans med volfram och krom. Molybden är den mest biologiskt viktiga medlemmen av gruppen [3]. Molybden förekommer med oxidationstalen -II till VI, och har koordinationsstal från 4 till 8. Rent molybden är en vit eller silverfärgad metall med en atomvikt på 95,94 g/mol och tillhör tungmetallerna. Molybden har en smältpunkt på 2610°C och har därmed bland de högsta smältpunkterna av alla grundämnena. Molybdatjonen har strukturella likheter med sulfat- och fosfatjonen och för molybdens uppförande i vattenlösning ser man mer likheter med sulfat- och fosfatjoner än med metaller såsom kadmium, bly och kvicksilver [4]. Mer än 50 olika oorganiska föreningar av molybden är kända. Det viktigaste molybdenmineralet är molybdensulfid,  $\text{MoS}_2$ . I utspädda vattenlösningar dominerar molybdatjonen,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , och den vanligaste oxiden är molybdentrioxid,  $\text{MoO}_3$  [5].

Molybden finns inte fritt i naturen, och ända till slutet av 1800-talet betraktade man de molybdenföreningar man hittade i naturen som föreningar av andra ämnen såsom kol och bly. 1778 påvisade svensken C.W Scheele att molybden skilde sig från grafit och bly och isolerade metalloxygen från molybdenit (mineral från molybdensulfid),  $\text{MoS}_2$ . År 1782 isolerade P.J Hjelm ett orent extrakt av molybden genom att reducera molybdenit med kol. 1891 använde sig ett franskt företag, Schneider & Co, av molybden som ett legeringselement vid tillverkning av pansarplåt och noterade dess användbara egenskaper [6a]. I över 75 år har man insett molybdens betydelse i biologiska system [7]. Molybden är essentiellt mikronäringsämne för både växter och djur, då det ingår som kofaktor i olika enzym och spelar i naturen oftare en viktig roll som essentiellt näringsämne än som en toxisk metall. [8] Molybden är det tyngsta grundämne som har en så bred räckvidd av funktioner i levande organismer. Över ett dussin kända enzym är beroende av molybden. I biologiska system sker upptagning, intern transport och bortförsel av molybden som molybdatjonen,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . [4][3]

Molybdens vattenkemi är mycket komplex, vilket kan förklaras av ämnets många oxidationstillstånd och förekomstformer. Molybden bildar lätt organometalliska komplex i vattenmiljö. [9] Molybdens varierande stereokemi gör att molybden har möjlighet att bilda föreningar med de flesta oorganiska och organiska ligander, speciellt donatoratomer såsom syre, svavel och fluor. Vilken form som uppträder i lösning beror på molybdenkoncentrationen och pH, se fig. 1. I akvatisk miljö finner man endast molybden i oxidationstalen III till VI där molybden har en omfattande kemi och bildar ett stort antal komplex med syre, kväve och halogener. [6b] [6c] [10] De lägsta oxidationstalen, -II till I, förekommer i komplex med s.k. p-acceptorligander. Den vanligaste förekommande p-acceptorliganden är kolmonoxid, där karbonylgruppen binder till molybdenmolekylen och gör den stabil i dessa låga oxidationstillstånd. I dessa komplex stabiliseras molybden (II) genom bildning av metal-metal bindningar.



Figur 1. Eh-pH diagram som visar de dominerande formerna av molybden vid jämvikt som funktion av redoxpotential och pH för Mo-H<sub>2</sub>O systemet vid 25° C. [11]

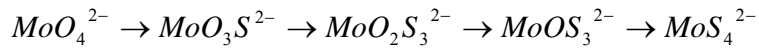
Molybden förekommer främst som molybdenoxid, MoO<sub>3</sub>, och dess föreningar såsom molybdat och dimolybdat. [8] I aerob miljö är molybden (VI) det dominanta och mest stabila oxidationstillståndet. Vid pH > 6, förekommer molybden (VI) huvudsakligen som molybdatjoner, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. [6d][12]. I sura vattenlösningar, pH 5-6, tenderar polymera förekomstformer att bildas och MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> polymeriseras till heptamolybdatjonen Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>. Vid ytterligare sänkning till pH 3-5 bildas oktamolybdatjonen Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>. Vid pH 0,9 faller MoO<sub>3</sub> ut, och i ännu surare lösningar bildas molybdenylkatjoner MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, se tab 1. I starka syror uppträder molybdenyl katjonen, MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. [13]. I vattenlösning ställer sig jämvikten mellan molybdat och polymolybdat in snabbt. Polymolybdat representerar viktiga delar av molybdens kemi. Ett stort antal polymerer är kända, och de består vanligen av MoO<sub>6</sub>-oktaedrar sammankopplade med gemensamma hörn eller kanter. Typen av förening beror på pH och molybdenkoncentrationen. [10][14]

Tabell 1. Molybdens (VI) förekomstformer i akvatisk lösning vid olika pH-förhållanden och molybdenkoncentrationer. (förenklad version)[11]

pH	Mo konc/mol l <sup>-1</sup>	Mo(VI) förekomstform
>7	Alla	[MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
5-6	>10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup>
3-5	>10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>4-</sup>
0,9	>10 <sup>-3</sup> mol l <sup>-1</sup>	MoO <sub>3</sub> fälls ut

Vanligt förekommande molybdenföreningar har molybden i sitt hösta oxidationstillstånd (VI), t.ex. molybdentrioxid, MoO<sub>3</sub>, natriummolybdat, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O, och ammonium di- och heptamolybdat, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> och (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> \* 6H<sub>2</sub>O. [6d]

I sulfidrika, anaeroba vatten kan sulfid ersätta oxid. Detta kan leda till att det i miljöer med mycket högt sulfidinnehåll bildas tetrathiomolybdat,  $\text{MoS}_4^{2-}$ . Beroende på pH och effektiv sulfidkoncentration kan bildningen vara så omfattande att molybdatjonen inte förekommer alls.



När thiomolybdat börjar bildas uppstår möjligheter till interna redoxreaktioner, som kan leda till bildning av reducerat molybden, Mo(V) eller Mo(IV), och/eller utfällningen av  $\text{MoS}_2$  eller  $\text{MoS}_3$  [8].

Processer som påverkar molybden i akvatiska system är absorption och samutfällning med hydroxider av järn och aluminium. Molybden kan vid lågt pH (<5) bilda komplex med överskott av Fe och Al. [9]

Några stabila salter som molybdatjonen kan bilda är bl.a. ammoniummolybdat  $(\text{NH}_4)\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ , ammoniummolybdat tetrahydrat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  och natriummolybdatdihydrat  $\text{Na}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [15].

#### 4. Användningsområden

Molybdens främsta användningsområde är som legeringsmetall inom stålindustrin för att höja styrkan och värmetåligheten hos stålet, detta beroende på dess höga värmekapacitet, höga termala och elektriska konduktivitet och korrosionsbeständighet. [8]

Vanligt använda molybdenföreningar inom stålindustrin idag är molybdentrioxid ( $\text{MoO}_3$ ), natriummolybdat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), ammoniumdimolybdat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) och ammoniumheptamolybdat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ). [6c]

Molybdentrioxid används vid framställningen av järnlegeringen ferromolybden,  $\text{FeMo}$ , som ofta är den form av molybden som man använder som legeringstillägg i stål. Molybdentrioxid framställs genom rostning av molybdengläns:  
 $\text{MoS}_2 + 3\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2(\text{g})$  [16]

Andra användningsområden för molybden är bland annat i glödlampor, i kärnenergisammanhang, i flygplan, som elektroder vid glastillverkning, verktyg för höga temperaturer och elektriska kontaktmaterial. Molybdensulfid används som smörjmedel vid höga temperaturer. [17][18]

Mångsidighet för molybden har lett till en omfattande molybdenanvändning i både teknologiska och biologiska system, vilket gör miljökemien för molybden komplicerad. [8]

## 5. Molybden i miljön

Den dominerande lösta formen av molybden i miljön är  $\text{MoO}_4^{2-}$  samt dess odissocierade och polymeriserade former. Molybden uppträder inte i ren form i naturen utan återfinns oftast i mineralerna såsom molybdensulfid ( $\text{MoS}_2$ ), wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ), powellit ( $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ ), ferrimolybdit ( $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ) samt jordisit (amorphous  $\text{MoS}_2$ ). Det viktigaste molybdenmineralet är molybdenglans (mineral från molybdensulfid,  $\text{MoS}_2$ ) och molybdensulfid. Molybden hittar man naturligt geologiskt anrikat i miljön i t.ex. asfalt, råolja och mörk skiffer, där de högsta halterna i naturen finns anrikat och halter mellan 50 till 1500 mg Mo/kg och i enstaka fall upp till 20000 mg Mo/kg har uppmätts. [8]

Utsläpp av molybden till miljön kan ske genom bl.a. vittring, användning av molybdenföreningar inom jordbruket och industrin. Molybden transporteras huvudsakligen från utsläppskällan till omgivningen via vatten. [6e]

### 5.1 Berggrund

Molybden förekommer vanligen i jordskorpan i en koncentration av ca 1,5 mg/kg TS [19] men kan variera från 1,0 till 24 mg Mo/kg TS, beroende på bergart. Molybden migrerar från berggrunden till följd av oxidationsprocesser och molybdenackumulation. [20]

### 5.2 Jord

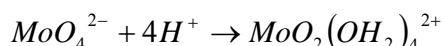
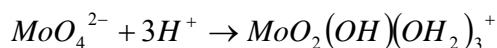
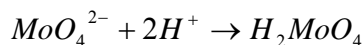
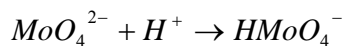
Molybden skiljer sig från andra mikronäringsämnen i jordar genom molybdatjonens egenskap att fastläggs i mark och sediment under sura förhållanden, vilket medför en låg löslighet och att molybden är relativt immobilt. Molybdatjonen frigörs således vid alkaliska förhållanden då adsorptionen är ineffektiv och molybden är relativt lösligt. Att molybdat kan binda till järn- och aluminiumoxider i mark och sediment är sedan långt tillbaka känt. Molybdenet i jordar adsorberas på nyutfälld järnhydroxid och är till störst del bundet till järnoxider. Denna adsorption är en viktig process som ofta är avgörande för ämnets benägenhet att lösa sig i vatten och av stor betydelse för såväl biologisk tillgänglighet som tendens till utläckage. Vid lågt pH är molybdens bindning till järnoxid mycket stark och bindningen till järn- och aluminiumoxider är starkast omkring pH 4. [21][22][23]

I svenska jordar är molybdenhalten i regel mellan 0,2 och 5 mg Mo/kg [6e]. I Sveriges skogsmarker i mineraljorden, 50 cm djup, har något högre medelhalter uppmätts (figur 2). I alkaliska jordar är molybdenrörligheten högre än i sura jordar, särskilt om dessa sura jordar är torvrika [4].

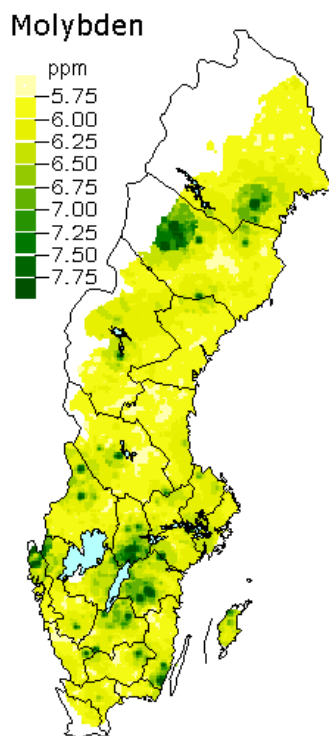
Lösligheten hos molybden styrs av pH och syretillgången. En stor del av molybden i marken är bundet till organiskt material,  $\text{CaCO}_3$ , samt till Fe-, Al- och Mn-hydroxider i svårlösliga föreningar och detta påverkar i vilken form molybden förekommer [24]. Sammansättningen på jorden påverkar också molybdens biologiska tillgänglighet. Reducerade förhållanden gynnar Mo(IV) medan oxiderande förhållanden gynnar Mo(VI) som generellt bildar mer lösliga föreningar. [8]



Förekomstformen för molybden (VI) i jord är en komplex funktion av pH och koncentration. Vid relativt låg koncentration, typiskt för de flesta jordar, beskriver följande reaktioner förekomstform för molybden vid ökande surhetsgrad:



Eftersom jord är ett starkt katjonbindande medium, är absorptionen vid låg surhetsgrad, av molybdat i dess former låg. Kalkning av försurad mark leder vanligen till att molybdens biotillgänglighet ökar [8]. En uppskattning är att molybdeninnehållet i grödor kan öka två till tre gånger om jordens surhetsgrad minskar från pH 5 till pH 6 [6e]. I reducerade jordar vid pH >5 är molybdens biotillgänglighet något högre än i oxiderade jordar vid samma pH. [25]



Figur 2. Skogsmarkens medelhalter av molybden i mineraljorden på 50 cm djup. [26]

### 5.3 Grundvatten

Transporten av molybden i grundvatten sker normalt långsamt och påverkas av sorption eller desorption, pH samt fosfat- och sulfathalterna i vattnet. Ett högt pH-värde ökar lösligheten för molybden i berggrunden och därmed även lakningen av molybden till grundvatten och sura förhållanden minskar således transporten av molybden från jord till grundvatten. Exempelvis om surt grundvatten kommer i kontakt med jord innehållande 800 mgMo/kg TS

kommer halten i vatten inte att överstiga 0,2 mgMo/l [6e]. En god korrelation har påvisats mellan molybdenkoncentration i vattnet och vattnets hårdhet. [8]

Molybdenhalten i dricksvatten varierar normalt mellan 0,1 och 3 µg/l. [4]

#### 5.4 Sjövattnet

Det globala bakgrundsvärdet för molybden i sötvatten är mellan <0.010 och 0.020 mg/l enligt Chappell m.fl.[27]. 1995 undersöktes i Sverige 240 sjöars ytvatten och medianhalten uppmättes till 0,05 µg/l [28].

Molybdenhalten i svenska sjösediment i opåverkade områden ligger mellan 3 och 10 mg/kg TS, vilket är ungefär densamma eller något högre än i mark. Inga ytanrikningar av molybden i sötvattensediment har påvisats. [28][29]

#### 5.5 Havsvatten

I havsvatten är molybden den rikligast förekommande övergångsmetallen och medelkoncentrationen är ungefär 10µg/l [7].

Molybden ackumuleras i havssediment och är i huvudsak bundet till det organiska materialet (sulfidfraktioner) [6e]. Molybden kan binda till mangan- och järnoxider i ytsediment, och när mangan- och järnoxiderna reduceras kan molybden frigöras snabbt. I syrefattiga sedimentet kan  $\text{MoO}_4^{2-}$  bilda svårupplösliga järnmonosulfider genom att fixeras av tiol (organiska förening innehållande SH- gruppen, RSH) eller binda kovalent till övergångsmetaller t.ex. järn eller koppar [22]. Transporten av molybden till sedimenten gör att molybden koncentreras i gränsskiktet sediment/vatten. Denna ytanrikning i havssediment i motsats till söjsediment tyder på att de syrefattiga förhållandena i bottenvattnet främjar fastläggningen av metaller som svårslösliga sulfider eller som sulfidkomplex ( $\text{MoS}_4^{2-}$ ) som har stor benägenhet att binda till sedimentära partiklar.[29]. Från ytan kan sedan molybden diffundera till en djupare syrefattig zon där det slutligen kan fixeras som sulfid. [30][31]

## **6. Molybdens upptag, elimination och bioackumulering**

För organismer sker upptag, intern transport och bortförsl av molybden i anjonform som molybdatjoner  $\text{MoO}_4^{2-}$  [4]. I växter har man inte funnit något specifikt upptagssystem för molybden, men eftersom molybden och sulfat uppför sig likartat och har likartad struktur så är det sannolikt att molybden utnyttjar någon av sulfatets upptagsvägar. [6e]

Trots att tillgången på molybden i marina (saltvatten) miljöer normalt är högre än i limniska (sötvatten) miljöer, kan upptaget vara begränsat beroende på att sulfat förekommer i höga halter i marina miljöer. Sulfatjonens likheter med molybdatjonen tros inhibera molybdenupptaget för levande organismer. Upptaget av molybden är således inte enbart beroende av molybdenkoncentrationen i vattnet utan också koncentrationen sulfatjoner och vid brist på sulfat gynnas därmed molybdenupptaget. [32]

Molybden omsätts naturligt i alla delar av näringskedjan. Den akvatiska miljön innehåller ett omfattande biologiskt liv. Dessa organismer innehåller fetter vilket många miljögifter tenderar

att binda till, hellre än att stanna kvar i det fria vattnet. Svårnedbrytbara ämnen som binder till fetterna kan ackumuleras i organismer vilket ofta medför att halten av ämnet ökar under organismernas livslängd under förutsättning att ämnet finns kvar i livsmiljön. Denna företeelse kallas bioackumulation. Dock har ingen bioackumulation av molybden i lipidrik biota observerats. BAF (bioackumuleringsfaktor) för molybden i litteraturen är uppmätt till mellan 8-50. [33] Denna bioackumulering är väsentligt lägre än vad som krävs för att ett ämne ska klassas som bioackumuleringsbart (B) enligt EPAs kriterier för bioackumulerbart vid en PBT (Persistens, Bioackumulerbarhet, Toxicitet) bedömning som är >1000. [34]

$$BAF = \frac{\text{konc.ämnet i organismen}}{\text{konc. av ämnet i vattnet}}$$

Då ingen bioackumulering av molybden sker, sker inte heller någon biomagnifikation, d.v.s. anrikning av ämnet uppåt i näringskedjan. Detta stöds av en studie av Schuler som visade att högre koncentrationer av molybden förekom i trådformiga alger och detritus (partiklar av dött organiskt material) än i akvatiska insekter och fiskar. Låga koncentrationer uppmättes i fiskar, evertebrater (ryggradslösa djur) och sediment. De lägsta halterna av molybden uppmättes i vatten. [27]

Hos både människor och djur tas molybden upp snabbt och exkretteras snabbt, vilket gör att molybdenet inte ansamlas i kroppen. Molybdens biologiska halveringstid i människa och övriga däggdjur är relativt kort och ligger generellt sett från några timmar till något dygn. Utsöndringen sker till största delen via urinen. [4][6e]

## 7. Molybdens biologiska effekter

Molybden är ett essentiellt mikronäringsämne för de flesta formerna av liv på jorden. Vad man vet så behöver alla växter och däggdjur inklusive människan molybden för tillväxt och reproduktion och även de flesta mikroorganismer som man studerat är beroende av molybden. Molybden fungerar som kofaktor för ett flertal enzym t.ex. nitratreduktas, xantindehydrogenas, aldehydoxididas och sulfitoxididas. Molybden kan vid höga doser även orsaka toxiska effekter. [8][6e]

### 7.1 Växter och lägre djur

I växter och lägre organismer har molybden ett flertal funktioner i samband med redoxreaktioner. Molybden fungerar som kofaktor i olika enzym, vilka är biologiskt inaktiva utan bindning till sin kofaktor. Hos växter och lägre djur är molybden involverad till exempel i den bakteriella kvävefixeringen, i reduktionen av  $\text{NO}_3$  till  $\text{NH}_3$  och i proteinsyntesen som kofaktor i enzymen nitrogenas och nitratreduktas. Dessutom behövs molybden som kofaktor i enzym som xantinoxidas, aldehydoxididas, där det katalyserar sista steget i biosyntesen av växthormonerna indolättiksyra och abskisyra, NADH-dehydrogenas, xantindehydrogenas som är involverat i purinkatabolismen och sulfitoxididas. [6f][27]

I alkaliska förhållanden är molybden som mest växttillgängligt och förekommer som  $\text{MoO}_4^{2-}$  och  $\text{MoS}_4^{2-}$ . I sura miljöer är molybdens växttillgängligt mycket låg då Mo(V) bildas vid reduktion av  $\text{MoO}_4^{2-}$  och Mo(V) fixeras av humussyror och Fe- eller Al- hydroxid. Molybden i dess lösliga former tas lätt upp av växter och koncentrationen av tillgängliga vattenlösliga molybdatjoner kan vara en begränsande faktor för tillväxten. [6e][24]

Vissa indikationer finns på att molybden kan påverka vissa mikroorganismer mycket starkt med avseende på tillväxt och aktivitet. Ammoniummolybdat  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{O}_7$  har visat sig vara mutagen för bakterien *Escherichia coli*. och tillväxthämmande för en variant av *Bacillus subtilis*. [5]

I en nyligen utförd studie på molybdens roll vid cyanobakterieblomningar, konstaterades att molybdenkoncentration i hav och sjöar överstiger den koncentration som anses som begränsande för cyanobakteriers tillväxt och molybden är således inte den begränsande faktorn. Vidare konstaterades att en rad olika faktorer kan spela en viktig roll och vara tillväxtbegränsande, såsom exempelvis artsammansättning, salthalt, alkalinitet och sulfatkoncentration. [32]

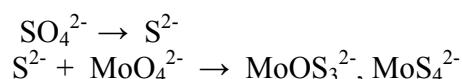
## 7.2 Människor och högre djur

Molybden förekommer i mycket små mängder i alla celler [15]. De högsta koncentrationerna finns i lever, mjälte och njurar, och värden mellan 1,5-3 mg/kg TS har rapporterats för lever. [4]. I människan förekommer molybden som kofaktor i tre enzymer, flavoenzymerna xantin- och sulfitoxidas samt i aldehydoxidas.

Xantinoxidas oxiderar hypoxantin till xantin och xantin till urinsyra i purinmetabolismen. Sulfitoxidas katalyserar oxidationen av skadliga sulfitjoner till den oskadliga sulfatjonen i levern och är nödvändigt för metabolismen av svavelinnehållande aminosyror [3]. Brist på eller frånvaro av sulfitoxidas kan leda till neurologiska symptom eller för tidig död.

Aldehydoxidas katalyserar oxidationen av aldehyd och olika kväveinnehållande aromatiska heterocykliska föreningar och är involverad i nikotinsyrametabolismen. Störningar i enzymfunktioner kan leda till onormal svavel- och xantinmetabolism såsom hög eller låg cystein och urinsyrakoncentration i plasma och urin. Vid molybdenbrist i kroppen stiger urinsyrakoncentrationen i blodet [6f].

Överskott av molybden i dieten för idisslare och människor orsakar kopparbrist. Kopparbrist uppstår då molybden fungerar som en antagonist och konkurrerar om samma transportmekanism i tarmen som koppar. Detta leder till att upptaget av koppar för organismen minskar. [6f][27]. En koncentration på  $5\mu\text{g Mo/g}$  i dieten för nötkreatur är tillräckligt för att reducera kopparintaget med 75 %, vilket ofta leder till kopparbrist [35]. I idisslars matsmältningssystem finns bakterier som under anaeroba förhållanden omvandlar sulfat till sulfid. Sulfid reagerar med  $\text{MoO}_4^{2-}$  och bildar  $\text{MoS}_3^{2-}$  och  $\text{MoS}_4^{2-}$ .  $\text{MoS}_3^{2-}$  och  $\text{MoS}_4^{2-}$  komplexbinder starkt till koppar och gör kopparen otillgängligt. [36]



Molybden ingår tillsammans med järn i enzym som deltar vid nedbrytningen av urinsyra. Det medverkar till att fluorid lagras in i tandemaljen och skyddar på så sätt mot kariesangrepp.

Molybdenbrist kan medföra tand- och njurskador. Det är troligen en faktor vid urinsyregikt eftersom blodets urinsyrekoncentration stiger vid brist på molybden. Ett annat resultat av molybdenbrist är impotens, särskilt hos äldre män. [37]

Det flesta människor får i sig molybden via födan, vilket är det största intaget, och endast en försumbar del (ca 1%) via dricksvatten. Normalt dagligt intag ligger på mellan 0,1-0,5 mg Mo. Baljväxter, bladgrönsaker och blomkål innehåller relativt höga halter molybden i jämförelse med andra livsmedel. WHO bedömer att minimumintaget per dag ska vara 2µg Mo/kg BW (Body Weight). För vuxna är det representativa medelvärdet på molybdenintag i olika länder beräknat till 80-250µg Mo/dag. [4][8][15]

### 7.3 Medicinska tillämpningar

Höga halter av molybden i dieten kan framkalla eller förvärra kopparbrist genom att göra koppar otillgängligt för upptag i tarmen. Denna interaktion har tillämpats vid användning av molybdat för behandling av Wilsons sjukdom, där ackumulering av koppar orsakar allvarliga skador på lever och andra organ. För behandling av Wilsons sjukdom har man tagit tillvara på  $\text{MoS}_4^{2-}$  starka affinitet för koppar, där den används i kelatkomplexbildningen av koppar.  $\text{MoS}_4^{2-}$  är också i fas I vid kliniska försök som en antitumörsubstans. Angiogenes är den process i kroppen som leder till nybildning av blodkärl från befintliga blodkärl och är essentiellt för tillväxt och spridning av elakartade tumörer. För denna process är koppar nödvändigt.  $\text{MoS}_4^{2-}$  fungerar genom att tillsynes komplexbinda koppar i tillräcklig grad för att inhibera angiogenesen och på så sätt hämma tumörernas tillväxt [8]. Vissa indikationer finns på att luftstrupscancer kan hämmas av molybden. Luftstrupscancer har visat sig ha högre frekvens i områden där marken är molybdenfattig, och omvänt låg, där marken är rik på molybden. [37]

Natriummolybdat tycks ha insulinlika effekter i djur med typ I och typ II diabetes. Behandling med molybdat har visat sig förebygga fruktosinducerad förhöjning av insulin i blodet (hyperinsulinemia) och hypertension (högt blodtryck) i råttor. [6e]

### 7.4 Toxicitet

Molybden har låg toxicitet i jämförelse med andra metaller som används inom industrin [6g]. Metallers potential att orsaka skadliga effekter på organismer beror på dess möjlighet att interagera med biologiska system. Hos högre djur beror molybdens toxiska effekter huvudsakligen på hämningen av sulfat- och kopparupptaget. [23] Sulfat- och molybdatjonen har likartad metabolism och sulfatintag ökar i allmänhet utsöndringen av molybden genom njurarna, vilket kan minska de toxiska effekterna av molybden [5]. En tänkbar förklaring till molybdens låga toxicitet är molybdens snabba utsöndring, särskilt när intaget är högt. [38] Exponering för extremt höga doser molybden har vid djurförsök visat sig ge vikt förlust, sänkning av reaktionsförmågan samt skador på lever och njurar [4].

$\text{MoO}_3$  är den enda oorganiska molybdenförening, utöver molybdenorange (blykromatmolybdatsulfat) och en molybden-vanadinförening, som finns med i kemikalieinspektionens lista i Annex 1 till direktiv 67/548/EEC. Detta annex innehåller klassificering och märkning av farliga ämnen [39].  $\text{MoO}_3$  klassas som hälsovådligt (Xn) med riskfrasen R48/20/22 (Farligt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning och förtäring) samt irriterande (Xi) med riskfrasen R36/37 (irriterande för ögon och andningsorgan). Molybden finns med på lista 2 i "Council Directive 76/464/EEC". Detta

direktiv introducerades 1976 och lista två innehåller substanser som kan orsaka skadliga effekter på akvatisk miljö [40]. Baserat på EU:s kriterier för skadliga substanser klassades molybdenföreningar såsom molybdenoxid, ammoniumdimolybdat och natriummolybdat som icke toxiska grundade på resultat från akuta ekotoxikologiska försök med fisk och Daphnia. [41]

MoO<sub>3</sub> är dock inte representativt för molybden i akvatiska miljöer eftersom den dominerande formen av molybden i akvatiska system vid pH>5 och oxiderande förhållanden är molybdatjonen [42]

Kunskap om molybdens fysiologiska effekter och mekanismen bakom dess negativa effekter på fisk är bristfällig [9]. De flesta akuttoxicitetsvärdena i litteraturen indikerar att molybden är relativt icke toxiskt för fisk, oavsett testförhållandena. Molybdens toxicitet mot sötvattenfiskar har stor bredd och 96h LC<sub>50</sub> (Lethal Concentration, den koncentration som efter 96 timmas exponering resulterar i 50%-ig mortalitet hos försöksgruppen), sträcker sig mellan 65 och >7000 mg/L beroende på art, storlek och testförhållanden (tabell 2.). Ett undantag är en studie utförd av Birge där han publicerade ett LC<sub>50</sub> värde på 0,73 mg/L [43]. Birges värde är mycket lågt i jämförelse med värden i övriga presenterade studier. Davies och medarbetare [42] utförde samma test som Birges, enligt Birges metod, där de uppmätte NOEC (no observed effect concentration) till 200 mg/l och LOEC (lowest observed effect concentration) till 400 mg/l (tabell 3.) och visade på ett betydligt högre LC<sub>50</sub> värde för molybden. Birges resultat är troligen missvisande och inte en riktig bedömning av molybdens toxicitet. Detta stöds också av övriga presenterade studier. För vidare beräkningar och diskussion tas därför ingen hänsyn till Birges resultat. [42]

Tabell 2. NOEC och LOEC värden för olika molybdenföreningar och olika testorganismer.

Förening	Art	NOEC	LOEC	Ref
Molybdtrioxid MoO <sub>3</sub>	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	65	-	[6h]
Ammoniumdimolybdat (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Regnbåge	87	-	[6h]
Ammoniumheptamolybdat (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	Alg	54	-	[44]
Natriummolybdat Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Regnbåge	3200	-	[6h]
	Daphnia ( <i>Daphnia magna</i> )	75	100	[45]
Molybden förekomstform ej angiven	Regnbåge	200	400	[42]
	Regnbåge LC <sub>20</sub>	750	1000	[42]

Tabell 3 visar LC<sub>50</sub>-, EC<sub>50</sub>- (Effective Concentration. Den koncentration då 50 % av testorganismerna uppvisar effekt, för Daphnia immobilitet, efter en angiven exponeringstid) och IC<sub>50</sub>-värden (Immobily Concentration. Den koncentration som orsakar en 50%-ig inhibering av tillväxten, efter en angiven exponeringstid) för olika testorganismer.

Tabell 3. LC<sub>50</sub>-, EC<sub>50</sub>- och IC<sub>50</sub>-värden för olika molybdenföreningar. Art, studerad variabel och uppmätt mätvärde presenteras för de olika molybdenföreningarna.

Förening	Art	Studerad variabel	Mätvärde (mg/l)	Ref
Molybdtrioxid MoO <sub>3</sub>	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	Mortalitet, 96h LC <sub>50</sub>	65-87	[6h]
Molybdtrioxid MoO <sub>3</sub> (pure)	Regnbåge	Mortalitet, 96h LC <sub>50</sub>	130	[6i]
	Daphnia ( <i>Daphnia magna</i> )	Immobilitet, 48h EC <sub>50</sub>	150	[6i]
	Alg	Tillväxtinhibering 72h IC <sub>50</sub>	100	[6i]
Rostad molybdenitkoncentrat	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	77	[6j]
	Daphnia	Immobilitet, 48h EC <sub>50</sub>	88	[6j]
	Alg	Tillväxtinhibering 72h IC <sub>50</sub>	100	[6j]
Ammoniumdimolybdat (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	120	[6h]
	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	420	[6k]
	Daphnia	Immobilitet 48h EC <sub>50</sub>	140	[6k]
	Alg	Tillväxtinhibering 72h IC <sub>50</sub>	41	[6k]
Natriummolybdat Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	7340	[6h]
	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	7600	[6l]
	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	1320	[43]
	Regnbåge 55mm	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	1320	[44]
	Regnbåge 20mm	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	800	[44]
	Daphnia	Immobilitet, 48h EC <sub>50</sub>	330	[6l]
	Daphnia	Mortalitet, 48h LC <sub>50</sub>	2848	[45]
	Alg	Tillväxtinhibering 72h IC <sub>50</sub>	>100	[6l]

Natriumdimolybdat	Daphnia	Mortalitet, 48h LC <sub>50</sub>	3940	[45]
”Molybdat”	Daphnia	Mortalitet, 48h LC <sub>50</sub>	3220	[45]
Molybden förekomstform ej given	Indianlax ( <i>Oncorhynchus. nerka</i> )	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	>2000	[9]
	Silverlax ( <i>Oncorhynchus. kisutch</i> )	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	>1000	[9]
	Kungslax ( <i>Oncorhynchus. tshawytscha</i> )	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	>1000	[9]
	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	800-1320	[9]
	Regnbåge	Mortalitet 96h LC <sub>50</sub>	7340	[9]
	Regnbåge	Mortalitet, 28 d LC <sub>50</sub>	0,73	[42]
	Regnbåge	Mortalitet LC <sub>20</sub>	1425	[42]

Ammoniummolybdats tämligen höga toxicitet mot alger är inte oväntad. Ammoniak är vanligt förekommande som baktericid och som komponent i desinfektionsmedel. [6m]

För bottenlevande organismer såsom *Tubifex tubifex* och *Chironomus plumosus*, har 96h LC<sub>50</sub>-värden på 4563 mg/L resp. 455 mg/L för ammoniumheptamolybdat påvisats. Dessa bottenlevande organismer kan vara bra som indikatorer på metaller som ackumuleras i sediment.

Reid [46] rapporterade balansproblem, ökad ventilation och fysikaliska stress inducerade mortalitet i indianlax (*Oncorhynchus nerka*) vid relativt låga molybdenkoncentrationer, 25 mg/l.

USEPA (US Environmental Protection Agency) har för stora sjöar i “water quality criteria” föreslagit ett SAV (secondary acute value) på 10,1 mg/l, vilket motsvarar ett NOEC värde. [23] Vid beräkning av SAV används ett LC<sub>50</sub>-värde för korttidstudie. Från detta värde extrapoleras SAV fram för att uppskatta de nivåer som inte förväntas ha några skadliga effekter.



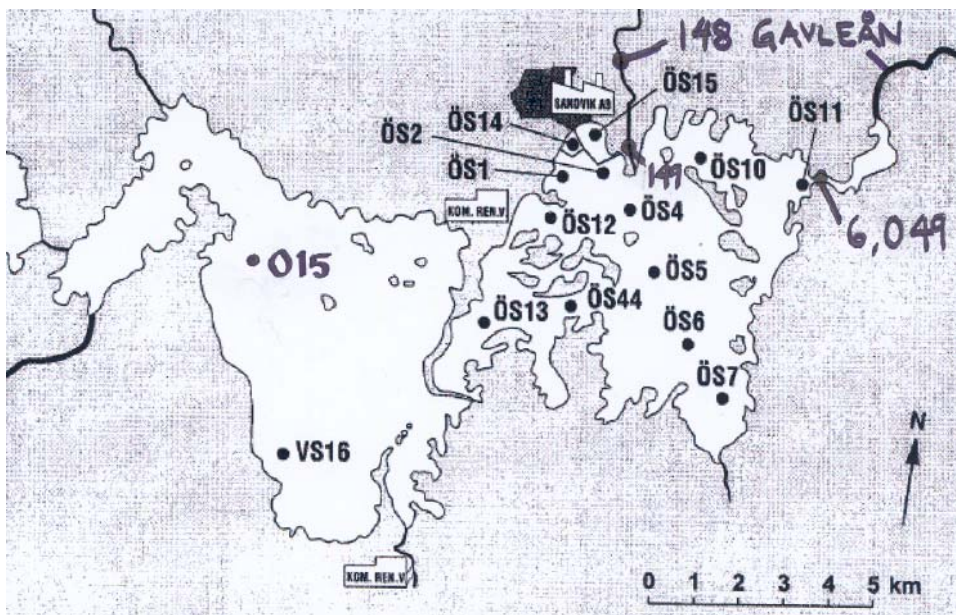
## 8. Sandvik AB och molybden

Sandvik AB:s industriområde har östra Storsjön som närmaste recipient. Storsjön är Gästriklands största sjö med omkring 150 öar och en yta på 70,7 km<sup>2</sup>. Volymen är ca 0,27 km<sup>3</sup> med maxdjupet 15 m, dock har huvuddelen av sjön ett djup på 2-5 meter och medeldjupet är 3,7 m. Storsjön är uppdelat i två delar, västra och östra Storsjön. Omsättningstiden i den östra delen är 65 dygn (1991-1996) och betydligt kortare än för västra Storsjön. Inloppen till Storsjön är Borrsjöån, Fänjaån, Gavlehytteån, Jädraån samt Vallbyån och utloppet är Gavleån. Se figur 2.

### 8.1 Emissioner av molybden från industrin

Molybden är den metall som Sandvik AB årligen släpper ut störst mängd av till Storsjön. Molybden tillförs Storsjön till störst del via vattenutsläpp och endast en obetydlig del via andra typer av utsläpp, därför betraktas endast utsläpp via vatten till Storsjön i riskbedömningen. Trots rening av avloppsvattnet var det totala utsläppet av molybden till recipienten år 2005 och 2006 1638 respektive 1969 kg. Utsläppet via AN-kanalen (fig.3) är den största källan till utsläpp av molybden till Storsjön, men även lakvatten från tipp 2 och Damm A bidrar till molybdenutsläppet. Tipp 2 tar hand om industriavfall och lakvattnet från tipp 2 förs direkt ut i recipienten. På tipp 1 deponeras stålslag och där finns även en slaggdamm. Enligt en undersökning av föroreningsflödena från slaggdammen och slaggdeponin på helårsbasis för åren 1994-2000 utförd av SGI visade ett utflöde från detta område på 30 000 m<sup>3</sup>/år, vilket medför ett utflöde av molybden på ca 8 kg/år till recipienten. [1] Tipp 3 (fig.3) är en numera nedlagd metallhydroxiddeponi. Tipp 4 tar hand om metallhydroxidslam. Lakvattnet från tipp 4 förs till reningsverket och är således inte någon ytterligare utsläppskälla av molybden till Storsjön. Se figur 3. [47][48]

I markmiljö föreligger endast en obetydlig andel av molybdenet i biotillgänglig form. Närmast industriområdet, där den högsta uppmätta halten i mark förekommer (ca 75mg/kg TS), är endast 0,6 % av molybdenet biotillgängligt. [48]



Figur 2. Östra och Västra Storsjön med de olika provtagningsplatserna utmarkerade.

## 8.2 Modellering av grundvattenströmmar inom Sandviks industriområde

En modellering av lakning av molybden till grundvatten har utförts av [1]. Denna modellering ger en uppfattning om hur mycket av föroreningarna i mark och grundvatten som kan lakas ut och sprids till den omgivande miljön. Transporten till grundvattnet kan uppskattas genom att ansätta en hydrogeologisk modell, där transporthastigheten av organiska ämnen i porerna relativt vattnets hastighet i princip bestäms av följande ekvation;  
 $R = 1 + (1-n) \rho KDs/n$

Med:

R: retentionskoefficient, fördröjning som ett ämne har när vatten passerar igenom jorden

n: jordens porositet i volym porer per volym jord

$\rho$ : densiteten för jorden

KDs: fördelningsjämvikten mellan vattenfasen och jorden

En hög retentionskoefficient betyder att föreningen stannar kvar längre i jorden än vattnet, dvs. ämnet är mer svårmobiliserat. Retentionskoefficienten för molybden har värderats till 65,8 och molybden sorberas således kraftigt till jord. [1]

Modelleringen av molybdens spridning från Sandvik har gjorts över en period på 30 år. Vid modelleringen antas att molybden varken komplexbinder eller fälls ut. Modellering visar att det från den västra delen av industriområdet sker en betydande strömning av grundvatten till Storsjön. För den östra delen av området visar modellen en begränsad utströmning av grundvatten till recipienten, eftersom grundvattnet här speciellt fångas upp av dräneringar respektive strömmar till kyldammen och existerande slaggdeponi. På de centrala delarna av industriområdet sker en viss strömning till kyldammen. Molybden sprids primärt till Östra Storsjön från slaggdeponin. Grundvattnet antas strömma mycket långsamt i de östra delarna av industriområdet vilket leder till att ingen nämnvärd transport av molybden i detta område förekommer och endast små mängder metallhaltigt vatten uppskattas strömma ut i Jädraån. Det molybdeninnehållande vatten som tillförs kyldammen, främst från avvattningslagunen, förväntas inte spridas till Storsjön då vattnet recirkuleras i processen. Molybdenföroreningar i slaggdeponin ses strömma ut i Storsjön, särskilt från den västliga delen av deponin. Totalt exponeras sjön för 7,75 g/dag från slaggdeponin. Med hänsyn tagen till Östra Storsjöns morfologi och vattenomsättning beräknas denna tillförsel resultera i en molybdenkoncentration på  $5,3 \cdot 10^{-6}$  mg/l. Se figur 3. [1] [48]

## 8.3 Molybdenhalter i Storsjön

Den högsta molybdenhalt som uppmätts i Storsjön är uppmätt på lokal 6, Östra Storsjöns utlopp (se figur 2). Molybdenhalten i vattenmassan på denna lokal var 0,010 mg/l. Detta värde användes senare som ett PEC (Predicted Environmental Concentration) värde.

År 2006 var det totala utsläppet av molybden från Sandviks industriområde 1969 kg [47]. Föroreningsflödet från slaggtippen och slaggdammen var för åren 1994-2000 omkring 8 kg/år [48]

Molybdenhalten i Gavleån, nedre Säljet, var under åren 1999 till 2000 2,6-4,0  $\mu\text{g/l}$  och transporten i Gavleån under samma år 1100-2200 kg/år [48].

Tabell 4. Uppmätta molybdenhalter, mg/l, i vattenmassa för olika lokaler (se figur 2) och tidpunkter.

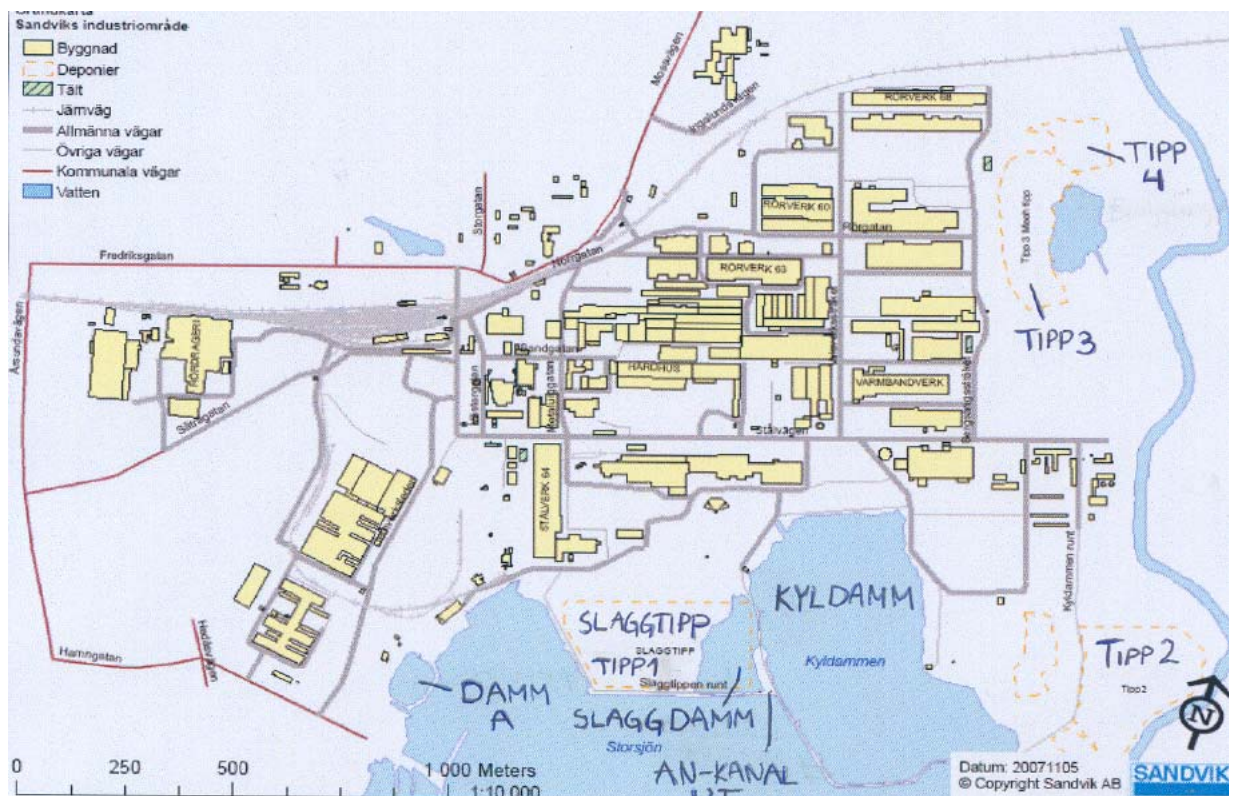
	Plats, tid	Mängd (mg/l)	Ref.
Vatten	Jädraån, 148, 2007-11-14	<0,0005	[50a]
Vatten	Jädraån, 148, 2007-05-08	<0,0005	[50a]
Vatten	Jädraån, 149, 2007-05-08	<0,0005	[50a]
Vatten	Ö Storsjön, 015, Maj 2007	0,0014	[50a]
Vatten	Ö Storsjön, 015, Sept 2007	0,0017	[50a]
Vatten	Ö Storsjön, 049, Maj 2007	0,004	[50a]
Vatten	Ö Storsjön, 049, Sept 2007	0,010	[50a]
Vatten	V. Storsjön, 015, 2006	0,002	[50b]
Vatten	Ö. Storsjön, 6, 2007-06-14	0,0048	[50a]
Vatten	Ö. Storsjön, 6, 2007-09-05	0,0098	[50a]
Vatten	Ö. Storsjön, 049, 2006-09-07	0,0094	[50b]

Molybdenhalten i ytsediment i Storsjön, 2001, var generellt högre närmare utsläppskällan än på lokaler längre ifrån industriområdet. Vid lokal ÖS4, utanför industriområdet, uppmättes det högsta värdet för ytsediment till 29 mg/kg TS. Kyldammen, inom industriområdet, visade på mycket höga halter i ytsedimentet och som varierade mellan 600 och 700 mg/kg TS. Slaggdammens ytsediment innehöll 62 mg/kg TS. Molybdenhalten i sediment i västra Storsjön uppmättes på lokal VS16 till  $\leq 1$  mg/kg TS. [48]

Halten molybden i fisk uppmättes under augusti/september 2000 på tre olika lokaler i Östra Storsjön. Halterna visade inte på några tydliga skillnader mellan lokaler och låg mellan 0,72 och 0,98 mg/kg TS. I kyldammen, med en förhöjd molybdenhalt i vattnet, uppmättes molybdenhalten i fisk till 2,94 mg/kg TS. [48]

Tabell 5. Uppmätta halter, mg/kg TS, i biota för olika lokaler (se figur 2) och tidpunkter.

	Plats, tid	Koncentration (mg/kg TS)	Ref.
Fisk	Storsjön aug/sep 2000	0,72-0,98	[48]
Fisk	Kyldammen	2,94	[48]
Sediment (0-1 cm)	V. Storsjön, VS16, 2001	$\leq 1$	[48]
Sediment (0-1 cm)	Ö. Storsjön, ÖS2, 2001, djup 1,5 m	7	[48]
Sediment (0-1 cm)	Ö. Storsjön, ÖS1, 2001, djup 2,0 m	18	[48]
Sediment (0-1 cm)	Ö. Storsjön, ÖS4, 2001, djup 4,0 m	29	[48]
Vattenmossa	Gavleån, under 1983-1998	1,3	[48]
Vattenmossa	Storsjöns utlopp, 6, Juni/Juli 2007	14	[50a]
Vattenmossa	Storsjöns utlopp, 6, Sept/Okt 2007	9	[50a]



Figur 3. Sandvik AB:s industriområde men markerade dammar och tippor samt AN-kanalens utlopp.

#### 8.4 Beräkning av PNEC

För att beräkna PNEC-värde utgår man från toxiciteten för den känsligaste arten som kemikalien är testad på. Det lägsta funna toxicitetsvärdet, bortsett från Briges värde (0,73mg/l), är ett 72h IC<sub>50</sub>-värde för ammoniumdimolybdat (41mg/l) från försök med alger och presenteras av IMOAs toxicity testing programme [6k]

PNEC (Predicted No Effect Concentration) är den högsta halt som inte förväntas ge några skadliga effekter i recipienten. Detta värdet tas fram genom att dividera toxicitetsvärdet för den känsligaste arten (alg, 72h IC<sub>50</sub> värde 41mg/l) med en osäkerhetsfaktor, i detta fall 1000. [50] Osäkerhetsfaktorn finns från 10-1000 och justerar PNEC-värdet för att täcka in bland annat skillnaden mellan olika arter, känslighet i olika livsstadier, olika exponeringstider. Detta ger ett PNEC värde på 0,041 mg/l (41/1000).

Vid beräkningen av PNEC-värdet har sannolikt toxicitetsvärdet överskattats kraftigt med tanke på att man använt sig av en studie med ammoniummolybdat där stor del av toxiciteten med stor sannolikhet kommer från ammoniumjonen.

#### 8.5 Riskkvantifiering

För att få fram en bild av molybdens förväntade effekt beräknas kvoten PEC/PNEC. Blir PEC/PNEC >1 föreligger det en risk för effekter på miljön. Detta är dock inte något bevis för att ett ämne ger negativa effekter på miljön utan det indikerar att man bör göra en mer

detaljerad undersökning. Om  $PEC/PNEC < 1$  är risken för negativa effekter på miljön tämligen osannolika.

PNEC värdet som beräknades, från den känsligaste arten och högsta osäkerhetsfaktor, var 0,041 mg/l. Den högsta molybdenhalt i vattenmassan var i Ö. Storsjön, lokal 6, och uppmättes till 0,010mg/l. Detta värde användes som ett PEC värde, som är den beräknade halten i recipienten.

Det beräknade PNEC-värdet är ca 4 gånger högre än halterna i vattnet. I Storsjön är  $PEC/PNEC \approx 0,24$ . Detta antyder att risken för negativa effekter i Storsjön är försumbar.

## 9. Diskussion

Molybden är ett naturligt förekommande ämne i miljön och de flesta organismer har förmodligen utvecklade reglermekanismer för att hålla en optimal nivå. För naturliga ämnen finns ofta, för olika tidpunkter och delar och av ett ekosystem, en optimal koncentration där högre och även lägre koncentrationer kan orsaka problem. Ett ekosystems toleransområde för naturligt förekommande ämnen är i regel bredare än för ämnen som inte uppträder i naturen normalt. Detta beroende på de naturliga regleringsystemen och utvecklade skyddsmekanismer för dessa ämnen. Detta gör att begränsade rubbningar från den optimala halten inte förväntas leda till några betydande skador. Molybden kan dock i vissa avseenden förmodligen betraktas som ett naturfrämmande ämne då molybden förekommer i miljön i ytterst små mängder och de antropogena mängderna är flera tiopotenser högre

Ett danskt riktvärde för grundvatten på 0,02 mg/l har fastställts [22]. Några toxikologiska gränsvärden för molybden i sediment och fisk har inte fastställts. Eftersom inte molybden biomagnifieras i näringskedjan föreligger ingen risk för högre djur t.ex. fågel att utsättas för skadliga mängder molybden.

Att det inte sker några direkta ytanrikningar i bottensedimentet i Storsjön beror troligtvis på att den är relativt grund på de flesta ställen och att därför syrefattiga bottenförhållanden sällan uppstår. På de syrefattiga bottenarna finns sulfid vilket binder molybden.

Uppmätta molybdenkoncentrationer i Storsjöns vatten och sediment är klart lägre än bakgrundsvärdena eller icketoxiska koncentrationer. Detta indikerar att halterna i Storsjön inte förväntas orsaka några skadliga effekter vare sig på växter eller djur. Dock är de presenterade toxicitetsdata ofta framtagna på vuxna individer och därför måste man ha i åtanke att tidiga livsstadier troligen är känsligare för exponering av molybden än de vuxna individerna. Testerna är också oftast standardiserade för ett fåtal enskilda vattenlevande arter och sannolikt är testerna inte utförda på den känsligaste arten i ekosystemet. Om ett ämne har testats på bakterier uppvisas ofta ett lägre toxicitetsvärde än om det endast testats på standardgrupperna Daphnia, alger och fisk. Dock är problematiken med toxicitetsdata från bakterier komplicerad, då bakterier inte nödvändigtvis vid exponering för kemikalier uppvisar dödlighet utan kan reagera med exempelvis en ökad reproduktion. [51]

Ett problem vid toxicitetsbestämningar att man testar kemikalier var för sig och på så sätt inte upptäcker de synergistiska effekter som kan uppstå i ett ekosystem. De synergistiska effekterna i



miljön är ofta mycket svåra att påvisa. Två ämnen tillsammans kan åstadkomma större toxiska effekter än när de förekommer var för sig. Ett ämne som i en viss situation tycks vara icke-toxiskt kan i andra biokemiska sammanhang och olika medier ge skadliga effekter. Även om molybden är ansedd som relativt icke-toxiskt kan molybdenföreningar i kombination med ytterligare miljöstörande stressfaktorer möjligen orsaka negativa effekter. Detta kan leda till att PEC/PNEC-kvotens säkerhet kan diskuteras.

Många faktorer såsom salthalt, pH och alkalinitet spelar in vid toxicitetsbedömningen av molybden. Eftersom det är en stor spridning i funna toxicitetsmått inom samma art bör närmare bestämning göras för att närmare reda ut vilket toxicitetsvärde som anses korrekt. Toxiciteten för molybden i denna studie är med stor sannolikhet kraftigt överskattad med tanke på att ammoniummolybdat användes vid bestämningen av PNEC-värdet och ammoniumjonen svarar för stora delar av toxiciteten. Trots den höga osäkerhetsfaktorn som används finns det dock inga garantier för att det täcker in alla organismer i Storsjön.

1999 beslutade Riksdagen om femton nationella miljö kvalitetsmål. Ett av dessa mål är ”Giftfri miljö”, som säger ”miljön ska vara fri från ämnen och metaller som skapats eller utvunnits av samhället och som kan hota människors hälsa eller den biologiska mångfalden” och innebär att halten av naturliga ämnen ska vara nära bakgrundsvärdet och halter av främmande ämnen nära noll. I och med att molybden ligger långt ifrån att orsaka negativa effekter på Storsjön torde ur den aspekten molybden uppfylla kriterierna för en giftfri miljö. Riskkvantifieringen visar att Sandvik AB:s utsläpp av molybden till Storsjön med mycket stor sannolikhet inte förorsakar negativa effekter

## 10. Slutsatser

- Molybdenhalten i Storsjön är väsentligt lägre än den som förväntas orsaka negativa effekter och vad det gäller molybden bör Storsjön uppfylla kriterierna för en giftfri miljö.
- Risken för negativa effekter på Storsjön, orsakade av Sandvik AB:s molybdenutsläpp, är försumbar.

## 11. Referenser

- [1] Mark- och vattenföroreningar etapp 2. 2002. AB Sandvik steel utfört av Rambøll. Bilaga till Sandvik AB MKB 2002
- [2] Söderqvist, M. Risk för effekter av tungmetaller i Stockholmsmiljön. 2007. Projektrapport från utbildningen i Ekotoxikologi, Ekotoxikologiska avdelningen. rapport 112. [http://www.ibg.uu.se/upload/2007-02-27\\_084923\\_978/N%C3%A4tversion.pdf](http://www.ibg.uu.se/upload/2007-02-27_084923_978/N%C3%A4tversion.pdf)
- [3] Rayner-Canham, G. Descriptive inorganic chemistry. 2000. second edition. W.H Freeman and Company

- [4] Wallén, J. Molybden – En sammanställning ur allmän teknisk synpunkt och ur Miljösynpunkt. 2006. Jernkontrets forskning D 814 (M10), rapport nr. 814.  
[http://www.jernkontoret.se/informationsbanken/vara\\_publicationer/pdf\\_forskning/d814.pdf](http://www.jernkontoret.se/informationsbanken/vara_publicationer/pdf_forskning/d814.pdf)
- [5] Randahl, H. Dock, L. Christiansson, J. Molybden, vanadin, vismut – förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. 1997. Naturvårdverket rapport 4762.
- [6] IMOAs hemsida:  
a, <http://www.moly.imoa.info/Default.asp?page=60>  
b, <http://www.moly.imoa.info/Default.asp?page=29>  
c, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=113>  
d, <http://www.moly.imoa.info/Default.asp?page=32>  
e, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=118>  
f, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=116>  
g, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=119>  
h, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=140>  
i, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=156>  
j, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=157>  
k, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=154>  
l, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=158>  
m, <http://www.hse.imoa.info/Default.asp?Page=142>
- [7] Sigel, A. Molybdenum and Tungsten: Their Roles in Biological Processes. 2002. i Metal Ions Biological Systems, Volume 39. Marcel Dekker Incorporated.  
<http://site.ebrary.com/lib/uppsala/Doc?id=10051478&ppg=6>
- [8] Sarkar, B. Heavy Metals in the Environment. 2002. Marcel Dekker Incorporated.  
<http://site.ebrary.com/lib/uppsala/Doc?id=10051380&ppg=29>
- [9] Reid, S.D. Physiological impact of acute molybdenum exposure in juvenile kokanee salmon (*Oncorhynchus nerka*). 2002. Comparative Biochemistry and Physiology Part C 133 (2002) 355–367.
- [10] Bard, A.J. Parsons, R. Jordan, J. Standard Potentials in Aqueous Solutions. 1985. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
- [11] K, Osseo-Asare. Solution Chemistry of Tungsten Leaching Systems. 1981. University Park. <http://www.springerlink.com/content/m02r40086x312m33/fulltext.pdf>
- [12] Sabarudin, A. Oshima, M. Noguchi, O. Motomizu, S. Functionalization of chitosan with 3-nitro-4-amino benzoic acid moiety and its application to the collection/concentration of molybdenum in environmental water samples. 2007. Tillgänglig på science direct.  
<http://www.sciencedirect.com/>

- [13] Sun, Y. C., Yang, J. Y. Tzeng, S. R. Rapid determination of molybdate in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis. 1999.  
[http://www.rsc.org/delivery/\\_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=a809596e&JournalCode=AN](http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=a809596e&JournalCode=AN)
- [14] Gustafsson, J. P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. 2003. Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, KTH, SE-100 44. Tillgänglig på science direct. <http://www.sciencedirect.com/>
- [15] Europa kommissionens hemsida, Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Molybdenum. 2000. Europa kommissionen.  
[http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out80h\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out80h_en.pdf)
- [16] Hägg, G. Allmän och oorganisk kemi. 1963, Almqvist & Wiksell
- [17] EDSTRACO AB:s hemsida, <http://www.edstraco.se/pdf/molybden.pdf>
- [18] Uluns Datas hemsida, <http://www.studera.com/nytto/persys/element/mo.htm>
- [19] Kungliga tekniska högskolans hemsida,  
<http://www.lwr.kth.se/forskningsprojekt/MoW/index.htm>
- [20] Bashkin, V. N. Modern Biogeochemistry. 2002. Kluwer Academic Publishers.  
<http://site.ebrary.com/lib/uppsala/Doc?id=10067559&ppg=205>
- [21] Gustafsson, J. P. Molybden och volfram i svenska jordar – förekomstformer och löslighet. 2004. Inst. f. mark- och vattenteknik, KTH
- [22] Miljøstyrelsen. 2002. miljøministeriet miljøprojekt nr. 700
- [23] Walterson, E. Chromium, Nickel and Molybdenum in society and in the environment, A compilation of facts on flows, quantities and effects in Sweden.  
<http://www.imoa.info/FileLib/MITF.pdf>
- [24] Lenmo, E. Växters upptag av spårämnen från rödfyr. 2006. Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för markvetenskap, Rapport 3.  
[http://ex-epsilon.slu.se/archive/00000982/01/Ex\\_arbete\\_E\\_Lenmo.pdf](http://ex-epsilon.slu.se/archive/00000982/01/Ex_arbete_E_Lenmo.pdf)
- [25] Kabata-Pendias, A. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. 2004. Institute of Soil Science and Cultivation of Plants. Tillgänglig på science direct.  
<http://www.sciencedirect.com/>
- [26] Markinfos hemsida, <http://www-markinfo.slu.se/sve/kem/totkem/mo.html>



- [27] Saiki, M. K. Jennings, M. R. Brumbaugh, W. G. Boron, Molybdenum, and Selenium in Aquatic Food Chains from the Lower San Joaquin River and Its Tributaries, California. 1993. U.S. Fish and Wildlife Service, National Fisheries Contaminant Research Center. <http://www.springerlink.com.ezproxy.its.uu.se/content/v46126pu12884g3u/fulltext.pdf>
- [28] Lindeström, L. Om risken för miljöeffekter av Sandviks utsläpp av molybden. 2006. Sandvik MKB AB
- [29] Naturvårdsverkets hemsida, <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5306-X.pdf>
- [30] Morford, J. Matrin, W.R. Insight on geochemical cycling of U, Re and Mo from seasonal samplings in Boston Harbor. 2007. Tillgänglig på science direct. <http://www.sciencedirect.com/>
- [31] Dellwig, O. Beck, M. Lemke, A. Lunau, M. Kolditz, K. Schnetger, B. Brumsack, H-J. Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: Coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. 2007. Tillgänglig på science direct. <http://www.sciencedirect.com/>
- [32] Bauer, K. Molybdens roll i cyanobakterie (blågrön alg)- blomningar. 2007. Stockholms universitet. Ännu ej publicerad, kommer publiceras på Jernkontoret. <http://www.jernkontoret.se/>
- [33] Karlsson, S. Meili, Markus, Bergström, Bergström. Bioaccumulation factors in aquatic ecosystems. 2002. Studsvik Eco & Safety AB. Svensk Kärnbränslehantering AB <http://www.skb.se/upload/publications/pdf/R-02-36webb.pdf>
- [34] PBT Management & Listing: Purpose Statement & Discussion. 2004. PBT Rule Advisory Committee meeting #2 [http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/pbt/rule/docs/8sep04/PBTAdvComm\\_\\_081804.pdf](http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/pbt/rule/docs/8sep04/PBTAdvComm__081804.pdf)
- [35] Walker, C.H. Hopkin, S.P. Sibly, R.M. Peakall, D.B. Principles of exotoxicology. 2001. 2:ed. Taylor & Francis group.
- [36] Bergqvist, H. Undersökningar av metoder att minska utsläppen av molybden från reningsverket och deponin för metallhydroxidslam på Sandvik AB i Sandviken. 2007. Examensarbete KTH, Stockholm
- [37] <http://www.alternativmedicin.se/sok/Min-016.html>
- [38] Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc : A Report of the Panel on Micronutrients. Institute of Medicine Staff(CB). National Academies Press. 2002. <http://site.ebrary.com/lib/uppsala/Doc?id=10032471&ppg=457>
- [39] ECB:s hemsida, <http://ecb.jrc.it/classification-labelling/search-classlab/>)

- [40] Wimmer, M. Nemetz, S. Guidance for the implementation of the Council Directive 76/464/EEC Part Dangerous Substances – Final Report. 2002. Twinningt project CZ99/IB-EN-01  
<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE209A.pdf>
- [41] Applications of Molybdenum in Environmental and Human Health Protection. Edited on behalf of IMO A by W.H.D. Plant of Edenbridge Metals Ltd. Edenbridge, Kent, England.  
[http://www.hse.imoa.info/Admin/FileLib/Applications\\_Mo\\_Environmental.pdf](http://www.hse.imoa.info/Admin/FileLib/Applications_Mo_Environmental.pdf)
- [42] Davies, T. Pickard, J. Hall, K. Sulphate toxicity to freshwater organism and molybdenum toxicity to rainbow trout embryos/alevins.  
[http://www.trcr.bc.ca/docs/2003-davies\\_etal.pdf](http://www.trcr.bc.ca/docs/2003-davies_etal.pdf)
- [43] Hamilton, S. Buhl, K. Acute Toxicity of Boron, Molybdenum, and Selenium to Fry of Chinook Salmon and Coho Salmon. 1990. U.S Fish and Wildlife Service, National Fisheries Contaminant Research Center.  
<http://www.springerlink.com.ezproxy.its.uu.se/content/k15366jw62x49466/fulltext.pdf>
- [44] van Vlaardingen, P.L.A. Posthumus, R. Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. Environmental Risk Limits for Nine Trace Elements. 2005. RIVM report 601501029/2005.  
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501029.html>
- [45] Diamantino, T. Guilhermino, L. Almeida, E. Soares, A. Toxicity of Sodium Molybdate and Sodium Dichromate to *Daphnia magna* Straus Evaluated in Acute, Chronic, and Acetylcholinesterase Inhibition Tests. 2000. *Ecotoxicology and environmental Safety* 45, 253 - 259 (2000)
- [46] Reid, S.D. Physiological impact of acute molybdenum exposure in juvenile kokanee salmon (*Oncorhynchus nerka*). 2002. Department of Biology, Okanagan University College, Tillgänglig på science direct. <http://www.sciencedirect.com/>
- [47] Miljörapport 2006 Sandvik AB, 2006
- [48] Sandvik AB MKB, 2002
- [49] Gästriklands vattenvårdsförening:  
a, Data 2007  
b, Årsrapport 2006
- [50] Technical guidens document, EU. <http://ecb.jrc.it/tgd/>
- [51] Petersson, G. Kemisk Miljövetenskap. 2006. Kemi- och Bioteknik, Chalmers