

# MOLYBDEENI JA SEN LIUKOISET YHDIKSET

## HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

### Yksilöinti ja ominaisuudet

#### Molybdeenitrioksidi

CAS No	1313-27-5
EEC No	042-001-00-9
EINECS No	215-204-7
Kaava	MoO <sub>3</sub>
Synonyymit	Molybdeeni(VI)oksidi Molybdeenianhydridi
Molekyylipaino	143,95
Tiheys	4,50
Sulamispiste	795°C
Kiehumispiste	1155°C
Varoitusmerkit	Xn (molybdeenitrioksidi)
R-lauseet	36/37-48/20/22 (molybdeenitrioksidi)

Molybdeenitrioksidi on valkea tai kellertävä tai sinertävä jauhe. Se liukenee hieman veteen.

Ammoniummolybdaatti on valkoinen jauhe, joka liukenee veteen.

Natriummolybdaatti on valkoinen kiteinen aine, joka liukenee hieman veteen.

### Esiintyminen ja käyttö

Molybdeenitrioksidia käytetään terästen valmistuksessa, katalyyttinä, pigmenteissä, korroosionestoaineena, emaleissa, sekä kemiallisen analytiikan reagenssina.

Natriummolybdaattia käytetään pigmenttien valmistuksessa, korroosionestoaineena, metallien pintakäsittelyssä, laboratorioreagenssina ja kasvien ja eläinten ravinteissa.

#### Aineenvaihdunta

Molybdeeni imeytyy nopeasti hengitysteitse ja nieltynä. Se erittyy molybdaattina eikä kerry elimistöön pitkäaikaisesti. Niellystä molybdeenistä imeytyy ihmisellä 28–77%, ja virtsaan siitä erittyy 17–80% (Vyskocil ja Viau, 1999). Ulosteen mukana eliminoituu noin puolet virtsan kautta poistuvasta määrästä.

Molybdeeni on elimistölle välttämätön hivenaine. Altistumattomien henkilöiden viiterajaksi virtsassa on asetettu 1340 nmol/l (Kiilunen, 2002). Vuonna 2003 suoritetuissa Työterveyslaitoksen palveluanalyysseissä kahden näytteen keskiarvoksi ilmoitettiin 76,5 nmol/l (TTL, 2004).

### Terveysvaikutukset

## Ihmisiä koskevat tiedot

Molybdeenitrioksidi ärsyttää limakalvoja ja silmiä.

Päivittäinen marsujen altistaminen tunnin ajan hengitysteitse molybdeenitrioksidille pitoisuudella 250 mg/m<sup>3</sup> (vastaten 164 mg/m<sup>3</sup> molybdeenia) aiheutti erittäin voimakasta ärsytystä (Fairhall työtovereineen, 1945). Eläimillä esiintyi ruokahaluttomuutta, ripulia, lihasten koordinaatiohäiriötä sekä karvan lähtöä. 51 eläimestä 26 kuoli kymmenennen yhden tunnin altistuksen jälkeen.

Molybdeenioksidin tuotantolaitoksen työntekijöillä havaittiin kohonnut seerumin keruloplasmiini- ja uraattipitoisuus. Työntekijät olivat keski-ikänsä 30,8 vuotta. He olivat altistuneet keskimäärin neljän vuoden ajan pitoisuudelle 9,5 mg liukoista molybdeenia/m<sup>3</sup> (Walravens työtovereineen, 1979). Kontrolliryhmän virtsan molybdeenipitoisuus oli 20–230 ug molybdeenia/l, ja altistuneiden 120–11000 ug/l.

Itävaltalaisessa tutkimuksessa molybdeenioksidille altistuneista 43 metallitehtaan työntekijästä 33:lla oli hengitystieoireita, ja osalla todettiin subkliininen keuhkorakkulatulehdus (Ott työtovereineen, 2004). Altistustasoa ei ilmoitettu, oireisten keski-ikä oli 40 vuotta.

Tapausselostus vuosikymmenen ajan molybdeenille altistuneen sähkömiehen kihdistä on äskettäin julkaistu. Altistustasoksi arveltiin 2–10 mg/m<sup>3</sup> kokonaispölyä, josta 79–95% oli molybdeenia (Selden työtovereineen, 2005). Altistumista tapahtui kuumennettaessa, leikatessa ja hioessa metallia, joten molybdeenitrioksidin mukanaoloa pölyssä ei voine pois sulkea.

## Eläinkokeiden havainnot

Molybdeenitrioksidi voi ärsyttää limakalvoja. Natriummolybdaatti ärsyttää ihoa ja silmiä.

Ammoniummolybdaatin välitöntä myrkyllisyyttä kuvaava LD50 suun kautta rotilla on 333 mg/kg.

Molybdeenitrioksidin myrkyllisyyttä kuvaavaksi LD50- arvoksi suun kautta rotilla on arvioitu 125 mg/kg.

Altistettaessa rottia ja hiiriä hengitysteitse pitoisuuksille 0,10, 30 ja 100 mg molybdeenitrioksidia kuutiometrissä ilmaa kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa kahden vuoden ajan havaittiin annoksista riippuvaa lisääntyntä keuhkokasvainten ilmaantuvuutta hiirillä ja koirasrotilla (NTP, 1997; Chan työtovereineen, 1998). Samassa tutkimuksessa havaittiin myös annoksesta riippuvaa kroonista hengitystietulehdusta kummankin eläinlajin molemmilla sukupuolilla.

Kokeellisesti on havaittiin molybdeenille altistuneilla hiirillä hidastunutta sikiönkasvua ja sikiön luuston luutumisen vähenemistä (Wide, 1984)

## HTP-arvon perusteet

Molybdeenin liukoisten yhdisteiden työilmaraaja-arvoa asetettaessa keskeisiä ovat niiden hengityselinvaikutukset. Kokeellisesti molybdeenitrioksidi on jo pitoisuudesta 10 mg molybdeenitrioksidia kuutiometrissä ilmaa (vastaten 6,8 mg molybdeenia kuutiometrissä ilmaa) tilastollisesti merkitsevästi lisääntyneen määrän keuhkokasvaimia. Tästä pitoisuudesta lähtien ekstrapolointi hengitystilavuuksien ja altistusaikojen suhteessa johtaa alimpaan haitalliseksi tunnettuun pitoisuuteen 0,6 mg molybdeenitrioksidia (tai 0,4 mg molybdeenia) kuutiometrissä ilmaa.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että molybdeenin työperäisiä haittoja voidaan vähentää asettamalla sen HTP-arvoksi 0,5 mg kuutiometrissä ilmaa kahdeksan tunnin vertailuaikana.

## Eri asettajien ilman epäpuhtauksien vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman molybdeenin liukoisten yhdisteiden pitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomaus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	
Suomi	2005	-	5	-	-	-	-	Mo: na
Ruotsi	2005	-	5	-	-	-	-	Mo: na
Norja	2003	-	5	-	-	-	-	Mo: na
Tanska	2005	-	5	-	-	-	-	Mo: na
Hollanti	2006	-	5	-	-	-	-	Mo: na
Saksa	2006	-	-	-	-	-	-	-
Englanti	2005	-	5	-	10	-	-	Mo: na
Ranska	2004	-	5	-	10	-	-	Mo: na
ACGIH	2006	-	0,5	-	-	-	-	Mo: na
Ehdotus, Suomi	2007	-	0,5	-	-	-	-	Mo: na

## Viitteet

- Chan, P; Herbert, R; Roycroft, J. ja muut (1998): Lung Tumor Induction by Inhalation Exposure to Molybdenum Trioxide in Rats and Mice, *Toxicol Sci* 45, 58-65
- Droste, J; Weyler, J; van Meerbeck, J. ja muut (1999): Occupational Risk Factors of Lung Cancer: A Hospital Based Case-Control Study, *Occup Environ Med* 56, 322-327
- Fairhall, L; Dunn, R; Sharpless, N. ja muut (1945): The Toxicity of Molybdenum, *U.S. Public Health Bulletin* 293, 36 s
- Kiilunen, M. (2002): Molybdeenin biomonitorointi, *Biomonitorointiuutiset* 2/2002, 4
- NTP (1997): Toxicology and Carcinogenesis Studies of Molybdenum Trioxide (CAS No. 1313-27-5) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies), National Toxicology Program, Technical Report Series No. 462, U.S. Department of Health and Human Services,

- Ott, H; Prior, C; Herold, M. ja muut (2004): Respiratory Symptoms and Bronchoalveolar Lavage Abnormalities in Molybdenum Exposed Workers, *Wien Klin Wochenschr* 116 (Suppl 1), 25-30
- Selden, A; Berg, N; Söderbergh, A. ja muut (2005): Occupational Molybdenum Exposure and a Gouty Electrician, *Occup Med* 55, 145-148
- TTL (2004): Biologisen monitoroinnin palveluanalytiikan vuositilasto 2003, Työterveyslaitos, Helsinki, 66 s
- Vyskocil, A. ja Viau, C. (1999): Assessment of Molybdenum Toxicity in Humans, *J Appl Toxicol* 19, 185-192
- Walravens, P; Moure-Eraso, R; Solomons, C. ja muut (1979): Biochemical Abnormalities in Workers Exposed to Molybdenum Dust, *Arch Environ Health* 34, 312
- Wide, M. (1984): Effect of Short-Term Exposure to Five Industrial Metals on the Embryonic and Fetal Development of the Mouse, *Environ Res* 33, 47-53