



Strategi for risikohåndtering af molybdæntrioxid (MoO₃)

1. Resume

Molybdæntrioxid er en uorganisk forbindelse, der markedsføres i to kvaliteter: ren kvalitet ("pure grade") molybdæntrioxid og teknisk kvalitet ("Technical grade") molybdæntrioxid.

Molybdæntrioxid er en af kilderne til molybdæn. Molybdæn findes i miljøet og er også den bestanddel, som genererer molybdæntrioxids økotoksicitet og humane toksicitet. Derfor er det ofte kun molybdæn, der omtales i strategien og ikke molybdæntrioxid.

Molybdæntrioxid er ikke underlagt andre tiltag i REACH og der er heller ikke anden regulering i pipelinen. "Molybdæn" (herunder også molybdæntrioxid) er til gengæld underlagt en række regler vedr. affaldsbortskaffelse og udledning til miljøet.

Der er ikke identificeret vurderinger af molybdæntrioxids risiko for hverken miljø eller sundhed. Den vigtigste eksponering og mulige risiko synes at være via indånding i arbejdsmiljøet. Desuden viser monitoringsdata for molybdæn (herunder molybdæntrioxid) i miljøet generelt, at koncentrationerne i overfladevand, grundvand og jord er lave og ikke overstiger de relevante tærskelværdier eller kvalitetskriterier. Molybdæn genanvendes i forbindelse med de væsentligste anvendelser, er naturligt forekommende samt udledes fra kulkraftværker, forventes molybdæntrioxid ikke at bidrage væsentligt til molybdæneksposering af mennesker via miljøet.

Samlet set er det vurderet, at molybdæntrioxid ikke udgør en uacceptabel risiko for hverken miljø eller sundhed.

2. Baggrund

Molybdæntrioxid er på LOUS listen som følge af den harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende.

Ifølge REACH-registreringen ligger pure grade i tonnagebåndet 10.000-100.000 ton/år. Dette er under grænsen på 100 t/å i Danmark som er sat for optagelse på LOUS-listen og pure grade molybdæntrioxid ville derfor ikke i dag opfylde kriterierne for LOUS-listen, mens technical grade ligger mellem 100.000-1.000.000 ton/år og stadig opfylde kriterierne for optagelse på LOUS listen.

3. Kortlægningsdata

Det skal bemærkes, at de fleste af de informationskilder i dette projekt ikke skelner mellem den rene og den tekniske kvalitet, men generelt blot henviser til "molybdæntrioxid".

Molybdæntrioxid kan være en kilde til molybdæn i miljøet. Gennemgangen af lovgivning vedrørende affald, emissioner og forekomst i miljøet, omfatter derfor også lovgivning, som er rettet mod "molybdæn".

Endvidere gennemgår kapitlerne vedr. sundhed og miljø også viden om molybdæn, som er den bestanddel, der ligger til grund for molybdæntrioxids økotoxicitet og systemiske humane toksicitet.

3.1. Anvendelser

Fremstilling og forbrug

Ren molybdæntrioxid, som markedsføres til salg, fremstilles to steder i EU og teknisk kvalitet ét eller to steder i EU uden for Danmark. Desuden kan ren kvalitet molybdæntrioxid fremstilles direkte i katalysatorblandinger fra andre udgangsmaterialer, som indeholder molybdæn. Denne proces resulterer ikke i fremstilling af molybdæntrioxid som et frit stof, men som en bestanddel af selve katalysatorblandingen. En sådan produktion foregår i Danmark.

De følgende mængder (herunder import og fremstilling af molybdæntrioxid som stof og import som del af blandinger) er blevet registreret under REACH:

- Ren kvalitet molybdæntrioxid: 10.000 - 100.000 tons/år
- Teknisk kvalitet molybdæntrioxid: 100.000 - 1.000.000 tons/år.

Baseret på tal fra IMO (International Molybdenum Association), som underbygges af tal fra Eurostat samt en 2010 rapport fra Europa-kommissionen, estimeres det samlede europæiske forbrug af molybdæntrioxid (ren og teknisk kvalitet) imidlertid til cirka 48.000 tons/år.

Årsagen til disse uoverensstemmelser er ikke blevet identificeret, men kan muligvis skyldes dobbelt-registreringer under REACH.

På grundlag af de foreliggende oplysninger estimeres det, at såvel det globale forbrug som forbruget i EU af molybdæntrioxid (ren og teknisk kvalitet) fordeler sig som følger:

- Ca. 80-90% anvendes som legering i forskellige typer af stål
- Ca. 10% anvendes til katalysatorer (primært til raffinaderier)
- Ca. 5% anvendes til superlegeringer
- Ca. 0,5% har andre anvendelser

"Andre anvendelser" omfatter brug af molybdæntrioxid til formulering/produktion af følgende blandinger og artikler: Vandbehandlingskemikalier, keramiske tilsætningsstoffer/emaile fritter, pigmenter, overfladebehandlingsmidler til metal og sintrede metaltilsætningsstoffer. I disse anvendelser omdannes molybdæntrioxid til andre forbindelser af molybdæn/molybdat og en eventuel forbrugereksponeering vil være til disse stoffer. Et groft skøn over mængden anvendt til "andre anvendelser" beløber sig til ca. 240 tons molybdæntrioxid/år i EU baseret på et forbrug på 48.000 tons/år.

Ren molybdæntrioxid anvendes til fremstilling af katalysatorer (primært til raffinaderier) samt til de ovennævnte "andre anvendelser", mens begge kvaliteter

kan anvendes til produktion af stål og andre legeringer. Dog anvendes hovedsageligt den billigere tekniske kvalitet som molybdæn-kilde til stål og andre legeringer.

Der kan være nogen import til EU af varer, der indeholder molybdæntrioxid som flammehæmmer (f.eks. i polyester). Dette kan imidlertid hverken bekræftes eller kvantificeres på basis af de fundne oplysninger.

Så vidt vides, fremstilles der ikke stål eller andre legeringer med molybdæntrioxid, i Danmark. Dette bekræftes af statistikker, som viser, at der ikke importeres teknisk kvalitet molybdæntrioxid til Danmark.

Der produceres katalysatorer i Danmark, som anvender importeret ren molybdæntrioxid og molybdæntrioxid, som dannes ud fra andre molybdænenforbindelser, som et integreret trin i produktionsprocessen. Mere end 95% af disse katalysatorer eksporteres. Data er for sparsomme eller fortrolige til at kunne identificere andre anvendelser af molybdæntrioxid i Danmark. Data fra det danske Produktregister viser, at der årligt importeres omkring 400-450 tons ren kvalitet molybdæntrioxid til Danmark.

Generelt forventes det, at anvendelsen af molybdæntrioxid vil stige i takt med øget efterspørgsel efter svovl-reducerende katalysatorer fra raffinaderier (behov for renere brændstoffer baseret på oliereserver, der indeholder mere svovl end tidligere) og behovet for højstyrke-stål f.eks. til lettere køretøjer (som kræver mindre brændstof) og til kulfyrede kraftværker, som skal til at anvende højere temperaturer i fremtiden.

Affaldshåndtering

Langt størstedelen af det molybdænen-affald, som stammer fra anvendelsen af molybdæntrioxid, kommer fra anvendelse til fremstilling af katalysatorer og legeringer. Det meste af affaldet bliver genvundet på grund af det økonomiske incitament til at genbruge molybdæn. En mindre del molybdæntrioxid anvendes til fremstilling af forskellige blandinger og artikler (f.eks. keramik, pigmenter og kemikalier til vandbehandling). I de fleste af disse produkter omdannes molybdæntrioxid til andre molybdænenforbindelser og ender i miljøet eller i forskellige affaldsstrømme. Der er ingen tilgængelige data, der estimerer niveauet af molybdæntrioxid i de forskellige affaldsstrømme, men det virker rimeligt at konkludere, at mængden er minimal på grund af den kemiske transformation, som molybdæntrioxid undergår i disse anvendelser.

Udledninger af molybdæntrioxid eller molybdænenforbindelser til miljøet fra f.eks. lossepladser og spildevand, anses for begrænset, da der sker en effektiv genvinding af molybdæntrioxid fra de vigtigste anvendelser.

3.2 Eksisterende regulering

Ren kvalitet molybdæntrioxid er klassificeret som muligt kræftfremkaldende og for luftvejs- og øjenirritation. Teknisk kvalitet er i mangel af en harmoniseret klassificering blevet selvklassificeret af industrien. Denne selvklassificering er i overensstemmelse med den harmoniserede klassificering for ren kvalitet i forhold til kræftfremkaldende egenskaber. Imidlertid er teknisk kvalitet ikke blevet selvklassificeret for respiratorisk irritation og alvorlig øjenirritation, da REACH Molybdænkonsortiet er uenig med denne klassificering.

Tabel 1. Harmoniseret klassificering af ren molybdæntrioxid.

Fareklasse og – kategori	Faresætninger	Piktogram
Carc 2	H351 Mistænkt for at fremkalde kræft	
STOT SE 3 (Specifik målorgantoksicitet – enkelt eksponering)	H335 Kan forårsage irritation af luftvejene	
Eye irrit. 2	H319 Forårsager alvorlig øjenirritation	

Tabel 2. Selvklassificering af teknisk kvalitet molybdæntrioxid.

Fareklasse og – kategori	Faresætninger	Piktogram
Carc 2	H351 Mistænkt for at fremkalde kræft	

Molybdæntrioxid er ikke underlagt anden REACH regulering og der er heller ikke anden regulering i pipelinen.

"Molybdæn" (herunder molybdæntrioxid) er underlagt en række regler vedr. affaldsbortskaffelse og udledning til miljøet.

Udover at være omfattet af den almindelige lovgivning vedr. farligt affald er der særlige affaldskoder, som adresserer anvendelsen af molybdænforbindelser i katalysatorer. EU lovgivningen om kontrol med grænseoverskridende transport af farligt affald og bortskaffelse (EU's implementering af Basel-konventionen) fastsætter krav vedrørende molybdæn, men undtager f.eks. molybdæn i skrot (som metal og metallegering) og som katalysator-affald fra forbuddet mod eksport til lande, der ikke er omfattet af OECD-beslutningen. Der er særlige danske bestemmelser relateret til udledning af molybdæn med losseplads-perkolat (20 µg/liter grundvand).

EU-lovgivningen omhandler udledninger til og forekomst af molybdæn i overflade- og grundvand og danske bestemmelser fastsætter standarder for tilstedeværelsen af molybdæn i drikkevandet og i luften.

Tabel 3. grænseværdier i vandmiljøet, drikkevand og luft

Område	Kvalitetskriterier
Ferskvand generelt	67 µg molybdæn/l
Saltvand generelt	6,7 µg molybdæn/l
Ferskvand short term	587 µg molybdæn/l
Saltvand short term	587 µg molybdæn/l

Drikkevand både ved indgang til ejendommen og ved tapning	20 µg molybdæn/l
Luft i arbejdsmiljøet	5 mg molybdæn/m ³

Der er også danske bestemmelser om indhold af molybdæn i klapmateriale (sediment der fjernes fra f.eks. havne og sejlrender og dumpes i udpegede havområder).

Molybdæn er også underlagt konventionerne for Østersøen (HELCOM) og Middelhavet som et skadeligt ("engelsk: noxious") stof med opfordring til streng kontrol af emissioner fra landbaserede kilder.

Indhold og frigivelse af "molybdæn" (som kunne stamme fra molybdæntrioxid) er omfattet af EU blomstens miljømærkekriterier for sanitetsarmaturer.

3.3 Miljø-/sundhedsrisici

3.3.1 Datagrundlag

Strategien er baseret på de data der er fremkommet under gennemgangen i forbindelse med LOUS rapporten. Det vurderes, at datagrundlaget er tilstrækkeligt, nogle områder af eksponering er dog belyst i mindre grad, men viser en generel trend. Datakvalitet i de fleste tilfælde er tilstrækkelig med visse undtagelser, hvor studierne ikke er robuste nok.

Derudover er der uenighed mellem registranten og REACH i forbindelse med fortolkningen af studierne der ligger til grund for klassificering for respiratorisk irritation og alvorlig øjenirritation.

3.3.2 Farevurdering

Molybdæntrioxid er en af kilderne til molybdæn. Molybdæn findes i miljøet og er også den bestanddel, som er ansvarlig for molybdæntrioxids økotoksicitet og humane toksicitet.

Miljø

Molybdæn er et naturligt forekommende element med gennemsnitlige koncentrationer på 12 til 16 ppm i havvand og 1 ppm i jordskorpen. Oxidationstrin +6 anses for at være det mest fremtrædende i oxiderede akvatiske og terrestriske miljøer, dvs. typisk som molybdat-ionen, MoO₄²⁻. I jord anses molybdæn for relativt immobil med en adsorptionskonstant på 150-2000 mg/kg afhængig af jordens indhold af ler og organisk materiale. I atmosfæren er molybdæn sandsynligvis kun til stede i den oxiderede form.

Der eksisterer effekt-data for et stort antal organismer i vandmiljøet (baseret på forsøg med molybdat-ionen). Molybdæn (testet som molybdat) er ikke særligt giftigt i vandmiljøet. De rapporterede akutte EC₅₀ / LC₅₀-værdier er alle over 100 mg Mo/l, mens den laveste kroniske effekt-værdi er > 17 mg Mo/l i ferskvand og 4,4 mg Mo/l i saltvand.

Sundhed

Ren kvalitet molybdæntrioxid er klassificeret som muligt kræftfremkaldende og for luftvejs- og øjenirritation. Teknisk kvalitet er selvklassificeret af industrien.

Selvklassificeringen er i overensstemmelse med den harmoniserede klassificering i forhold til kræftfremkaldende egenskaber. Imidlertid er teknisk kvalitet ikke blevet selvklassificeret for respiratorisk irritation og alvorlig øjenirritation, da REACH Molybdænkonsortiet er uenig med denne klassificering.

Molybdæn er essentielt grundet dets funktion i forskellige enzym-systemer. Mangelsymptomer i mennesker resulterer i tachycardi (unormalt hurtigt hjerteslag), svær bifrontal hovedpine, natteblindhed, kvalme, opkastning og perioder med sløvhed, desorientering og koma. Mangelsymptomer er set efter indtag af TPN ("total parenteral nutrition") og hos børn / unge med Crohns sygdom og medfødte stofskiftesygdomme. "Naturligt forekommende" molybdænmangel er ikke blevet identificeret i mennesker eller dyr.

Den systemiske toksicitet af molybdæn synes at være forbundet med molybdationen og således med opløseligheden af molybdæn. Molybdæntrioxid er delvist opløseligt, om end i mindre grad end molybdatsalte. Den toksiske virkningsmekanisme er ofte forbundet med det faktum, at molybdæn, kobber og sulfat har et komplekst indbyrdes forhold i kroppen. Balancen mellem molybdæn og kobber i kroppen kan blive forstyrret efter forhøjet indtag af molybdæn. Dette kan føre til kobbermangel (især når indtaget af sulfat er utilstrækkeligt) med symptomer på svær kobber-mangel: anæmi, neutropeni (færre hvide blodlegemer, hvilket øger sårbarheden for infektion) og osteoporose/knogleskørhed.

Disse symptomer på systemisk toksicitet blev dog ikke observeret i et toårigt carcinogenicitets-studie med molybdæntrioxid i mus og rotter. Symptomerne er blevet set i humane studier med høje doser af molybdænforbindelser, men det er generelt ikke muligt at drage endelige konklusioner på baggrund af disse studier.

Molybdæntrioxid menes at have potentiale for irritation på grund af den stærke forsuringsreaktion ved opløsning/dissociation i vand. Ovennævnte carcinogenicitets-studie viste effekter i luftvejene, herunder alveolær/bronchiolær karcinomer, især i mus, som blev fortolket til at indikere mulige kræftfremkaldende egenskaber. Derfor er molybdæntrioxid underlagt harmoniseret klassificering som muligt kræftfremkaldende i kategori 2.

Molybdæntrioxid er også klassificeret som irriterende ved inhalation og øjenkontakt. Ræsonnementet bag denne harmoniserede klassificering er ikke tilgængelig, men baseret på foreliggende data fra irritations-studier og et nyligt indåndingsstudie for akut toksicitet, er REACH Molybdænkonsortiet uenig med disse klassificeringer.

Et humant studie indikerer en vis sammenhæng mellem molybdæn-indhold i blodet og sub-normale koncentrationer af sædceller og sædmorfologi i personer, der søger behandling i fertilitetsklinikker. Det er ikke klart, om disse øgede molybdæn-niveauer i blodet stammer fra arbejdsmiljøet eller miljømæssige kilder. Nogle reproduktionsskadelige effekter er set ved relativt høje doser af molybdæn og indikationer af effekter er set i et ikke-entydigt humanstudie. Tilgængelige data har ikke ført til klassificering for denne effekt.

3.3.3. Eksponering

Relativt høje inhalationseksponeringer er set i nogle arbejdsmæssige sammenhænge, f.eks. fra en molybdænsulfid ristnings-proces, som fremstiller teknisk kvalitet molybdæntrioxid. Biomoniteringsdata fra sådanne undersøgelser

er imidlertid ikke altid i overensstemmelse med eksponeringsniveauer i indåndingsluften og observerede kliniske symptomer.

Forbrugereksposering og den generelle befolknings udsættelse for molybdæntrioxid eller molybdænforbindelser, som stammer fra molybdæntrioxid, vurderes til at være lav.

Data for eksponering via miljøet er få, men de, der er til rådighed, indikerer lave molybdæn-niveauer, som integrerer alle molybdæn-kilder, herunder f.eks. molybdæn/molybdæntrioxid som udledes fra kulkraftværker. Desuden viser monitoringsdata for molybdæn (herunder molybdæntrioxid) i miljøet generelt set, at koncentrationerne i overfladevand, grundvand og jord er lave, og ikke overstiger de relevante tærskelværdier eller kvalitetskriterier.

De tilgængelige data er ikke robuste nok til at vise eventuelle tidsmæssige udviklingstendenser i eksponeringsniveauer.

Da molybdæn genanvendes i forbindelse de væsentligste anvendelser, er naturligt forekommende samt udledes fra kulkraftværker, forventes molybdæntrioxid ikke at bidrage væsentligt til molybdæneksposering af mennesker via miljøet.

I Danmark anses de vigtigste emissioner af molybdæntrioxid at være emissioner fra kulfyrede kraftværker og affaldsforbrændingsanlæg. Disse kilder til udslip er også relevante på EU-plan. Nogle EU-lande har endvidere betydelig metalindustri, som bidrager yderligere til udledninger til miljøet.

Kortlægningen har identificeret følgende datamangler for molybdæntrioxid:

- Den samlede mængde molybdæntrioxid anvendt i EU.
- Mængden af molybdæntrioxid anvendt til de forholdsvis små anvendelser af stoffet, dvs. til andre anvendelser end produktion af raffinaderi-katalysatorer og legeringer.
- Viden om eksponeringsniveauer i arbejdsmiljøet i forbindelse med fremstilling og industriel anvendelse af molybdæntrioxid, især ved produktion af stål og legeringer. Det skal bemærkes, at sådan fremstilling/produktion finder sted uden for Danmark.

3.3.4. Identifikation af miljø- og sundhedsrisici

Sundhed

Kortlægningen af molybdæntrioxid har ikke givet anledning til bekymring for eksponering af hverken forbrugere eller arbejdstagere i Danmark. Den vigtigste eksponering og mulige risiko forbundet med molybdæntrioxid synes at være via indånding i arbejdsmiljøet, men her er anvendelse af stoffet underlagt grænseværdier og særlige forholdsregler som følge af de kræftfremkaldende egenskaber.

I betragtning af, at molybdæn genanvendes i forbindelse med stoffets væsentligste anvendelser, at molybdæn er naturligt forekommende, og at stoffet udledes fra kulkraftværker, forventes molybdæntrioxid ikke at bidrage væsentligt til molybdæneksposering af mennesker via miljøet.

Miljø

Molybdæn er naturligt forekommende i miljøet og molybdæntrioxid er en af kilderne til molybdæn i miljøet. De identificerede monitoringsdata for molybdæn er under de relevante tærskelværdier/kvalitetskriterier og derfor giver

koncentrationen af molybdæntrioxid ikke anledning til bekymring for miljøet i Danmark.

3.4 Alternativer

Der er alternativer til molybdæntrioxid, men de er enten betydeligt dyrere, ikke tilgængelige i væsentlige mængder (f.eks. platin) eller deres tekniske egenskaber er ringere i forhold til molybdæn-trioxid for den specifikke anvendelse. Dette gælder især for alternativer til molybdæntrioxid anvendt til fremstilling af katalysatorer, stål og andre legeringer.

Nærværende studie går ikke i dybden med alternativer til en række mindre anvendelser til fremstilling af kemiske blandinger og artikler, da disse anvendelser kun vurderes at tegne sig for ca. 0,5% af det samlede forbrug, og da molybdæntrioxid tilmed er blevet omdannet til andre molybdænforbindelser eller molybdat, før forbrugeren eksponeres.

Alt i alt, er molybdæntrioxid i øjeblikket den bedste løsning ud fra et økonomisk, teknisk samt miljø- og sundhedsmæssigt perspektiv; navnlig med hensyn til anvendelser, som kræver materialer med stor holdbarhed, såsom katalysatorer, stål og andre legeringer.

4. Udfordringer, tiltag og effekt

a. Udfordringer

Der ikke er identificeret en uacceptabel risiko for hverken forbrugere, arbejdstagere eller miljø. Desuden er molybdæntrioxid, på grund af sin klassificering som kræftfremkaldende, underlagt krav til arbejdsmiljøet og anden regulering for anvendelse i Danmark og EU. Desuden ses ikke høje niveauer i miljøet.

Den tekniske kvalitet af molybdæntrioxid har ikke en harmoniseret klassificering og selvklassificeringen indeholder hverken respiratorisk irritation eller alvorlig øjenirritation. Alle notifiers har selvklassificeret for Carc 2. Miljøstyrelsen vurderer derfor at det ikke er nødvendigt at foreslå en harmoniseret klassificering på nuværende tidspunkt, da det ikke vil have betydning for håndteringen af stoffet.

Kortlægningen giver ikke anledning til at foreslå yderligere tiltag for at reducere brugen af molybdæntrioxid, hverken i Danmark eller i EU.

b. Tiltag

Der skal ikke foretages yderligere tiltag for molybdæntrioxid.