

4 5. モリブデン

[物質名] モリブデン; Mo

CAS=7439-98-7

4 5. 1 物理化学的性状

還元されたものは灰色の粉末。焼結あるいは融解すると曇りのある白色金属。真空中で昇華するかカルボニル化合物を分解した金属鏡は灰色ないし黒色。極低温から常温、高温に至るまで機能的にきわめて強い。化合物中では+2、3、4、5、6価、および0価の状態が存在する。6価が最も安定である。

名称	モリブデン	酸化モリブデン(IV)	モリブデン酸アンモニウム
化学式	Mo	MoO ₂	(NH ₄) ₂ MoO ₄
原子/分子量	95.95	128.0	196.0
比重	10.28	6.44	2.27
融点	2622±10		
沸点	4800		
溶解度			

参考文献

化学大辞典(1964)共立出版。

4 5. 2 生産量及び用途

平成元年のモリブデン生産量は707tであった。特殊鋼、真空管、耐熱材料、抵抗体、触媒、潤滑剤、電子材料などの用途がある。工業的に有用なモリブデン化合物としてモリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、二硫化モリブデンなどがあり、それぞれ試薬・飼料添加剤・顔料、試薬・顔料・触媒、潤滑剤・触媒、などの用途がある。

参考文献

11691の化学商品(1991)化学工業日報社。

4 5. 3 分析方法

工場排水試験の公定法ではチオシアン酸吸光度法が指定されている(J I S K0102-68)。現在はおもに原子吸光法が使われている。313.3、379.8nmの波長がよく用いられる。フレイムは空気-アセチレンより高温がえられる酸化二窒素-アセチレンの方が感度がよくなる。検出下限としては0.03mg/Lである¹⁾。マンガ、アルカリ土類金属、鉄による干渉に注意を要する。またこの感度では環境水など、低濃度試料の分析に十分とはいえないので、溶媒抽出法が推奨される。キレート剤としてはオキシシンが最適であるという。オキシシン-M I B K抽出-フレイム原子吸光法によりμg/Lレベルの湖水分析を行った例がある²⁾。フレイムレス原子吸光法の検出下限は絶対量として0.05ng³⁾、検水中に換算すると2~3μg/Lである。炉内で難分解性の酸化物を生じる

ので、原子化温度を高くして測定する必要がある。溶媒抽出と組み合わせるとさらに1~2ケタ感度をかせげる。

I C P発光法の感度は、フレイム原子吸光より1ケタよい⁴⁾。溶媒抽出と組み合わせるとかなりの低いレベルまで分析可能になる。

I C P質量分析法はモリブデンも感度よく分析できる。濃縮などの前処理無しでも、検出下限は0.006μg/Lレベルである⁴⁾。

参考文献

- 1) 長谷川敬彦、保田和雄(1972)原子吸光分析、講談社サイエンティフィック、東京。
- 2) 不破敬一郎、下村滋、戸田昭三 編(1980)最新原子吸光分析 原理と応用 II 元素各論、廣川書店、東京。
- 3) 改訂三版 分析化学便覧(1981)丸善、東京。
- 4) 原口敏元、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀(1988)I C P発光分析法、共立出版、東京。

4 5. 4 環境中での挙動

モリブデンの平均地殻存在量は1.5mg/kgである。天然のモリブデンにくわえ、石炭火力発電所などの汚染源からの降下物、フライアッシュに含まれるモリブデンがある。

一般に環境水中のモリブデン濃度は低いといわれるが、これまでの報告値の幅はかなり大きい。アメリカおよびカナダの15河川についての調査では、最高濃度は6.9μg/Lであった¹⁾。一方アメリカの15河川についての別の調査では試料の1/3でモリブデンが検出され、その濃度は2~1500μg/Lという高い値がえられている²⁾。アメリカの百都市の飲料水調査では、最高濃度が64μg/L、中央値は1.4μg/Lであった³⁾。1962~1967年にアメリカで行われた380試料の分析の結果、29.9%からモリブデンが検出され、その濃度範囲は3~1024μg/L、平均値として85.9μg/Lがえられている¹⁾。別の報告によると飲料水のモリブデン濃度の平均値として8μg/Lが報告されている⁴⁾。地下水については0~270μg/L、海水は0.1~0.5μg/Lが報告されている⁵⁾。

海水からの生物へのモリブデンの濃縮は、固着藻類で10~200、植物プランクトンで<3~17、動物プランクトンで2~175、貝類で30~90、魚で~200、イカでは<10が報告されている⁶⁾。

参考文献

- 1) NAS(1977) Drinking Water and Health, National Academy of Science, Washington DC.
- 2) Kopp, J.F. and Kroner, R.C. (1967) Trace metals in waters of the United States: a five year summary of trace metals in rivers and lakes of the United States(October 1 1962 - September 30 1967), Cincinnati, Ohio, US Department of the Interior.
- 3) Durfor, C.N. and Becker, E. (1964) Public water supplies of the 100 largest cities in United States, US Geological Survey, Washington DC.
- 4) Hadjimarkos, D.M. (1967) Effects of trace elements in drinking water on dental caries, J. Pediatr., 70, 967-969.
- 5) Kehoe, R.A., Chalak, J. and Largent, E.J. (1944) The concentration of certain trace metals in drinking water, J. Am. Water Works Assoc. 36, 637-644.
- 6) Brewer, P.G., Riley, J.P. and Skirrow, G. (1975) Chemical Oceanography vol.1, Academic press.

4 5. 5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

ラット、モルモット、豚におけるMo(VI)の腸管吸収は投与後24時間で55~99%であるが、

反すう動物では25~62%、ヒトでは30~70%である。Mo (IV) は消化液中では難溶性であるので吸収率は低い。

吸収後はすみやかに血中、各臓器に分布する。肝・腎・骨に特に高濃度に分布する。ラットを用いた実験によると、Moの生物学的半減期は1.5~2時間と見積られる。また6個であっても、化合物により臓器蓄積のパターンが異なる。胎盤透過性は低い。Mo-銅-硫黄の間には互いに相互作用がある。一般的に、反すう動物とそれ以外の動物でMoの代謝が異なる。反すう動物以外の動物(ヒトを含む)でのMoの排泄経路は尿であるが、化合物、投与量により尿からの排泄量の投与量に対する割合は異なる。反すう動物では、尿とふん便を通じた排泄とが半々である。

(2) ヒトへの健康影響

中心動脈栄養によるMo欠乏症が知られている通り、ヒトにとってMoは必須元素である。インドにおける骨粗しょう症様疾患がMoを高濃度に含む穀類の摂取によるものであるという説がある。

ソ連の高Mo地域における痛風様疾患は、Moの過剰摂取(10~15mgMo/日)によるという説がある。この疾患は関節痛、肝・消化管肥大、血中Mo・キサントキシンオキシダーゼ・尿酸濃度の上昇と銅濃度の減少、尿中銅排泄の促進、などを主な症状とする。

アメリカ・デンバーのMo精錬所の作業員(曝露レベル: 0.15mgMo/日)に関節痛、腰痛、頭痛、皮膚・頭髪の異常などの訴えがあった。彼らの血中・尿中Mo濃度は高値であった。

(3) 短期毒性

経口投与によるラットのLD₅₀は、MoO₃、CaMoO₄、(NH₄)₂MoO₄で、それぞれ125mg、101mg、330mgMo/kg/日である。

モルモットで400あるいは800mgMo/kgを腹腔内単回投与した場合、(NH₄)₂MoO₄、MoO₃では死亡するが、CaMoO₄、モリブデナイトでは死亡がほとんどみられない。

ラットに(NH₄)₂MoO₄として245mgMo/kg/日を与えた場合、肝臓・腎臓に重篤な組織学的変化がみられた。飼料のタンパク含量を10%から20%に増すことで、この変化が軽くなることが報告されている。

ラット、ウサギなどで、H₂MoO₄、Na₂MoO₄あるいは(NH₄)₂MoO₄などを7.5~80mgMo/kg/日程度以上投与した場合、共通して表れる毒性症状として、成長阻害・肝臓のMoおよび銅濃度の増加がある。それに加え、7.5、30、50mgMo/kg/日でラットに骨変形(下顎骨外骨症など)と貧血、50~80mgMo/kg/日でラットに下痢、66mgMo/kg/日でウサギに甲状腺機能低下がみられる。

牛に(NH₄)₂MoO₄を0~50mgMo/lとして飲料水から投与した場合(投与量として0.01~3.7mgMo/kg/日)、成長阻害はみられず、セルロプラスミン非結合銅をともなう血清中銅濃度の増加のみが観察された。

(4) 長期毒性及び発がん性

長期曝露においても短期と類似の結果がえられている。中毒症状として、成長阻害・肝Mo、銅濃度の増加は同じであるが、2~14mgMo/kg dietという比較的低い用量で13週間飼育したラットに毛の色素欠乏症及び脱毛が、17週間の30mgMo/kg/日曝露でウサギに脱毛・皮膚炎・貧血が、8週間の40mgMo/kg/日で、モルモットに脱毛が、それぞれみられている。一方ウシでは7mgMo/kg/日で下痢、るいそう、飢餓性衰弱が観察されている。これらの中毒症状は、硫酸塩

あるいは銅の摂取増加により軽快する。ラットでは硫酸塩(2200mg/kg diet)の添加により、肝Mo・銅蓄積が抑制され、ウサギでは推定LOEL値である15mgMo/kg/日の4倍量の投与による毒性(体重減少・脱毛・皮膚炎など)が60mg銅/kg/日により抑制された。

250mg/kgのMoO₃を週3回、8週間腹腔内投与により、マウスに肺腺がんがみられた。反対にMoにN-ニトロソ化合物による消化管がんを抑制する働きがあることを示す実験結果がえられている。

(5) 生殖及び胎仔毒性

2~14mgMo/kg/日の投与により、雄ラットの75%に輸精管変性による不妊がみられた。飲料水(10mgMo/l; 1.5mgMo/kg/日に相当)、6カ月の曝露により、マウスの胎仔死亡が増加した。

6.8mg/kg/日(Na₂MoO₄)を129日間経口投与した牛は、一般的なMo毒性の他に性欲の低下、輸精管変性がみられた。銅欠乏飼料を与えた妊娠羊に1mg/kg/日のMoを与えたところ、銅欠乏による新生仔の軽度の貧血および脊柱前湾症が増強された。

(6) 遺伝毒性

(NH₄)₂MoO₄はEscherichia coli WP2、WP2uvrAに対し、0.01、0.002Mで変異原性を示した。さらにNa₂MoO₄は、E. coliのUV誘導性変異を10mMで増強、プロフェージ誘導は0.016M Na₂MoO₄で4倍に増加した。

Bacillus subtilis H17、M45に対し、MoCl₅はなし、K₂MoO₄はややあり、(NH₄)₆Mo₇O₂₄は非常に強い変異原性を示した。

4.5.6 水生生物への影響

Amphipod(アミの一種)のAllorchestes compressaを用いた急性毒性試験では、96時間LC₅₀が247.12mg/L¹⁾という値が得られている。しかし、このときpH制御が行われておらず、5.0~5.4の範囲にあり、対照系に比べて低いpH値で若干問題がある数値である。ただし、この他には海洋生物に対する毒性試験データが得られなかった。

モリブデンは魚類に対しては相対的には毒性を示さない元素である。2種類のサケ(Chinook SalmonとCoho Salmon)を用いた急性毒性試験では、96時間LC₅₀が1,000mg/L以上であった²⁾。また、ニジマスを用いた試験でも96時間LC₅₀が1,320mg/Lという値が得られている³⁾。Peterson⁴⁾は4種の魚に対するLC₅₀が6,500~10,000mg/Lの範囲にあることを報告している。

参考文献

- 1) Ahsanullah, M. (1982) Acute toxicity of chromium, mercury, molybdenum and nickel to the Amphipod Allorchestes compressa. Aust. J. Mar. Freshwater Res., 33, 465-474.
- 2) Hamilton, S.J. and Buhl, K.J. (1990) Acute toxicity of boron, molybdenum, selenium to fry of Chinook Salmon and Coho Salmon. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 19, 366-373.
- 3) Goettl J.P. and Davies, P.H. (1976) Water pollution studies. Federal Aid Project F-33-R-11. Colorado Division of Wildlife, Denver, CO, 31-34.
- 4) Peterson, J.R. (ed) (1974) Molybdenum and fish. Ind. Water Eng., 11, 6.

45.7 処理方法¹⁾

水中のモリブデンを除去する方法には、鉄又はアルミニウム水酸化物との共沈がある。塩化第二鉄及び硫酸アルミニウムを用いて、モリブデン(VI) 500 µg/L (存在形態はMoO₄²⁻)を含む人工濁水の凝集沈澱処理を行ったある室内実験の結果は、次のとおりである。モリブデンを含む人工濁水の凝集沈澱処理を行ったある室内実験の結果は、次のとおりである。モリブデンの共沈除去にはpHが大きな影響力を持っており、その順位はpH5>6>7>8>9で、酸性域における処理効果が高かった。塩化第二鉄と硫酸アルミニウムとを比較すると、モリブデンの除去には塩化第二鉄の方が明らかに優れており、特にpHが4-5のときには低注入率で90%程度の除去率がえられた。また、多くの場合、pHが同一の条件では凝集剤注入率を多くするほど除去率は増加した。凝集後のモリブデンの残留濃度(µg/L)と、単位フロック当りのモリブデン共沈量(µg/mgAl)との間に、Freundlich型の吸着等温線と同じ関係が当てはまることが示された。

参考文献

- 1) 中村文雄、真柄泰基(1987) スズ及びモリブデンの除去性に関する研究、水道協会雑誌、Vol. 56, No. 9, p. 16-23.

45.8 法規制等

- (1) 規制対象物質の指定
- (2) 労働環境大気許容濃度

米国 ACGIH¹⁾ 時間荷重平均値: - ppm (5 mg/m³)
(モリブデンおよび水溶性モリブデン化合物。モリブデンとして)

時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(モリブデンおよび水不溶性モリブデン化合物。モリブデンとして)

OSHA¹⁾ 時間荷重平均値: - ppm (5 mg/m³)
(モリブデンおよび水溶性モリブデン化合物。モリブデンとして)

時間荷重平均値: - ppm (10 mg/m³)
(全粉じん中のモリブデンおよび水不溶性モリブデン化合物。モリブデンとして)

時間荷重平均値: - ppm (5 mg/m³)
(粉じん中の吸入可能なモリブデンおよび水不溶性モリブデン化合物。モリブデンとして)

- (3) 環境水水質基準
- (4) 飲料水水質基準
- (5) 発がん性評価

米国EPA²⁾: D (動物実験で発がん性の証拠が不十分で、分類が不可能なもの)

参考文献

- 1) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of

Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2332-2983, January 19, 1989.

- 2) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories, April 1990.