

# Molybden i ytvatten

– En fara för laxfiskar och människor  
vid intag av fisken?

JULIA OHLSSON 2020

MVEK02 EXAMENSARBETE FÖR KANDIDATEXAMENEXAMEN 15 HP  
MILJÖVETENSKAP | LUNDS UNIVERSITET





Omslagsbild: Gregor Moser (u.å.). <https://unsplash.com/photos/QGIJUqnEpCY>



**LUNDS**  
UNIVERSITET

**WWW.CEC.LU.SE**  
**WWW.LU.SE**

Lunds universitet

Miljövetenskaplig utbildning  
Centrum för miljö- och  
klimatforskning  
Ekologihuset  
223 62 Lund



# Molybden i ytvatten

- En fara för laxfiskar och människor vid intag av fisken?

Julia Ohlsson

2020



**LUNDS**  
UNIVERSITET

Julia Ohlsson

MVEK02 Examensarbete för kandidatexamen 15 hp, Lunds universitet

Intern handledare: Maria Hansson, Center for Environmental and Climate Research (CEC), Lunds universitet

Extern handledare: Lisa Elmerfjord, Förorenade områden, Sveriges geologiska undersökning (SGU)

CEC - Centrum för miljö- och klimatforskning

Lunds universitet

Lund 2020

# Abstract

There are around 80, 000 polluted areas in Sweden, of which 1, 000 are classified as very high-risk areas and in need of decontamination. From the *Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB* in Sweden there is a great risk of metals, aliphatic and molybdenum spreading to the *Gullspångs River*. The river is a Natura 2000-area and in the river the so called *Gullspång salmon* is found, which is protected.

Here, a literature review was conducted with the purpose to compile information about the effect molybdenum could have on the resident salmon.

Results show that molybdenum can impact weight in the early life stages but has no major impact on survival. Studies could generally not conclude a high toxicity at lower concentrations. An uptake of molybdenum and accumulation is found. The obtained data shows that liver and gills contained the highest concentrations of molybdenum and muscles contained the lowest concentrations. Exposure to molybdenum did not create a stress response but had an impact on ventilation and oxygen consumption. Delayed mortality was observed in connection with exposure. No target values were found for molybdenum level in fish.

In conclusion, there is currently no target value set for molybdenum in fish, but 73 µg/L is recommended for freshwater. There is an uptake of molybdenum in fish but the amount that is accumulated is minimal. An intake of 65 µg molybdenum/day should not give a negative effect on human health. Molybdenum exposure does likely not pose a high risk for the *Gullspång salmon* but considering the salmon is protected precautions should be taken.

**Keywords:** molybdenum, toxicity, bioaccumulation, fish, salmo, salmo trutta



# Populärvetenskaplig sammanfattning

## Människans bröd, fiskens död?

*Metaller förekommer naturligt i berggrund, jord och vatten. Varje ny metall som upptäckts har medfört nya möjligheter för människan och samhället. Mänsklig aktivitet medför att metaller som länge varit bundna till mineral får en ökad mobilitet. Metallhalten har därför ökat på vissa platser, särskilt vid industrier, vilket medför en ökning av metaller i våra kretslopp. En del metaller är essentiella för djur, växter och människor i mindre koncentrationer men blir giftiga i högre koncentrationer.*

Metallutsläpp i naturen kan medföra ett läckage till sjöar och vattendrag, vilket påverkar fisk, organismer och växter. I naturen bryts metaller inte ner, därför tar det lång tid efter ett utsläpp tills att halterna i miljö och människor minskar. Fisk högt upp i näringskedjan kan därmed innehålla höga halter metaller som överförs till oss människor vid intag av fisken. För att människor inte ska utsättas för onödiga risker behöver förorenade områden saneras.

Den här studien initierades av Sveriges geologiska undersökning (SGU) som inlett en huvudstudie av området till Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB (GEA) vid Vänern. GEA har under lång tid bedrivit verksamhet med stor metallhantering. Eftersom området bedöms utgöra en mycket stor risk för människors hälsa och miljön, är målet att objektet ska saneras. Då molybden är en essentiell metall för djur, växter och människor har studien till syfte att undersöka hur molybden påverkar lax, mer specifikt Gullspångslaxen. Studien har sammanställt tidigare vetenskapliga studier som undersökt molybdens påverkan på fisk inom laxsläktet. Resultat visar att molybden inte är lika toxiskt som förväntat. Det visar sig kräva höga koncentrationer för att få betydande effekt på populationer. Det finns även indikation på att bioackumulering minskar uppåt i näringskedjan.

Studien kommer främst att verka som underlag vid dimensionering av åtgärdsmetod för GEA-området. Förhoppningsvis kan studien även användas som underlag för andra saneringsobjekt. För att Sverige ska uppnå miljömålet *Gifrfri miljö* är sanering inte lösningen. Främst måste användning och spridning av skadliga ämnen minskas. Det kan vara genom särskilda åtgärdsprogram, en för de ställen där ett utsläpp eller läckage sker krävs sanering.





# Innehållsförteckning

<b>Abstract</b> .....	<b>5</b>
<b>Populärvetenskaplig sammanfattning</b> .....	<b>7</b>
Människans bröd, fiskens död? .....	7
<b>Innehållsförteckning</b> .....	<b>9</b>
<b>Ordlista</b> .....	<b>11</b>
<b>1. Inledning</b> .....	<b>13</b>
1.1 Gullspångs Elektrokemiska AB.....	14
1.2 Syfte .....	15
1.3 Frågeställningar .....	16
<b>2. Bakgrund</b> .....	<b>17</b>
2.1 Metaller i miljön och dess spridning .....	17
2.2 Molybden .....	17
2.2.1 Molybdenföreningar .....	17
2.2.2 Egenskaper och användningsområde .....	18
2.2.3 Biologisk roll .....	18
2.3 Laxfiskar .....	19
2.4 Gräns- och riktvärden.....	20
<b>3. Metod</b> .....	<b>23</b>
3.1 Litteraturstudie .....	23
3.1.1 Datainsamling .....	23
3.1.2 Avgränsningar.....	24
3.2 Kompletterande information.....	25

3.3 Etisk reflektion .....	25
<b>4. Resultat .....</b>	<b>27</b>
4.1 Sammanfattande resultat .....	27
4.2 Nuvarande situation i Gullspång .....	29
4.3 Påverkan av molybden vid tidiga livsstadier .....	29
4.3.1 Toxicitet vid tidiga livsstadier .....	29
4.3.2 Överlevnad vid tidiga livsstadier .....	31
4.3.3 Påverkan på vikt vid tidiga livsstadier .....	32
4.4 Upptag av molybden .....	32
4.5 Molybdens påverkan på stressrespons .....	33
4.6 Studie av fysiologiska effekter .....	33
4.6.1 Akut toxicitet .....	33
4.6.2 Påverkan av subletal dos molybden på träningsinducerad stress .....	34
4.6.3 Påverkan på ventilation och syrekonsumtion .....	34
4.6.4 Dosberoende effekt för akuta subletala koncentrationer på ventilation .....	35
4.6.5 Försenad dödlighet i samband med aktivitet .....	35
4.7 Påverkan av olika typ av vatten innehållande molybden .....	36
4.8 Studie av ackumulation .....	37
<b>5. Diskussion .....</b>	<b>39</b>
5.1 Vilket gräns- eller riktvärde kan vara tillämpligt för området vid Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB? .....	39
5.2 Sker det något upptag av molybden från ytvattnet till fisk och ackumuleras detta i fisken? .....	40
5.3 Vid vilka halter av molybden i fisk kan negativ påverkan ske på människors hälsa vid intag av fisken? .....	43
5.4 Utgör molybden någon risk för fisken i Gullspångsälven? .....	43
5.5 Avslutande reflektion .....	44
<b>Slutsats .....</b>	<b>47</b>
<b>Tack .....</b>	<b>49</b>
<b>Referenser .....</b>	<b>51</b>

# Ordlista

AI – Adequate Intake

BAF – Bioackumuleringsfaktor

BCF – Biokoncentrationsfaktor. Kvoten mellan halten av ämnet i testorganismen (hela kroppen) och halten av ämnet i det omgivande vattnet vid den tidpunkt för dynamisk jämvikt mellan upptag och utsöndring uppnåtts

EC<sub>10</sub> – Effekt koncentration där 10% av de exponerade organismerna blir påverkade

LC<sub>15</sub> – Lethal concentration. 15% av de exponerade organismerna dör

LC<sub>20</sub> – Lethal concentration. 20% av de exponerade organismerna dör

LC<sub>50</sub> – Lethal concentration. 50% av de exponerade organismerna dör

LOEC – Lowest observed effect concentration

NOEC – No observed effect concentration

PPB – Parts per billion, 1 ppb = 10<sup>-9</sup>

Subletal – En företeelse vara som inte direkt orsakar döden men som i det långa loppet är starkt skadlig





# 1. Inledning

*Giftfri miljö* är ett av Sveriges 16 miljömål och syftar till att ämnen i miljön inte ska utgöra en oacceptabel risk för människors hälsa eller biologisk mångfald (Sveriges miljömål, u.å.). I arbetet med miljömålet har Sveriges geologiska undersökning [SGU] en stor roll. Det finns idag cirka 80 000 förorenade områden i Sverige varav 1000 av dessa bedöms medföra mycket stora risker för omgivningen och behöver därför åtgärdas (SGU, 2019a). Vilken typ av förorening som förekommer på platsen beror på tidigare verksamhet. Metallförorening är ett exempel på en vanligt förekommande förorening (Statens geotekniska institut [SGI], 2018).

Sanering av förorenade områden är en del i arbetet av miljömålet och för att kunna fastställa och dimensionera åtgärdsmetoder krävs kunskap om föroreningssituationen. Denna studie kommer att undersöka molybdens effekter på lax för att sedan verka som underlag vid dimensionering av åtgärdsmetod för området vid Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB. Från området finns det i dagsläget en risk för att metaller, alifater och molybden läcker ut till Gullspångsälven där den skyddsvärda Gullspångslaxen finns. Molybdens effekter på lax är ett relativt outforskat ämne och kunskap saknas. De fåtal studier som finns tillgängliga är genomförda på fiskar tillhörande laxsläktet, andra fiskar eller vattenlevande djur.

Genom analys och sammanställning av tidigare undersökningar kan denna litteraturstudie bidra med kunskap om det sker ett upptag av molybden från ytvatten och om detta ackumuleras i fisk. Studien kan även medföra kunskap kring vid vilken halt negativa effekter i människor kan uppstå vid intag av fisk innehållande molybden samt om det finns några gräns- eller riktvärden för hur mycket molybden som får förekomma i fisk.

Resultat av studien ska i första hand vara till hjälp vid dimensionering av åtgärdsmetoder inom området för Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB, så att spridningen av molybden begränsas och därmed inte utgör oacceptabel risk för laxen och människor som äter laxen. Med hjälp av studiens resultat kan det senare göras beräkningar på vad som är acceptabelt att släppa ut från industriområdet. Studien även verka som underlag för framtida saneringsobjekt.

## 1.1 Gullspångs Elektrokemiska AB

Gullspång är en ort i Västra Götalands län, beläget cirka en timme norr om Lidköping respektive en timme söder om Örebro. Gullspång är ligger även mellan de två sjöarna Vänern och Skagern. Gullspångs elektrokemiska Fabrik AB (GEA) har under lång tid bedrivit verksamhet med stor metallhantering. Objektet är nu riskklassat till riskklass 1 och är ett av de mest prioriterade områdena i Västra Götalands Län (SGU, 2019b). Det finns nu en stor risk för spridning av metaller, alifater och molybden till Gullspångsälven, belägen precis intill objektet (figur 1). Gullspångsälven är ett Natura 2000-område och i älven finns den skyddsvärda Gullspångslaxen (SGU, 2019b). Ett Natura 2000-område syftar till att skydda särskilt värdefulla arter eller naturtyper inom EU (Naturvårdsverket, 2019a).

Gullspångslaxen är en egen genetisk variation inom arten atlantlax (*Salmo salar*) (Nationalencyklopedin [NE], u.å.a) och är en av få återstående sötvattenlevande laxpopulationer i Europa (Länsstyrelsen i Västra Götalands län, u.å.). Gullspångsälven är ett av Vänerns större tillflöde och en lekplats för Gullspångslaxen (Gullspångs kommun, 2020). Älven har ett stort biologiskt värde med avseende på Gullspångslaxen (Länsstyrelsen i Västra Götalands län, u.å.). Fiske i Gullspångsälven är förbjudet med avseende att skydda laxen (Gullspångslaxen, u.å.).

I en inledande huvudstudie av Martell (2019) har bland annat förhöjda halter molybden uppmätts. En stor fråga är nu om molybden läcker ut i älven från industriområdet och utgör någon risk för Gullspångslaxen med avseende på upptag från ytvatten och bioackumulation.



**Figur 1.** Översiktsbild på området för Gullspångs Elektrokemiska AB. (Kartan är inhämtad från Google Maps, 2020 och är modifierad av författaren med hjälp av översiktsbild av Martell, 2019).

## 1.2 Syfte

På uppdrag av Sveriges geologiska undersökning (SGU) är syftet att undersöka hur Gullspångslaxen påverkas av molybden i Gullspångsälven. Litteraturstudien ska undersöka om och hur lax tar upp molybden, vilka effekter exponering för molybden medför, samt vid vilken haltgräns av molybden i fisk som människor påverkas negativt. Resultatet av litteraturstudien ska verka som underlag för framtida arbete med att dimensionera åtgärdsmetoder för jord och grundvatten som är förorenat av molybden.

## 1.3 Frågeställningar

Följande frågeställningar har undersökts och besvarats i studien:

- Vilket gräns- eller riktvärde kan vara tillämbart för området vid Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB?
- Sker det något upptag av molybden från ytvattnet till fisk och ackumuleras detta i fisken?
- Vid vilka halter av molybden i fisk kan negativ påverkan ske på människors hälsa vid intag av fisken?
- Utgör molybden någon risk för fisken i Gullspångsälven?

## 2. Bakgrund

### 2.1 Metaller i miljön och dess spridning

Metaller förekommer naturligt i berggrund, jord och vatten. En del metaller är livsviktiga för människor, djur och växter vid lägre koncentrationer, men toxiska vid högre koncentrationer (Naturvårdsverket, 2019b). Mänsklig aktivitet har medfört att halten metaller i miljön ökat, särskilt i närheten av industrier. Metaller bryts inte ner i naturen och därmed kan det ta långt tid innan halterna hos människor och miljö minskar (Naturvårdsverket, 2019b).

Många metaller har en relativt långsam spridning i miljön eftersom de ofta binds till partiklar och organiskt material (Åtgärdsportalen, 2018). Dock kan vissa metaller lösas i vatten vilket kan leda till förorenat grundvatten och vattendrag. Spridning av metaller sker oftast via partikelbunden transport med grundvattnet, genom damning eller vinderosion (Åtgärdsportalen, 2018).

### 2.2 Molybden

Molybden är ett metalliskt grundämne som återfinns i den 6:e gruppen i det periodiska systemet. Molybden finns naturligt i jordskorpan, dock endast i väldigt liten mängd (NE, u.å.b). Naturligt förekommer molybden inte i ren form utan som kemiska föreningar. Metallen är i naturen en blandning av sju stabila isotoper (SGU, 2008).

Molybden sprids i mark främst genom vittring och erosion (Walterson, 1999). Eftersom molybden finns naturligt beror halten i grundvattnet bland annat på pH-värde (Waltersson, 1999).

#### 2.2.1 Molybdenföreningar

Det finns fler än 50 oorganiska föreningar av molybden (Rahndahl et al. 1997). Lösliga molybdenföreningar är  $\text{MoO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaMoO}_4$  samt  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Friberg & Kener, 1986 se Rahndahl et al. 1997). Molybden(VI)oxid även kallat molybdentrioxid ( $\text{MoO}_3$ ) är den viktigaste



molybden föreningen eftersom den används vid framställning av andra föreningar (NE, u.å.b). Molybden kan även förekomma i form av molybdat som kan vara både enkärniga och flerkärniga. Natriummolybdat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) är ett exempel på en enkärnig molybdat egenskaper (NE, u.å.b).

I mark och vatten förekommer molybden i oxidationstillståndet VI, men kan under starkt reducerande förhållanden (brist på syre) även förekomma i oxidationstillståndet IV och V (Berggren Kleja et al., 2006). Molybden binds starkt i sura miljöer men är ganska löslig vid höga pH-värden (Berggren Kleja et al., 2006). I jord förekommer molybden adsorberat till järn- och aluminiumoxider, speciellt i sura jordar. Vid reducerande förhållande reduceras molybden och binds då lätt till sulfider och organiskt material. Molybdat ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) är den dominerande formen i vatten (Berggren Kleja et al., 2006).

### 2.2.2 Egenskaper och användningsområde

Molybden har en hög smält- och kokpunkt och är inte särskilt kemiskt reaktivt (SGU, 2008). Vid normala temperaturer i vatten och luft är molybden stabilt. Vid temperaturer på 400-500 °C oxideras metallen och vid temperaturer över 700 °C avgår den i gasform (NE, u.å.b; Walterson, 1999).

Molybden har främst använts inom järn- och stålindustrin på grund av dess fysikaliska egenskaper (NE, u.å.b) och dess unika styrka och styvhet vid höga temperaturer har den brett användningsområde (SGU, 2008). I början ersatte molybden volfram i legerat verktygsstål, då detta var kostnadseffektivt och att molybden har en god svetsbarhet (SGU, 2008). Material med legeringar bestående av molybden får en ökad hårdhet, styrka, seghet och korrosionsbeständighet. Molybden har även god elektrisk ledningsförmåga och låg benägenhet att oxidera. Glödlampor, trådmaterial i elektriska/elektroniska tillämpningar och inom stålindustrin som korrosionsskydd är exempel på användningsområden (SGU, 2008).

### 2.2.3 Biologisk roll

Hos människor är molybden essentiellt ämne då det är en kofaktor till i olika enzymer (NE, u.å.b). Det är även ett essentiellt spårelement och mikronäringsämne för bakterier, växter och djur, främst som anjonen molybdat ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) (NE, u.å.b). Molybden fungerar även som en katalysator för bakterier vid kvävefixering (Britannica Academic, u.å.a). Det är molybdenföreningen natriummolybdat dihydrat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) som molybden är viktig för djur och växter samt agerar som en kofaktor i enzymer (PubChem, u.å.).

## 2.3 Laxfiskar

I ordningen *Salmoniformes* finns cirka 66 arter (Britannica academic, u.å.b), hit hör familjen laxfiskar (*Salmonidae*) (Britannica academic u.å.c). Till *Salmonidae* tillhör fisksläktet laxar och öringar (*Salmo*) (Steele et al., 2008). I släktet *Salmo* hittas bland annat arten öring (*Salmo trutta*) och (atlantisk)lax (*Salmo salar*) (Britannica academic u.å.c). Till *Salmonidae* tillhör även släktet stillahavsfiskar (*Oncorhynchus*) (Britannica academic u.å.d) där finns bland annat arten regnbåge (*Oncorhynchus mykiss*) (Steele et al., 2008).

*S. salar* kan leva i både söt- och saltvatten. Födan som *S. salar* livnär sig på varierar med ålder, men kan vara allt från vattenlevande insekter, fisk, djurplankton och ryggradslösa djur (NOAA Fisheries, u.å.; Fish and Wildlife Service, u.å.).

*S. salar* migrerar under sina levnadsår. Detta innebär att de föds i sötvatten, migrerar till saltvatten för att livnära sig, växa och mogna innan de återvänder till sötvatten för att leka på stället där de föddes (Fish and Wildlife Service, u.å.). Det kan ta upp till tre år innan laxen migrerar till haven (NOAA Fisheries, u.å.). När laxen tagit sig till haven sker en snabb ackumulering av lipider (Hansson et al. 2009). I haven spenderar de cirka 1-3 år innan de återvänder till sötvatten för att leka (Hansson et al., 2009). När laxen förflyttar sig mellan söt- och saltvatten utsätts den för olika stressfaktorer. Detta leder till att olika anpassningar sker under migrationen såsom förändrad metabolism, förändringar i reglering av osmos samt förändrad hormonproduktion (Wagner et al., 2006; Makino et al., 2007a, b; Klemetsen et al., 2003 se Hansson et al., 2009). Den höga fetthalten som laxen lagrat under tiden ute till havs är den primära energikällan, när laxen förflyttar sig och för de biologiska funktionerna (Jones 1959 se Hansson et al., 2009, Hansson et al., 2009).

Det finns flera olika sätt fisk kan få i sig (tung)metaller men de två huvudsakliga sätten är direkt från vattnet eller via födan (Ali & Khan, 2018; Svecevićus et al., 2014; Rajeshkumar & Li, 2018). Metaller kan även ta sig in i fisk genom permeabla membran i muskler och gälar (Rajeshkumar & Li, 2018).

Förekomsten av tungmetaller i sötvatten kan påverkas av faktorer såsom mediets jonstyrka, vattenhårdhet, organiskt material, pH, redoxpotential, metallens valensstillstånd (Ali & Khan, 2018).

Huruvida bioackumulering av metaller sker påverkas av flertalet faktorer hos fisken såsom ålder, storlek, reproduktions cykel, simningsmönster, matningsbeteende och livsmiljö med avseende på geografisk plats (Rajeshkumar & Li, 2018). Bioackumulering av metaller i fisk beror dels på mängden i det omgivande vattnet eller mängden i födan (Ali & Khan, 2018). Mer lösliga ämnen har en större biotillgänglighet och högre toxicitet (Ali & Khan, 2018).

Olika vävnader och organ i fisk ackumulerar olika mängder av tungmetaller. Studier visar på att de högsta halterna tungmetaller ackumuleras i lever, njurar och andra inälvor, medans lägre koncentrationer ackumuleras i muskler, gälar och hud (Ali & Khan, 2018; Rajeshkumar & Li, 2018; Svecevičius et al., 2014). Vid studier där ackumuleringen av koppar, zink, nickel, krom, bly och kadmium studerats så finner man att de högsta halterna ackumuleras enligt följande; njurar, lever, gälar, ryggrad och muskler (Svecevičius et al., 2014). Mer specifikt huruvida upptag och ackumulering av just molybden sker kommer att närmare undersökas i studien.

## 2.4 Gräns- och riktvärden

I dagsläget finns det inte ett specifikt gräns- eller riktvärde för vilka halter molybden fisk får innehålla samt får innehålla för intag av fisken. Vid jämförelse av gräns- eller riktvärdena mellan Sverige, Danmark, Kanada och Australien finns en skillnad. Samtliga gräns- och riktvärden sammanställdes i tabell 1.

I Sverige har Naturvårdsverket tagit fram rapporten *Riktvärden för förorenad mark - modellbeskrivning och vägledning* (2009). Riktvärden vid efterbehandling anger vid vilken föroreningshalt i marken där risker för människor, miljö och naturresurser är acceptabel. Riktvärden är inte juridiskt bindande, att de överskrids innebär inte alltid negativa konsekvenser (Naturvårdsverket, 2009). För känslig markanvändning (KM), till exempel där barn vistas, skolor, bostäder och odlingsmark är riktvärdet 40 mg/kg TS framtaget För mindre känslig markanvändning (MKM), till exempel kontor- och industribyggnader är riktvärdet 100 mg/kg TS framtaget (Naturvårdsverket, 2009).

För skydd och information om livsmedel och dricksvatten arbetar Livsmedelsverket. I Sverige används Nordiska näringsrekommendationer (NNR) för att redogör matvanor, hur mycket energi och näringsämnen vi behöver (Livsmedelsverket, 2019a). Eftersom NNR saknas för molybden använder Livsmedelsverket värden framtagna av Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet [Efsa]. Efsa har rekommendationer för ett *tillräckligt dagligt intag* (Adequate Intake [AI]). Ett AI på 65 µg föreslås för personer över 18 år (Efsa, 2017). För personer under 18 år varierar AI beroende på åldersgrupp mellan 10-65 µg (Efsa, 2017). Efsa har även angivit en *övre gräns för säkert intag* (upper level [UL]), vilket för molybden har fastslagits till 0,01 mg/kg kroppsvikt och dag för vuxna (Livsmedelsverket, 2019a).

I Danmark har Miljøstyrelsen (2015) tagit fram kvalitetskriterier för jord och dricksvatten. Kvalitetskriteriet för jord är 5 mg/kg och syftar till att skydda den mest känsliga användningen, till exempel privata trädgårdar, dagis och lekplatser (Miljøstyrelsen, 2015). Kriteriet för grundvatten är 20 µg/L och ska skydda

Danmarks grundvatten, främst det grundvatten som tas till dricksvatten (Kjølholt et al., 2002; Miljøstyrelsen, 2015).

I Kanada varierar halten molybden i söt- och ytvatten på grund av mänsklig aktivitet. Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME] (1999) har därför tagit fram riktvärdet 73 µg/L för sötvatten i syfte att skydda akvatiskt liv. Beroende på vilken typ av markanvändning varierar riktvärdena. För jordbrukslandskap, där odling av grödor och boskap sker (CCME, 2006), är riktvärdet 5 mg/kg torrsvikt (CCME, u.å.). För bostads- och parklandskap är riktvärdet 10 mg/kg torrsvikt för att skydda människors hälsa (CCME, u.å.).

Användningsområdena för kommersiell markanvändning kan variera från till exempel lokala bensinstationer eller verksamhet som gränsar mot industriell verksamhet. För kommersiell- och industriell mark är riktvärdet 40 mg/kg torrsvikt (CCME, u.å.). Kommersiell markanvändning antas ha en mindre ekologisk funktion än jordbruks-, bostads- och parkområden och har därmed tilldelats samma riktvärde som industriell markanvändning, som inte antas kunna stödja ekologisk aktivitet (CCME, 2006).

I Australien har Australian and New Zealand Environment and Conservation Council [ANZECC] och Agriculture Resource Management Council of Australia and New Zealand [ARMCANZ] (2000) tagit fram *trigger values*, koncentrationer där ett potentiellt miljöproblem kan uppstå om de överskrids. Trigger values för havs- och sötvatten har inte tagits fram på grund av brist på data för att få fram tillförlitliga värden. Istället har det tagits fram ett korttids trigger value (upp till 20 år) i mg/L och ett långtids trigger value (upp till 100 år) i mg/L för bevattningsvatten. Det innebär den maximala koncentrationen av föroreningar som bevattningsvattnet får innehålla. På kort sikt har man tagit fram att vattnet får innehålla 0,01 mg/L och 0,05 mg/L på lång sikt (ANZECC & ARMCANZ, 2000).

ANZECC & ARMCAN (2000) har även tagit fram ett trigger value för metaller som anses ha en minimal risk för toxicitet, här har molybden värdet 0,15 mg/L.

**Tabell 1. Gräns och riktvärden för Sverige, Danmark, Kanada och Australien.**

Sammanfattande tabell för gränsvärden för livsmedel, mark/jord, vatten och övriga gränsvärden för Sverige, Danmark, Kanada och Australien.

Land	Livsmedel	Mark/Jord	Vatten	Övrigt
Sverige	<i>7 mån -18 år</i> 10-65 µg/dag	<i>KM</i> 40 mg/kg TS		<i>Övre gräns för säkert intag (vuxna)</i> 0,01 mg/ kg kroppsvikt och dag
	<i>&gt;18 år</i> 65 µg/dag	<i>MKM</i> 100 mg/kg TS		
Danmark		<i>KM</i> 5 mg/kg	<i>Grundvatten</i> 20 µg/L	
Kanada		<i>Jordbruk</i> 5 mg/kg torrsvikt	<i>Sötvatten</i> 73 µg/L	
		<i>Boskap- och park</i> 10 mg/kg torrsvikt		
		<i>Kommersiell- och industriell</i> 40 mg/kg torrsvikt		
Australien			<i>Bevattnings- vatten</i> <i>≤20 år</i> 0,01 mg/L  <i>≤100 år</i> 0,05 mg/L	<i>Metaller med minimal toxicitet</i> 0,15 mg/L



## 3. Metod

### 3.1 Litteraturstudie

Vald metod för genomförande av projektet är en litteraturstudie som sammanställer resultat från tidigare genomförda vetenskapliga studier kring upptag, bioackumulation och påverkan av molybden i fisk tillhörande laxsläktet. Undersökningen ska verka som underlag för framtida åtgärdsarbete för GEA-området. Insamlat material kommer sammanställas och jämföras för att kunna dra slutsatser relaterade till frågeställningarna.

#### 3.1.1 Datainsamling

##### 3.1.1.1 Sökning i databas

Insamling av data gjordes i mars 2020 via databasen *Web of science*, samma sökord gav samma relevanta träffar i databasen *Lubsearch*. Följande sökord användes i olika kombinationer: *molybdenum in fish*, *molybdenum bioaccumulation fish*, *molybdenum bioaccumulation*, *molybdenum salmo trutta*, *molybdenum salmo salar*, *molybdenum salmo*, *molybdenum bioaccumulation in humans*, *molybdenum toxicity fish*. Sökord, avgränsningar, antal träffar och urval sammanställdes i tabell 2.

Snöbollsmetoden användes för att hitta fler studier genom att granska artiklarnas referenser. För information om gräns- och riktvärden och molybdens egenskaper har sökningar gjorts på myndigheters hemsidor samt uppslagsverk.

**Tabell 2. Sökning i databasen Web of science.**

Sammanställning av sökord, antal träffar, avgränsningar/filter, valda artiklar för urval 1 samt valda artiklar för detta arbete från databasen Web of science.

Databas: Web of Science	Sökord	Avgränsningar /filter	Träffar	Urval 1 <sup>1</sup>	Valda artiklar <sup>2</sup>
#1	Molybdenum in fish	Toxicology	14	5	2
#2	Molybdenum bioaccumulation fish		15	4	1
#4	Molybdenum salmo salar		0	-	-
#5	molybdenum bioaccumulation	toxicology	10	1	0
#6	Molybdenum bioaccumulation in humans		10	0	0
#7	Molybdenum toxicity fish	toxicology	27	4	3
#8	Molybdenum salmo		6	1	1

1= Artiklar där titeln berör ämnet, där sökorden finns i titeln. 2=Valda artiklar för detta arbete att studera.

### 3.1.1.2 Databearbetning

Artiklar till urval 1 valdes om titeln berörde ämnet, vilket innebar att sökorden fanns i titeln. Studier som inte undersökt fiskar inom laxsläktet exkluderades. Genomgång av abstract gjorde det möjligt att välja relevanta artiklar för denna studie. Artiklar valdes även ut genom granskning av referenslistor samt vad författarna tidigare publicerat från valda artiklar i litteratursökningen.

### 3.1.2 Avgränsningar

Studien är avgränsad till att endast studera påverkan av molybden i laxfiskar då detta efterfrågas av uppdragsgivaren. Med anledning av brist på tidigare studier där påverkan av molybden specifikt analyserats i lax (*S. salar*) ingår även resultat från studier som genomförts på andra fiskarter tillhörande ordningen *Salmonidae*, detta för att kunna dra relevanta slutsatser relaterade till frågeställningarna. Med anledning av bristen på tidigare studier görs inte någon begränsning i tidsintervall vid valet av artiklar.

## 3.2 Kompletterande information

Som komplement till litteraturanalysen kontaktades personal på Länsstyrelsen i Västra Götalands län och på Gullspångs kommun via mail, detta för information om haltdata eller om övervakning av molybden i Gullspångsälven görs.

Länsstyrelsen tillfrågades om det gjorts några tidigare studier gällande molybden i Gullspångslaxen. Det efterfrågades även om det görs någon kontinuerlig provtagning för att övervaka halterna molybden i Gullspångslaxen.

Gullspångs kommun tillfrågades om det sker någon provfiskning för att övervaka hur mycket molybden laxen innehåller samt om det fanns någon tidigare haltdata för molybden.

På grund av oklarheter kring tidigare haltdata kontaktades även en Ekotoxikolog på Länsstyrelsen i Jönköpings län. Till Länsstyrelsen i Jönköpings län ställdes det frågor om problematiken kring molybden i fisk.

## 3.3 Etisk reflektion

Studien initierades av SGU för att verka som underlag vid dimensionering av åtgärdsmetod i Gullspång, vilket innebär att studien kommer användas i praktiken men kan även verka som underlag för andra saneringsarbeten i framtiden.

Information angående situationen i Gullspång har insamlats via mail, från personal på Länsstyrelsen i Västra Götaland samt i Gullspångs kommun. Vid detta moment har det lagts fokus på formulering av frågorna för få ut relevant information men även gett personalen möjlighet att tillägga annan relevant information. Kontaktade personer har gett sitt godkännande till att informationen presenteras i arbetet. Mail som skickas till Länsstyrelsen är en offentlig handling, därför har det inte ansetts som ett hinder att publicera informationen som insamlats via mejl.

Studien kan ge information om molybden och dess påverkan hos lax. Informationen kan både vara viktig för förorenade områden, men även för andra förorenade områden. Beroende på studiens resultat kan detta påverka hur framtida generella och platsspecifika gräns- eller riktvärden tas fram. Det kan dock uppstå svårigheter att uppnå framtagna gräns- eller riktvärden på grund av ekonomiska- eller tekniska resurser. Det bör då göras en djupare bedömning och utvärdering hur arbetet ska genomföras, men så att bästa möjliga resultat uppnås.

Skulle det framkomma att molybden har hög toxicitet och att mycket av substansen bioackumuleras är det viktigt med informationshantering samt riskkommunikation. Detta är viktigt för att missförstånd eller panik inte ska uppstå. I första hand handlar det hur resultatet presenteras för uppdragsgivaren

som kommer använda studien som underlag. Det är viktigt att ha en bra dialog kring hur man kan tolka och hantera resultatet om det visar sig att molybden har fler negativa effekter än väntat.

I framtiden kan det relevant att vidare undersöka molybdens påverkan på laxfiskar i ett längre tidsperspektiv, under flera månader och år om det är möjligt. Vid generella studier kan det bli en fråga om djurförsök och för Gullspångslaxen kan det vara aktuellt med provfiske. Detta bör nog utvärderas, inga onödiga djurförsök ska genomföras. Angående provfiskning bör det göras en bedömning av eventuella konsekvenser som kan uppstå. Provfiskning bör ej leda till att Gullspångslaxens överlevnad hotas eller att arten dör ut.

## 4. Resultat

### 4.1 Sammanfattande resultat

Tidigare studier om molybdens påverkan på arten *S. salar* är bristfälliga. Studier har däremot genomförts på andra arter; laxar och öring (*Salmo*) samt stillahavslaxar (*Oncorhynchus*). För dimensionering av åtgärdsmetoder för GEA-området är det viktigt med kännedom om hur molybden påverkar fisk vid tidigt livsstadium, om det sker ett upptag eller ackumulering samt om molybden har några fysiologiska effekter, exempelvis påverkan på syrekonsumtion och ventilationsfrekvens.

Studier påvisar generellt en hög överlevnad i försöken men att signifikanta effekter på till exempel vikt uppstår vid exponering. Hög toxicitet vid låga koncentrationer eller att molybden bioackumuleras har inte kunnat påvisas i studierna. Exponering av molybden skapar ingen stressrespons men har gett upphov till fysiologiska effekter på syrekonsumtion och ventilationsfrekvens. I alla granskade studier användes natriummolybydat dihydrat ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) som testsubstans. Gemensamt för studierna är även att effekterna av molybden inte studerats länge än 120 dagar. Genomförande och kortfattat resultat för de granskade studierna sammanställdes i tabell 3.

**Tabell 3. Sammanfattande utförande och resultat för granskade studier.**

Sammanställning av utförande med avseende på vilken fiskart som studerats samt vid vilka exponeringskoncentrationer för respektive studie. Gemensamt för studierna är att ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) använts som exponering. Tabellen presenterar även ett kortfattat resultat av varje studie.

Studie	Fiskart	Exponeringskoncentration/ Exponeringstid	Resultat
Birge (1978)	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	0,5-400 mg/L (28 dagar)	• LC <sub>50</sub> 0,73 mg/L
Birge et al. (1980)	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	100-1500 mg/L (28 dagar)	• LC <sub>50</sub> 0,79 mg/L



Davies et al. (2011)	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	<b>Test 1:</b> 0; 0.5; 1.0; 10; 50; 100; 200; 400 mg/L (32 dagar) <b>Test 2:</b> 0; 100; 250; 500; 750; 1000; 1500 mg/L (32 dagar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LC<sub>15</sub> 3554, mg/L.</li> <li>• LC<sub>20</sub> 1424 mg/L.</li> <li>• LOEC 400 och 1000 mg/L</li> </ul>
De Schampelaere et al. (2010)	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	<1; 120.3; 317.3; 626.6; 1223.3; 2394.9 mg/L (78 dagar)  <1; 2.6; 5.3; 13.1; 38.9; 132.4 mg/L (84 dagar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• EC<sub>10</sub> 36,9 och 43,3 mg/L.</li> <li>• NOEC &lt;121,0 och 48,9 mg/L</li> <li>• LOEC 121,0 och 152,7 mg/L</li> </ul>
Lucas et al. (2017)	Öring ( <i>Salmo trutta</i> )	20; 40; 80; 160; 320; 640; 1280 mg/L (85 dagar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• LC<sub>50</sub> och IC<sub>10</sub>&gt;1247 mg/L.</li> <li>• Reducering av våtvikten vid 80-1280 mg/L</li> <li>• BAF 0,04 vid 1280 mg/L</li> </ul>
Regoli et al. (2012)	Öring ( <i>Salmo trutta</i> )	1,0; 12,7 mg/L (60 dagar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Det sker ett upptag av molybden, uppmätta halter är låga</li> <li>• 0,27-0,72 mg/kg uppmättes efter exponering av 12,7 mg/L</li> </ul>
Reid (2002)	Indianlax ( <i>Oncorhynchus nerka</i> )	<b>Test 1:</b> 0; 250; 500; 1000; 1500; 2000 mg/L (96 timmar) <b>Test 2:</b> 0; 25; 250 mg/L (7 dagar) <b>Test 3:</b> 0; 25; 250 mg/L (7 dagar) <b>Test 4:</b> 0; 5; 10; 25; 100; 250 mg/L (7 dagar) <b>Test 5:</b> 0; 5; 10; 25; 100; 250 mg/L (3 dagar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dödsfall uppstod redan vid 100 mg/L</li> <li>• Påverkan på ventilationsfrekvens</li> <li>• Försenad dödlighet efter aktivitet och exponering</li> </ul>
Rickets et al. (2015).	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	0; 2; 20; och 1 000 mg/L (96 timmar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Molybden oskade ingen stressrespons</li> </ul>
Saiki (1992).	Kungslax ( <i>Oncorhynchus tshawytscha</i> )	50-920g/L (28 dagar)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Påverkan på längd vid exponering av 650-920 µg/L</li> </ul>
Ward (1973)	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ), Indianlax ( <i>Oncorhynchus nerka</i> )	0, 6, 300 ppb (oklar exponeringstid)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Liten koncentrationsökning</li> <li>• Högsta halter i lever</li> <li>• Lägsta halter i muskler.</li> <li>• Regnbåge ackumulerade mer än indianlax</li> </ul>

## 4.2 Nuvarande situation i Gullspång

I dagsläget genomförs inga studier eller övervakning gällande molybden eller andra ämnen nedströms för GEA-området (Vattenvårdshandläggare, Länsstyrelsen i Västra Götalands län, mailkontakt, 2020-03-24). Det sker heller ingen provtagning av molybden i Gullspångslaxen, då stammen nästan är utdöd och istället vill man bevara de individer som finns kvar (Vattenvårdshandläggare, Länsstyrelsen i Västra Götalands län, mailkontakt, 2020-03-25).

Det görs i dagsläget inga provfiskningar i Gullspångsälven för att undersöka eller övervaka vilka molybdenhalter fisken innehåller. Det finns även ingen tidigare haltdata på molybden i fisken (Miljöinspektör, Gullspångs kommun, mailkontakt, 2020-03-27). Enligt information från Gullspångs kommun verkar det inte alls genomförts någon form av provtagning som resulterat i haltdata för molybden i Gullspångslaxen (Miljöinspektör, Gullspångs kommun, mailkontakt, 2020-04-22).

## 4.3 Påverkan av molybden vid tidiga livsstadier

### 4.3.1 Toxicitet vid tidiga livsstadier

Redan år 1978 tog Birge fram  $LC_{50}$ -värdet 0,73 mg/L för exponering i 28 dagar. Två år senare rapporterades  $LC_{50}$ -värdet 0,79 mg/L efter 28 dagars exponering (Birge et al., 1980 se Davies et al., 2011). Birge (1978) och Birge et al. (1980) studerade toxiciteten hos embryon från regnbåge (*O. mykiss*) för exponering av natriummolybdydat dihydrat vid koncentrationer mellan 0,5-400 mg/L och 100-1500 mg/L. Senare studier har inte kunnat påvisa lika hög toxicitet vid liknande halter (se tabell 4).

Lucas et al. (2017) studerade effekten av molybden hos öring (*S. trutta*) innan och efter äggkläckning. I 85 dagar exponerades öring för natriummolybdydat dihydrat vid koncentrationerna 20; 40; 80; 160; 320; 640 och 1280 mg/L. Efter 71 dagar bestämdes  $LC_{50}$  och  $IC_{10}$ , för överlevnad och längd, till >1247 mg/L (Lucas et al., 2017).

Davies et al. (2011) kunde inte beräkna något  $LC_{50}$ -värde eftersom tillräckligt hög mortalitet inte inträffade efter exponering upp till 1500 mg/L (32 dagar). Studien av Davies et al. (2011) genomfördes för att efterlikna studierna av Birge (1978) och Birge et al. (1980). Embryon från regnbåge (*O. mykiss*) exponerades för natriummolybdydat dihydrat i 32 dagar. I det första testet var koncentrationerna 0; 0,5; 1,0; 10; 50; 100; 200 samt 400 mg/L och i försöket beräknades  $LC_{15}$  till 3554, mg/L. För det andra testet var exponeringen 0; 100;

250; 500; 750; 1000 och 1500 mg/L, därefter beräknades LC<sub>20</sub> till 1424 mg/L (Davies et al., 2011).

Toxiciteten som Birge (1978) och Birge et al. (1980) rapporterat har inte kunnat påvisas vid senare studier, vilket tyder på att relativt höga koncentrationer krävs hos regnbåge för att mortalitet ska inträffa.

En tredje studie av De Schamphelaere et al. (2010) som studerat påverkan av molybden på ägg från regnbåge (*O. mykiss*) har inte rapporterat något LC<sub>50</sub>-värde. I denna studie exponerades regnbåge för natriummolybydat dihydrat i 78 dagar för koncentrationerna <1; 120,3; 317,3; 626,6; 1223,3 och 2394,9 mg/L. Exponering gjordes även i 84 dagar för koncentrationerna <1; 2,6; 5,3; 13,1; 38,9 samt 132,4 mg/L. Här fann De Schamphelaere et al. (2010) att effekt hos de exponerade organismerna uppstod redan vid lägre koncentrationer. EC<sub>10</sub> bestämdes då till 36,9 respektive 43,3 mg/L (De Schamphelaere et al., 2010).

Rapporterade värden för NOEC och LOEC varierar mellan studierna, men gemensamt för studierna är att resultat tyder på att relativt höga koncentrationer krävs för att konsekvenser ska uppstå. De Schamphelaere et al. (2010) har i sitt första test rapporterat NOEC och LOEC till <121,0 mg/L respektive 121,0 mg/L. För det andra testet bestämdes NOEC och LOEC till 48,9 mg/L respektive 152,7 mg/L (De Schamphelaere et al., 2010). Att större koncentrationer krävs för att effekt ska uppstå stöds av Davies et al. (2011) som rapporterat LOEC vid 400 mg/L och 1000 mg/L. Vid 400 mg/L fann Davies et al. (2011) inte någon signifikant skillnad mellan dödlighet vid exponering av 0,5-200 mg/L. Det LOEC-värde på 1000 mg/L som rapporterats av Davies et al. (2011) skiljer sig mycket från det LOEC-värdet på 121,0 mg/L som De Schamphelaere et al. (2010) rapporterat.

**Tabell 4. Sammanfattande utförande och resultat för studier vid tidiga livsstadier.**

Sammanställande tabell av genomförandet och kortfattat resultat för de genomförda studier som studerat molybdens påverkan i tidiga livsstadier.

Studie	Fiskart	Exponeringskoncentration /Exponeringstid	Resultat
<b>Birge (1978)</b>	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	0,5-400 mg/L (28 dagar)	• LC <sub>50</sub> 0,73 mg/L
<b>Birge et al. (1980)</b>	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	100-1500 mg/L (28 dagar)	• LC <sub>50</sub> 0,79 mg/L
<b>Davies et al. (2011)</b>	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	Test 1: 0; 0.5; 1.0; 10; 50; 100; 200; 400 mg/L (32 dagar) Test 2: 0; 100; 250; 500; 750; 1000; 1500 mg/L (32 dagar)	• LC <sub>15</sub> 3554, mg/L. • LC <sub>20</sub> 1424 mg/L. • LOEC 400 och 1000 mg/L
<b>De Schampelaere et al. (2010)</b>	Regnbåge ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	<1; 120.3; 317.3; 626.6; 1223.3; 2394.9 mg/L (78 dagar)  <1; 2.6; 5.3; 13.1; 38.9; 132.4 mg/L (84 dagar)	• EC <sub>10</sub> 36,9 och 43,3 mg/L. • NOEC <121,0 och 48,9 mg/L • LOEC 121,0 och 152,7 mg/L
<b>Lucas et al. (2017)</b>	Öring ( <i>Salmo trutta</i> )	20; 40; 80; 160; 320; 640; 1280 mg/L (85 dagar)	• LC <sub>50</sub> och IC <sub>10</sub> >1247 mg/L. • Reducering av våtvikten vid 80-1280 mg/L • BAF 0,04 vid 1280 mg/L

#### 4.3.2 Överlevnad vid tidiga livsstadier

I studierna påvisades minst 70% överlevnad vilket påvisar en hög överlevnad för fisk vid tidiga livsstadier för exponeringskoncentrationer upp mot 1500 mg/L. I studien av Lucas et al. (2017) översteg överlevnaden 98% och inga negativa effekter på överlevnad observerades för samtliga koncentrationer.

Som tidigare nämnt uppstod inte tillräckligt hög mortalitet för att kunna beräkna LC<sub>50</sub> i studien av Davies et al. (2011). Överlevnad på 70% rapporterades av Davies et al. (2011) vid exponering av 1000 mg/L. Exponering av 1500 mg/L resulterade i en genomsnittlig överlevnad på 85% jämfört med 95% överlevnad hos kontrollerna (Davies et al., 2011).

### 4.3.3 Påverkan på vikt vid tidiga livsstadier

Huruvida vikt påverkas vid tidiga livsstadier visar varierande resultat. Lucas et al. (2017) rapporterade en signifikant reduktion av våtvikten vid koncentrationerna 80; 320; 640 och 1280 mg/L. Första testet av De Schampelaere et al. (2010) påvisade en signifikant effekt på våtvikt/överlevande fisk, torrsvikt/överlevande fisk, längd och tillståndsfaktor för koncentrationer mellan 1-2394,5 mg/L. Dock påvisade det andra testet av De Schampelaere et al. (2010) inte någon inverkan av torrsvikt eller tillståndsfaktor. Sannolikheten att molybden påverkar vikten är inte särskilt stor vid koncentrationer upp till 132,4 mg/L (De Schampelaere et al., 2010).

Sammanfattningsvis har studier som undersökt hur öring (*S. trutta*) och regnbåge (*O. mykiss*) påverkas i tidiga livsstadier påvisat på en hög överlevnad. Studierna är relativt överens om att påverkan inte är särskilt stor, men att exponering leder till signifikanta effekter. Mer precist vid vilka koncentrationer effekter uppstår, när dödlig utgång sker eller hur lång tid det tar innan effekterna uppstår skiljer sig däremot. Ett fåtal studier har rapporterat hög toxicitet redan vid låga halter, medan andra studier inte påvisat någon toxicitet vid låga halter.

## 4.4 Upptag av molybden

För dimensionering av åtgärdsmetod är kännedom om huruvida ett upptag sker viktigt. Enligt Regoli et al. (2012) sker ett upptag av molybden i öring (*S. trutta*), men detekterbara halter är väldigt låga. Regoli et al. (2012) studerade upptaget hos öring vid en vattenburen koncentration på 0; 1,0 och 12,7 mg/L i 60 dagar. Efter 60 dagar studerades "avlägsnande" vilket innebar exponering av kontroll/spädningsvatten i 60 dagar. Öring i alla koncentrationer var välmående och visade inga signifikanta tecken på stress (Regoli et al., 2012). Exponering av 1 mg/L resulterade i inga detekterbara koncentrationer i filé och kropp hos alla utom en fisk, som dag 14 hade en koncentration på 0,29 mg/kg (Regoli et al., 2012).

Exponering av 12,7 mg/L resulterade i inga detekterbara halter efter sju dagar och dag 14 var halterna mätbara filé och kropp (Regoli et al., 2012). Mellan dag 14-60 var majoriteten av uppmätta halter i kropp över 0,30 mg/kg (Regoli et al., 2012). Resultat tyder på att det sker ett upptag av molybden som kan detekteras efter 14 dagar. Halten molybden i hela kroppen varierade mellan 0,27-0,72 mg/kg efter exponering för 12,7 mg/L (Regoli et al., 2012). Vid slutet av studien (dag 120) fanns inga detekterbara halter i filé eller kropp (Regoli et al., 2012).

BCF kunde inte beräknas efter en exponering på 1 mg/L eftersom halten i filé och hela kroppen var under detektionsgräns (Regoli et al., 2012).

## 4.5 Molybdens påverkan på stressrespons

För att bestämma gräns- och riktvärden i grund- och ytvatten samt åtgärdsmetod är kännedom om molybden skapar någon stressrespons hos fisk viktigt. Enligt Rickets et al. (2012) orsakar exponering av molybden ingen stressrespons, trots att vävnadsackumulation uppstod. Rickets et al. (2012) undersökte detta hos regnbåge (*O. mykiss*) i två tidiga livsstadier. Regnbåge exponerades för koncentrationerna 0; 2; 20 och 1 000 mg/L natriummolybdat dihydrat i 96 timmar.

Ricketts et al. (2012) fann ingen märkbar effekt av molybden på plasmakortisol efter 8, 24 eller 96 timmar för 2 och 20 mg/L. Inga signifikanta skillnader i plasmaglukos och hemakrotitnivåerna observerades för samtliga koncentrationer (Rickets et al., 2012). Enligt Rickets et al. (2012) påvisade lever, gälar, hjärta och erytrocytprotein inga signifikanta skillnader efter exponering för 2 eller 20 mg/L. Molybden skapade inte en fysiologisk eller cellulär stressrespons (Rickets et al., 2012). Rickets et al. (2012) fann ingen märkbar skillnad mellan de två livsstadierna trots att molybden ackumulerades. 8, 24 och 96 timmars exponering för 20 mg/L aktiverade inget plasmakortisol svar i juvenil(ung) öring (Rickets et al., 2012).

## 4.6 Studie av fysiologiska effekter

Fysiologiska effekter av molybden kan vara viktiga att ha i beaktning vid utformning av åtgärdsprogram. Reid (2002) genomförde en serie experiment för att undersöka fysiologiska effekter av akut subletal exponering av molybden hos indianlax (*O. nerka*).

### 4.6.1 Akut toxicitet

Akut toxicitet av molybden studerades genom att exponera indianlax för 0; 250; 500; 1000; 1500 och 2000 mg/L natriummolybdat dihydrat i 96 timmar. Reid (2002) observerade inte mer än 50% dödlighet och exponering av 2000 mg/L resulterade i 20% dödlighet. Det var därav inte möjligt att beräkna LC<sub>50</sub> för 96 timmar. Dock fanns Reid (2002) att mortalitet uppstod vid 100 mg/L. Exponering

av 1500 och 2000 mg/L resulterade i att fisken blev mörk till utseendet, hade tydligt högre ventilationsfrekvens och var påverkad i hosta under de första 12 timmarna (Reid, 2002). Efter 96 timmar fann Reid (2002) en 60% högre ventilationsfrekvens hos fisk exponerats för 2000 mg/L, detta uppstod efter 48 timmar vid exponeringskoncentrationen 1000 mg/L. Enligt Reid (2002) kunde ingen tydlig förändring i färg eller ventilationsmönster observeras för koncentrationer under 1000 mg/L.

#### **4.6.2 Påverkan av subletal dos molybden på träningsinducerad stress**

Reid (2002) studerade påverkan av en subletal dos molybden på träningsinducerad stress. Indianlax exponerades för 0, 25 eller 250 mg/L i 7 dagar och tvingades sedan till 30 minuters aktivitet Detta följt av 30 sekunders exponering för syre (för att efterlikna fiske). Försevad mortalitet vid träning, dödlighet som uppstod efter exponering och aktivitet, observerades under 48 timmar efter träning. 0, 15, 30 och 60 minuter efter träning mättes plasmalaktat-, kortisol- och natriumkoncentrationer i fisken (Reid, 2002).

Exponering av molybden resulterade i en tydlig ökning i syreförbrukning och ventilation (Reid, 2002). Reid (2002) fann inte någon inverkan på natriumkoncentrationen under vila eller efter träning efter exponering för 25 eller 250 mg/L. Enligt Reid (2002) bidrog aktivitet till att plasmalaktatnivån steg och var vid återhämtning 35% högre än laktatkoncentrationen hos kontrollfisk. Exponering av molybden påverkade inte plasmalaktat, eftersom förändringarna efter träning inte skiljde sig signifikant från kontrollerna (Reid, 2002). Enligt Reid (2002) hade exponering ingen tydlig effekt på plasma-kortisolkoncentrationer efter träning.

#### **4.6.3 Påverkan på ventilation och syrekonsumtion**

Sju dagars exponering av molybden medförde en signifikant ökning av syrekonsumtion/ventilationsfrekvens hos indianlax (Reid, 2002). Reid (2002) studerade effekten av molybden på ventilation och syrekonsumtion genom att indianlax exponerades för 0; 25 och 250 mg/L i 7 dagar. Tre dagars exponering av 250 mg/L ledde till att ventilationsfrekvensen upp mot 1,6 gånger högre (Reid, 2002). Ventilationsfrekvensen var 1,2 respektive 1,3 gånger högre hos exponerad fisk mellan fjärde och sjunde dagen, dock skiljde ventilationshastigheterna för 25 respektive 250 mg/L inte statistiskt från varandra (Reid, 2002).

Efter sju dagars exponering för en subletal koncentration på 25 mg/L mättes syreförbrukningen, direkt efter avslutad aktivitet samt efter 16 timmar av återhämtning (Reid, 2002). Exponering för 250 mg/L gav ingen signifikant

skillnad i syreförbrukning vid vila (Reid, 2002). Till skillnad från tidigare resultat (se 4.6.2 *Påverkan av subletal dos molybden på träningsinducerad stress*) gav exponering av 25 mg/L ingen effekt på syrekonsumtionen vid vila (Reid, 2002).

Enligt Reid (2002) ökade syreförbrukningen markant hos träningsgruppen, cirka 2,5 gånger direkt efter tvingad aktivitet. Reid (2002) fann en signifikant ökning i syreförbrukningen hos exponerad fisk, men ingen signifikant ökning hos kontrollfisken som utsatts för aktivitet. Exponerad fisk påvisade 30% mortalitet under 16 timmar efter återhämningsperioden jämfört med kontrollgruppen där ingen mortalitet påvisades (Reid, 2002).

#### **4.6.4 Dosberoende effekt för akuta subletala koncentrationer på ventilation**

Reid (2002) undersökte även om det fanns en dosberoende effekt för akuta subletala koncentrationer på ventilation hos indianlax. Detta genom exponering i 7 dagar för koncentrationerna 5; 10; 25; 100 och 250 mg/L. Enligt Reid (2002) fanns en dosberoende stimulering av ventilationsfrekvensen. Sju dagars exponering av 5 mg/L medförde en liten ökning av ventilationsfrekvensen, dock icke-signifikant (Reid, 2002). Reid (2002) fann att ventilationsfrekvensen ökade som mest mellan 5-25 mg/L och vid 10 mg/L var ökningen i ventilationsfrekvens var betydande jämfört med kontrollerna. Trots att ventilationsfrekvenserna ökade signifikant vid de högre koncentrationerna minskade förändringshastigheten när en platå nåtts (Reid, 2002).

#### **4.6.5 Försenad dödlighet i samband med aktivitet**

Försenad dödlighet efter aktivitet i samband med molybdenexponering undersöktes ytterligare i ett fristående experiment av Reid (2002). Detta studerades 48 timmar efter samma exponering som i (4.6.2 *Påverkan av subletal dos molybden på träningsinducerad stress*). I detta försök avled ingen fisk eller upplevde jämviktsförlust 48 timmar efter återhämningsperioden (Reid, 2002). Flertalet exponerade fiskar upplevde jämviktsförlust och dödlighet inom 48 timmar efter att träning. Direkt efter aktivitet var det 40% samt 30% av fiskarna som exponerats för 25 respektive 250 mg/L som inte kunde hålla sig upprätta vid återhämtningen (Reid, 2002).

En fisk avled två timmar efter träning, på grund av jämviktsförlust efter exponering av 25 mg/L (Reid, 2002). 24 timmar efter träning hade ytterligare en fisk exponerad för 25 mg/L respektive en för 250 mg/L som avlidit (Reid, 2002). Vid slutet av experimentet, efter 48 timmar efter träning, fann Reid (2002) ingen ytterligare mortalitet av fisk som tidigare exponerats för 25 mg/L. Fisk exponerad



för 25 mg/L och som tidigare upplevt jämnviktsförlust blev helt återställd (Reid, 2002). Vid exponering av 250 mg/L var det endast en fisk som återhämtade sig, medan de andra var avlidna 48 timmar efter träning (Reid, 2002). Fisk som återhämtat sig från träning i båda koncentrationerna hade ett liknande mönster av dödlighet och jämnviktsförlust under återhämtningsperioden (Reid, 2002). Reid (2002) fann att båda grupperna hade 20% dödlighet 48 timmar efter träning.

Sammanfattningsvis kunde  $LC_{50}$  inte beräknas i serien experiment, men förändring i färg och ventilationsfrekvens uppstod vid koncentrationer över 1000 mg/L. Molybdenexponering hade ingen inverkan på natriumkoncentrationen under vila eller träning samt ingen effekt plasma-kortisolkoncentrationer efter träning. Det fanns en signifikant ökning i syrekonsumtion/ventilationsfrekvens vid redan vid en molybdenexponering på 25 mg/L. Resultat tyder även på att ett visst samband mellan exponering för molybden och försenad mortalitet.

## 4.7 Påverkan av olika typ av vatten innehållande molybden

Saiki (1992) studerade hur olika typer av vatten påverkar fisk, där molybden har analyserats som spårelement. Kungslax (*O. tshawytscha*) exponerades för spädningar (100, 50, 25, 12,5 %) av *dränerat jordbruksvatten* (WWD), *rekonstituerat dräneringsvatten* (RWWD) samt *rekonstituerat havsvatten* (IO) i 28 dagar (Saiki, 1992) (se tabell 5). Molybdenhalterna i de olika spädningarna varierade mellan 50-920 µg/L.

Saiki (1992) fann att exponering för WWD resulterade i att överlevnaden varierade mellan 23-100 % efter 26 dagar, medan överlevnaden var 100% i övriga spädningar. Exponering av WWD resulterade även i en mortalitet som började dag 19 och fortsatte med 1,6 fisk/dag genom försöket (Saiki, 1992). Saiki (1992) fann en signifikant lägre överlevnad dag 28 för WWD jämfört med RWWD och IO.

Längden hos kungslax exponerad för WWD var efter 14 och 28 dagar signifikant lägre (Saiki, 1992). Efter 28 dagar var längden även signifikant lägre för RWWD (Saiki, 1992). Enligt Saiki (1992) ökade tillväxten generellt då WWD och RWWD spädades ut med vatten från floden San Joaquin. Längd och vikt var betydligt mindre hos fisk exponerad för WWD och RWWD (50% och 100%) efter 28 dagar jämfört med samma koncentrationer för IO (Saiki, 1992). I 100% WWD gav mätningarna kortast resultat (Saiki, 1992). Enligt Saiki (1992) växte fisk i de flesta vattentyper och behandlingar märkbart. Efter 28 dagar var överlevande fisk i 100 % WWD i genomsnitt cirka 5 % kortare och vägde 28 % mindre (Saiki, 1992).

Tabell 5.

Sammanfattande tabell av utformningen och resultat av studien av Saiki (1992).

Vattenstyp	Koncentration molybden	Exponeringstid	Resultat
Dränerat jordbruksvatten (WWD)	650-910 µg/L	28 dagar	<ul style="list-style-type: none"><li>• Varierande överlevnad</li><li>• Signifikant lägre överlevnad</li></ul>
Rekonstituerat dräneringsvatten (RWWD)	(<50-<50µg/L	28 dagar	<ul style="list-style-type: none"><li>• Signifikant lägre längd</li></ul>
Rekonstituerat havsvatten (IO)	(<50-<50µg/L		

## 4.8 Studie av ackumulation

Studier påvisar att molybden ackumuleras och att man finner en av de högsta halterna i lever och en av de lägre halterna i muskler (Reid, 2002; Ward, 1973). Ward (1973) undersökte och jämförde förekomsten av molybden i vävnader hos regnbåge (*O. mykiss*) och indianlax (*O. nerka*). Exponering gjordes för vattnen innehållande halterna 0, 6 och 300 ppb. Analys för molybden gjordes i lever, njure, testiklar, äggstockar, mjälte, ben, muskler, tarmen, mage, hjärna, fett och gälar. Ward (1973) påträffade en högre halt molybden i regnbåge än i indianlax. Ward (1973) fann en mindre koncentrationsökning i regnbåge. Regnbåge från koncentrationen 300 ppb innehöll 13-332 ppb och vid 6 ppb var innehållet 10-146 ppb (Ward, 1973).

Reid (2002) fann att lever och gälar ackumulerade molybden på ett dosberoende sätt. Vid en exponering på 5 mg/L kunde molybden uppmätas efter tre dagar (Reid, 2002). Enligt Reid (2002) ackumulerades molybden i gälar och lever samt att mängden molybden i levern var signifikant större efter tre dagars exponering. För att uppskatta maximal bindningskapacitet ( $B_{max}$ ) och upplösningskonstant ( $K_d$ ) för lever och gälar plottade Reid (2002) förhållandet mellan vävnadsmolybdenkoncentration och exponeringskoncentration. I gälarna var  $B_{max}$  63 mg/g och  $K_d$  28 mg/L. I levern var  $B_{max}$  och  $K_d$  4 respektive 25 gånger större (Reid, 2002).

Att de högsta halterna molybden påträffas i inre organ och de lägsta halterna hittas i muskelvävnad stöds av analysdata från Länsstyrelsen i Jönköpings län. Analysdata för uppmätta halter mellan år 2000-2008 påvisar att de högsta halterna påträffas i lever och njure. Halldata visar även att halterna i muskel var under detektionsgräns (Ekotoxikolog, Länsstyrelsen i Jönköpings län, mailkontakt 2020-05-22). Att ha i åtanke är att dessa analyser gjorts i gädda (*Esox lucius*) respektive

abborre (*Perca fluviatilis*). Detta kan delvis även stödjas av studien av Sveciavičius et al. (2014) som fann att den största ackumuleringen av andra tungmetaller påträffats i inre organ hos *S. salar*.

Hos fisk som inte exponerats för molybden fann Ricketts et al. (2012) de högsta koncentrationerna i levern. 96 timmars exponering för 20 mg/L ledde till en signifikant ökning med 3000 respektive 8000 gånger i gälar och plasma (Ricketts et al., 2012). I lever och muskel ökade koncentrationerna molybden med 23 gånger respektive 38% (Ricketts et al., 2012).

Vid studie av molybdens påverkan vid tidiga livsstadier fann Lucas et al. (2017) även att BAF minskar desto högre exponeringskoncentrationer. BAF för kontrollgruppen var 3,20 jämfört med 0,04 efter exponering för 1280 mg/L (Lucas et al., 2017).

Regoli et al. (2012) kunde inte beräkna BCF eftersom halterna var under detektionsgräns och menar på att det finns ett omvänt förhållande mellan exponeringskoncentration och BCF/BAF. Regoli et al. (2012) menar även att den låga bioackumuleringen tyder på att det finns en mekanism i fisk som styr detta.

## 5. Diskussion

Med det huvudsakliga syftet att undersöka molybdens påverkan på Gullspångslaxen har vetenskapliga studier som undersökt molybdens effekter vid tidiga livsstadier, inverkan på fysiologiska effekter samt upptag och ackumulation sammanställts i arbetet. Resultat visat att det generellt finns en hög överlevnad men att exponering kan ge signifikanta effekter på vikt vid tidiga livsstadier. Studierna har inte kunnat påvisa att molybden har en hög toxicitet, att molybden bioackumuleras eller skapar till en stressrespons. Dock visar studierna att molybden ger upphov till fysiologiska effekter på syrekonsumtion och ventilationsfrekvens. Att examensarbetet genomförs innebär att kunskapsluckor kunnat fyllas och det finns ett underlag för dimensionering av framtida åtgärdsmetoder. I detta avsnitt diskuteras hur resultatet kan användas som underlag samt förslag på framtida arbete.

### 5.1 Vilket gräns- eller riktvärde kan vara tillämpligt för området vid Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB?

Det finns i dagsläget inget specifikt riktvärde för hur mycket molybden fisk får innehålla (*se 2.4 Gräns- och riktvärden*). Då tidigare studier visar varierande resultat gällande påföljderna av en molybdenexponering är det svårt att föreslå ett generellt gräns- eller riktvärde för fisk. Även bristen på data gör det svårt att föreslå ett tillförlitligt värde. Platsspecifika gräns- eller riktvärden bör därför tillämpas. För GEA-området rekommenderas att ett platsspecifikt riktvärde tillämpas.

Vid utformningen av ett platsspecifikt gräns- eller riktvärde bör det beaktas att det redan vid 650-910 µg/L uppstod en påverkan och dödsfall (Saiki, 1992). I studien av Saiki (1992) analyserades molybden som spårämne, det behöver därför inte bara ha varit molybden som bidragit till påverkan och mortaliteten som uppstod vid 650-910 µg/L. I studien av Saiki (1992) kan det finnas andra faktorer än enbart molybden som bidrog till att mortalitet uppstod, liksom studien finns ytterligare faktorer i naturen som kan påverka fisken.

Birge (1978) och Birge et al. (1980) fann att 50% av individerna avled vid 0,73 respektive 0,79 mg/L. Det nuvarande kanadensiska gränsvärdet för

molybden i sötvatten på 73 µg/L baseras på resultatet från Birge (1978), men där en faktor 10 adderats. Trots att senare studier inte kan påvisa toxiska effekter vid så låg halt, kan det vara bra med ett fortsatt lågt riktvärde för att ha säkerhetsmarginal. Enligt Davies et al. (2011) kan toxiciteten i vattenmiljö förstärkas eller minskas beroende på egenskaperna hos vattnet, därför bör värdena från Birge (1978) och Birge et al. (1980) inte helt avfärdas.

Med ett riktvärde på 73 µg/L bör det finnas god marginal för skydd av laxen i Gullspång. Ett lågt riktvärde bör även bidra till att inget större upptag sker eller ackumulering av molybden i fisken. Det går att spekulera i att det troligtvis inte skulle uppstå någon negativ effekt hos människor vid intag av fisken. Dock kan det vara svårt att åstadkomma ett sådant riktvärde. Beroende på tillgängliga saneringsmetoder kan det vara väldigt dyrt att sanera till så låga halter.

För att ta fram ett gräns- eller riktvärde är det även viktigt att beakta de fysiologiska effekterna som rapporterats. Mortalitet har rapporterats redan vid 25 mg/L, men att de flesta fysiologiska effekterna uppstod vid koncentrationer över 1000 mg/L (Reid, 2002). Det verkar dock som att största påverkan på ventilationsfrekvensen sker vid koncentrationer mellan 5-25 mg/L (Reid, 2002). Detta stödjer att gräns- och riktvärdena bör vara låga för hänsyn till fiskens välmående. Reid (2002) påvisade även att det uppstod en viss försenad dödlighet, 48 timmar efter exponering, vilket bör tas hänsyn till att effekter kan uppstå i efterhand. Trots att det är få studier som resulterat i dödlig utgång bör de fåtal dödsfall som uppstått vid låga koncentrationer tas hänsyn till vid sanering av GEA-området. Då Gullspångslaxen nästintill är utdöd och att man i största mån vill skydda laxen kan de dödsfall som inträffar redan vid låga koncentrationer spela stor roll för artens överlevnad.

Vid fabriken i Gullspång har man förutom molybden hanterat andra metaller och alifater, det finns därför en potential att molybden kan samverka med andra ämnen vilket skapar en cocktaileffekt. När metaller samverkar med andra metaller kan de bli mer toxiska (Jeziarska & Witeska, 2001 se Svecevičius et al., 2014). En eventuell cocktaileffekt bör även tas hänsyn till vid framtagande av gräns- eller riktvärden.

## 5.2 Sker det något upptag av molybden från ytvattnet till fisk och ackumuleras detta i fisken?

Tidigare analyser tyder på att det sker ett upptag men att de halter som kan mätas är väldigt låga (Regoli et al., 2012). Detta kan spela stor roll för områdena förorenade med molybden, att effekterna hos fisk blir mindre om upptaget inte är så stort. Detta är en viktig aspekt för Gullspångslaxen som är skyddsvärd. Att

exponering av 12,7 mg/L kunde leda till uppmätta halter mellan 0,27-0,72 mg/kg (Regoli et al., 2012) kan ses som en väldigt låga halter. Då halterna inte gick att detektera efter 120 dagar (Regoli et al., 2012) kan detta ha en avgörande roll för påverkan hos fisk.

I praktiken är det varken realistiskt eller möjligt att sanera till den grad att molybden helt försvinner. Dels ut ett kostnadsperspektiv men även för att molybden är en essentiellt ämne för djur, växter och människor. Hälsotillstånd kan både vid för låga respektive för höga halter molybden orsaka skada eller död, organismer strävar efter en jämviktsnivå av metaller i vävnaderna (Walterson, 1999). Om halterna minskar eller inte kan detekteras efter 120 dagar utsätts fisken för en mindre risk på längre sikt. Dock kan platser där tidigare verksamheter hanterat molybden innehålla mycket högre halter, än vad Regoli et al. (2012) undersökt, vilket kan innebära att större mängd tas upp av fisken. Då upptaget vid högre exponeringshalter är oklart är det svårt att fastslå vilka halter som skulle kunna detekteras i fisk vid större exponeringskoncentrationer. Därmed är det svårt att dra en slutsats kring upptaget vid högre koncentrationer och vad det skulle innebära för fisken. Det går dock att spekulera i att större koncentrationer skulle detekteras.

Vid sanering av GEA-området innebär detta att det skulle kunna ske ett utsläpp av molybden till den grad att vattnet innehåller 12,7 mg/L utan att det bör ske något större upptag av fisken. Att tillägga är att det kan finnas en skillnad i upptag mellan öring som undersöktes i studien och Gullspångslaxen, men att resultat fortfarande tyder på att upptaget är väldigt lågt.

Tidigare analyser indikerar på att molybden främst ansamlas i inre organ och inte i muskelvävnaden. Det finns även indikationer på att det sker en mindre ökning i regnbåge och att ännu mindre mängd ackumuleras i indianlax (Ward, 1973). Lever och gälar verkar ackumulera molybden på ett dosberoende sätt, vilket kan vid exponering av 5 mg/L detekteras efter tre dagar (Reid, 2002). Att molybden ackumuleras i levern stärks av Ricketts et al. (2012) som fann högsta koncentrationerna i levern. I lever och muskel ökade det med 23 gånger respektive 38 %. Men även exponering av 20 mg/L resulterade efter 96 timmar i en ökning med 3000 och 8000 i gälar och plasma (Ricketts et al., 2012).

Att de högsta halterna molybden påträffas i de inre organen stöds delvis av Svecevičius et al. (2014), som studerat ackumuleringen av andra tungmetaller i *S. salar*.

Påträffade högsta halter i inre organ och lägsta halter i muskelvävnad stöds även av analysdata från Länsstyrelsen i Jönköpings län (Ekotoxikolog, Länsstyrelsen i Jönköpings län, mailkontakt 2020-05-22). Att molybden främst ansamlas i inre organ innebär en mindre risk för människor vid intag av fisken och är snarare en fråga kring fiskens välmående.

Att ha i åtanke är att halldata från Länsstyrelsen i Jönköpings län analyserats i gädda och abborre, men kan spegla förekomsten av molybden i naturen i

Sverige. Dock har analyserna genomförts både i syfte att övervaka allmäntillståndet i länet men även för att det ingår i ett övervakningsprogram. Prover har tagits både på plaster som anses påverkade av mänsklig aktivitet, till exempel metallindustrier, men även på platser som anses "opåverkade" av mänsklig aktivitet (Ekotoxikolog, Länsstyrelsen i Jönköpings län, mailkontakt 2020-05-22). Eftersom det främst verkar vara en fråga om fiskens välmående kan ett övervakningsprogram vara till hjälp både för att tidigt kunna upptäcka förhöjda halter av molybden eller andra ämnen. Både från naturliga eller orsakade av mänsklig aktivitet, som kan utgöra en oacceptabel risk för fiskens hälsa och välmående.

Även om molybden inte tycks ansamlas i fettvävnad är det oklart om det skulle ske en ackumulering av molybden vid exponering tillsammans med ämnen som ackumuleras i fettvävnad. Många långlivade organiska föroreningar (POPs) har lipofila egenskaper vilket innebär att de kan ansamlas i vävnader tillsammans med lipiderna (Isosaari et al., 2004 se Hansson et al., 2009).

Lucas et al. (2017) fann även att BAF minskade desto högre exponeringskoncentration. BAF för kontrollgruppen var 3,20 jämfört med 0,04 hos gruppen som exponerats för 1280 mg/L vid tidiga livsstadier. Det är intressant att Lucas et al. (2017) fann att BAF redan vid tidiga livsstadier så minskar bioackumulering. De yngsta individerna bör vara känsligast för höga koncentrationer. Om BAF redan vid tidiga livsstadier minskar vid högre exponering är frågan om detta även är fallet vid senare livsstadier. Det är även en fråga om ackumuleringen är större vid en senare livsfas eftersom vävnaderna troligtvis är större.

Då resultat visar att regnbåge innehöll mer molybden än indianlax (Ward, 1973) kan det betyda att ackumulering av molybden kan variera inom laxsläktet. Det finns därför fortfarande en risk för att Gullspångslaxen kan ackumulera mer molybden, vilket bör studeras vidare. Men att den största ackumuleringen fortfarande sker i lever och gälar.

Enstaka studier nämner dock att den låga bioackumuleringen tyder på att det finns en mekanism som styr upptaget av molybden i fisk. Regoli et al. (2012) som fann ett omvänt samband mellan exponering och ackumulering menar att detta stärker tesen om att det finns en reglerande mekanism/system. Ward (1973) menar på att de låga molybden halterna som uppmättes jämfört med vad som påträffats i andra däggdjur kan ha samband med ett system som regleras med osmossystem. För lax innebär detta att de effektivt kan utsöndra det molybden som finns i överskott. På så sätt kan de upprätta relativt konstanta molybdenkoncentrationer i sina vävnader (Ward, 1973 se Regoli et al, 2012). Även (McGeer et al., 2003 se Lucas et al., 2017) menar på att det verkar finnas ett omvänt samband mellan molybden och exponeringskoncentrationer för BAF i öring, vilket på att de reglering sker via interna mekanismer. Forskare menar även att eftersom molybden är ett essentiellt vid låga koncentrationer måste organismer

kunna ackumulera molybden för att normala koncentrationer för metabolisk funktion ska uppstå. Men att vid högre koncentrationer så minskar bioackumuleringsgraden för att minska risken för att skaliga effekter uppstår (McGeer et al., 2003; DeForest et al., 2007; Regoli et al., 2012 se Lucas et al., 2017).

### 5.3 Vid vilka halter av molybden i fisk kan negativ påverkan ske på människors hälsa vid intag av fisken?

Då studier pekar på att bioackumulering minskar uppåt i näringskedjan (Lucas et al., 2017) bör risken att fisk skulle innehålla molybden vara väldigt liten. Som tidigare nämnt visar en studie att en exponering vid 12,7 mg/L resulterar att man kunde mäta halter under 1 mg/kg (Regoli et al., 2012), vilket innebär att det rekommenderat AI från Efsa (2017) på 65 µg inte skulle överstigas heller. Skulle man även tillämpa ett riktvärde till 73 µg/L bör risken vara väldigt låg för att molybden ackumuleras i fisken och därmed blir även risken för människors hälsa vid intag av fisken väldigt låg.

### 5.4 Utgör molybden någon risk för fisken i Gullspångsälven?

På grund av varierande resultat när exponering medfört att effekter uppstått eller dödlig utgång, är svårt det att med säkerhet dra välgrundade slutsatser för när molybden inte utgör någon risk för fisken i Gullspångsälven. Enligt Davies et al. (2011) och Lucas et al. (2017) har oenigheter angående toxiciteten har uppstått flertalet gånger eftersom studier inte har kunnat påvisa samma toxicitet som Birge (1978) och Birge et al. (1980). Då resultat av Reid (2002) tyder på att högre koncentrationer inte har någon större inverkan på fisken kan det antas att molybden inte utgör någon större risk för Gullspångslaxen. Att ha i åtanke är att det fortfarande inte gjorts några studier på *S. salar* och därför kan konsekvenserna av en exponering av molybden skilja sig.

Enligt Knothe & van Ripen (1988 se Randahl et al., 1997) utsätts arter som lever i saltvatten inte för lika höga molybdenkoncentrationer som sötvattenlevande arter. Det går därför att spekulera i att laxfisk exponeras för relativt låga molybdenkoncentrationer eftersom fisken migrerar under sin livstid. Då lax kan leva i både söt- och saltvatten och migrerar under sin livstid är en möjlighet att lax har en större motståndskraft eller anpassningsförmåga till



föroreningar. Vilket skulle kunna förklaras av de resultat som tyder på att högre exponeringskoncentrationer krävs för att effekter ska uppstå hos laxfiskar. Dock migrerar Gullspångslaxen till Vänern och inte ut i ett hav, därav kan det finnas en skillnad mellan Gullspångslax och andra laxarter.

## 5.5 Avslutande reflektion

Bristen på data och tidigare studier nämns återkommande i flertalet studier, särskilt på *S. salar*. Inför framtida studier hade det varit intressant att göra fler studier på lax för att öka mängden tillgänglig data. Då studier tyder på att fiskar har en mekanism som reglerar halten/mängden molybden i kroppen är detta av intresse för framtida studier. I framtida studier hade det även varit intressant att studera om det uppstår någon form av cocktaileffekter samt långtidseffekter över flera generationer. Det hade även varit intressant att undersöka om ackumulering av molybden sker om en molybdenexponering tillsammans med andra ämnen ackumuleras i näringskedjan, till exempel tillsammans med långlivade organiska föroreningar.

Då det framkommit vid kontakt med Länsstyrelsen i Västra Götalands län och Gullspångs kommun att det varken har skett eller sker någon provtagning eller övervakning av molybden i fisk, är detta något som rekommenderas för framtiden. Både för att kunna övervaka om fiskens välmående men även utsläppet av molybden och andra föroreningar som kan vara en potentiell risk för fisken.

Inför framtida studier och övervakning bör det dock göras en bedömning av etiska aspekter. Studier av långtidseffekter och cocktaileffekter kan innebära en större påverkan på fiskens hälsa vilket bör utvärderas innan studierna genomförs. Det kan även bli aktuellt med djurförsök, men fler generella studier bör genomföras först. Angående provfiskning bör det göras en bedömning om detta kan påverka Gullspångslaxens överlevnad.

Studien kommer främst att verka som underlag för dimensionering av åtgärdsmetod för GEA-området men kan förhoppningsvis kan studien även användas som underlag för andra saneringsobjekt.

Saneringsarbete är en viktig del i arbetet för att Sverige ska uppnå miljömålet *Giftfri miljö*, dock är det inte hela lösningen. I första hand behöver själva utsläppskällan regleras, användning och spridning av giftiga metaller till naturen måste minskas. Det kan till exempel vara genom särskilda åtgärdsprogram. Men för de ställen där ett utsläpp eller läckage sker eller har skett krävs sanering. Denna studie har varit viktigt för att klargöra befintlig kunskap om molybdens effekter på laxfisk, med det finns fortfarande en del kunskapsluckor och mer forskning behövs på området. Med föreslagna åtgärder

för framtida arbete kan kunskapsluckorna minskas, vilket är en viktig del i arbete med miljömålet *Giffri miljö*, för vår miljö och för framtiden.



## Slutsats

- Det finns idag varken ett gräns- eller riktvärde för molybden i fisk. Riktvärdet 73  $\mu\text{g/L}$  för sötvatten som finns i Kanada kan vara tillämpligt vid saneringsarbetet för området vid Gullspångs Elektrokemiska Fabrik AB.
- Det sker ett upptag av molybden till laxfisk, men mängden som ackumuleras är väldigt liten. Resultat tyder även på att ackumuleringen minskar desto högre exponeringskoncentrationer.
- Baserat på rekommenderat dagligt intag Efsa bör halter under 65  $\mu\text{g}$  i fisk inte ge någon negativ påverkan på människors hälsa vid intag av fisken.
- Molybden bör inte utgöra någon större risk för Gullspångslaxen, men eftersom den är skyddsvärd bör försiktighetsåtgärder vidtas.



# Tack

Jag vill tacka mina handledare Maria Hansson, Centrum för miljö- och klimatforskning vid Lunds universitet och Lisa Elmerfjord på Sveriges geologiska undersökning för att ni tagit er tid och stöttat mig under arbetets gång. Ni har även bidragit till värdefulla kommentarer och konstruktiv kritik under arbetet.

Jag vill även tacka Henrik Bengtsson och Johanna Jellinek på Länsstyrelsen Västra Götalands län, Carin Lundqvist på Länsstyrelsen i Jönköpings län och Robert Skogh på Gullspångs kommun för att ni bidragit med viktig information till arbetet.



# Referenser

- Ali, H. & Khan, E. (2018). Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. *Risk to human health. Environ Chem Lett* 16, 903–917. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7>
- Australian and New Zealand Environment & Conservation Council & Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. (2000). *National water quality management strategy (Paper no. 4): Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality* (Vol. 1). <https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/anzecc-armcanz-2000-guidelines-vol1.pdf>
- Berggren Kleja, D., Elert, M., Gustafsson, J.P., Jarvis, N. & Norrström, A.C. (2006). *Metallens mobilitet i mark* (Rapport 5536). Naturvårdsverket <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5536-4.pdf>
- Britannica academic. (u.å.d). *Brown trout*. <https://academic-eb-com.ludwig.lub.lu.se/levels/collegiate/article/brown-trout/16708>
- Britannica academic. (u.å.b). *Fish*. <https://academic-eb-com.ludwig.lub.lu.se/levels/collegiate/article/fish/111049> [2020-05-18]
- Britannica academic. (u.å.a). *Molybdenum (Mo)*. <https://academic-eb-com.ludwig.lub.lu.se/levels/collegiate/article/molybdenum/53286#> [2020-04-16]
- Britannica academic. (u.å.c). *Salmon*. <https://academic-eb-com.ludwig.lub.lu.se/levels/collegiate/article/salmon/65107> [2020-05-18]
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2006). *A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines* (PN1332). <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/351>
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999). *Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Molybdenum* (No. 1299). <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/195>
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (u.å.). *Molybdenum* [Data set]. Canadian Environmental Quality Guidelines Summary Table. <http://sts.ccme.ca/en/index.html?chems=138&chapters=all> [2020-04-27]
- Davies, T.D., Pickard, J. & Hall, K.J. (2011). Acute molybdenum toxicity to rainbow trout and other fish. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4(6), 481-485. <https://doi.org/10.1139/s05-021>
- De Schamphelaere, K.A., Stubblefield, W., Rodriguez, P., Vleminckx, K. & Janssen, C.R. (2010). The chronic toxicity of molybdate to freshwater organisms. I. Generating reliable effects data. *Science of The Total Environment*, 408(22), 5362-5371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.041>



- Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet. (2017). *Dietary Reference Values for nutrients*. Summary Report (EFSA supporting publication: e15121. 98 pp.)  
doi:10.2903/sp.efsa.2017.e15121  
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/sp.efsa.2017.e15121>
- Fish and Wildlife Service. (u.å.). *Atlantic salmon*.  
[https://www.fws.gov/fisheries/freshwater-fish-of-america/atlantic\\_salmon.html](https://www.fws.gov/fisheries/freshwater-fish-of-america/atlantic_salmon.html)  
[2020-05-18]
- Gullspångslaxen. (u.å.). *Fiskebestämmelser*.  
<https://www.gullspangslaxen.se/index.php/genomfrda-insatser/fiskebestammelser/>  
[2020-03-27]
- Gullspångs kommun. (2020). *Gullspångsälven*. <https://gullspang.se/Gullspangs-kommun/Miljo--avfall/Naturvard/Gullspangslaxen/Gullspangsalven.html> [2020-03-27]
- Hansson, M.C., Persson, M.E., Larsson, P. & von Schantz, T. (2009). Polychlorinated biphenyl (PCB) load, lipid reserves and biotransformation activity in migrating Atlantic salmon from River Mörrum, Sweden. *Environmental Pollution*, 157(12), 3396-3403. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.06.026
- Kjølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Skibsted Mogenssen, A. & Svend Havelund, S. (2002). *Grundstofferne i 2. geled - et miljøproblem nu eller i fremover?* (Miljøprojekt Nr. 700). Miljøstyrelsen, Miljøministeriet:  
<https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2002/87-7972-152-4/pdf/87-7972-153-2.pdf>
- Livsmedelsverket (2019). *Molybden*. <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/naringsamne/salt-och-mineraler1/molybden> [2020-03-26]
- Livsmedelsverket (2019a). *Näringsrekommendationer*.  
<https://www.livsmedelsverket.se/matvanor-halsa--miljo/kostrad-och-matvanor/naringsrekommendationer> [2020-04-27]
- Lucas, B. T., Quinteros, C., Burnett-Seidel, C. & Elphick, J.R. (2017). An Evaluation of Molybdenum Toxicity to the Oligochaete, Tubifex tubifex, and Early-Life Stages of Brown Trout, *Salmo trutta*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 98, 747–752.  
<https://doi.org/10.1007/s00128-017-2062-1>
- Länsstyrelsen i Västra Götalands län. (u.å.). *Gullspångsälven*.  
<https://www.lansstyrelsen.se/vastra-gotaland/besoksmal/naturreservat/gullspangsalven.html> [2020-03-27]
- Martell, U. (2019). *Inledande huvudstudie vid Gullspångs Elektrokemiska AB*. Structur Miljöteknik AB.
- Miljøstyrelsen. (2015). *Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord og kvalitetskriterier for drikkevand*. Miljøministeriet  
<https://mst.dk/media/90004/kvalitetskriterier-jord-og-drikkevand-juni-2015.pdf>
- Nationalencyklopedin. (u.å.a). *Lax*.  
<https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/lax> [2020-04-29]
- Nationalencyklopedin. (u.å.b). *Molybden*.  
<https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/molybden> [2020-03-27]

- Naturvårdsverket (2009). *Riktvärden för förorenad mark -Modellbeskrivning och vägledning*. (Rapport 5976).  
<https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-5976-7.pdf?pid=3574>
- Naturvårdsverket (2019b). *Metaller som miljögift*. <https://www.naturvardsverket.se/Samar-miljon/Manniska/Miljogifter/Metaller/> [2020-04-09]
- Naturvårdsverket (2019a). *Vad är Natura 2000*.  
<https://www.naturvardsverket.se/natura2000> [2020-04-22]
- NOAA Fisheries. (u.å.). *Atlantic Salmon (Protected)*.  
<https://www.fisheries.noaa.gov/species/atlantic-salmon-protected> [2020-05-18]
- PubChem. (u.å.). *Sodium molybdate* [database]. PubChem Database  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-molybdate> [2020-05-25]
- Rajeshkumar, S. & Xiaoyu, L. (2018). Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Toxicology Reports*, 5, 288-295.  
<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2018.01.007>
- Randahl, R., Dock, L. & Christiansson, J. (1997). *Molybden, vanadin, vismut: förekommande halter och effekter på miljö och hälsa* (Rapport 4672). Naturvårdsverket. ISBN 9162047620
- Regoli L., Van Tilborg W, Heijerick D, Stubblefield W, Carey S. (2012). The bioconcentration and bioaccumulation factors for molybdenum in the aquatic environment from natural environmental concentrations up to the toxicity boundary. *Science of The Total Environment*, 435–436.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.020>
- Reid, S.D. (2011). Molybdenum and chromium. *Fish Physiology*, 31(Part A), 375-415.  
[https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31008-4](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31008-4)
- Reid, S.D. (2002). Physiological impact of acute molybdenum exposure in juvenile kokanee salmon (*Oncorhynchus nerka*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133(3). [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00121-7](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00121-7)
- Ricketts, C.D., Bates, W.R & Reid, S.D. (2015). The Effects of Acute Waterborne Exposure to Sublethal Concentrations of Molybdenum on the Stress Response in Rainbow Trout, *Oncorhynchus mykiss*. *PLoS ONE*, 10(1).  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0115334>
- Saiki, M.K. (1992). Toxicity of Agricultural Subsurface Drainwater from the San Joaquin Valley, California, to Juvenile Chinook Salmon and Striped Bass. *Transactions of the American Fisheries Society*, 121(1), 78-93. [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1992\)121<0078:TOASDF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1992)121<0078:TOASDF>2.3.CO;2)
- Statens geotekniska institut. (2018). *Förorenade områden och efterbehandling*.  
<https://www.swedgeo.se/sv/kunskapscentrum/om-geoteknik-och-miljogeoteknik/geoteknik-och-markmiljo/fororenade-omraden/> [2020-04-09]
- Steele, J.H., Thorpe, S.A. & Turekian, K.K. (red.) (2008). *Encyclopedia of ocean sciences: Salmonids* (2. ed.) Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00018-7>

- Svecevičius, G., Sauliutė, G., Idzelis, R.L. & Grigelevičiūtė, J. (2014). Accumulation of Heavy Metals in Different Body Tissues of Atlantic Salmon, *Salmo salar* L., Exposed to a Model Mixture (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd) and Singly to Nickel, Chromium, and Lead. *Bull Environ Contam Toxicol* 92, 440–445. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1237-2>
- Sveriges geologiska undersökning. (2019 a). *Förorenade områden*. <https://www.sgu.se/samhallsplanering/fororenade-omraden/> [2020-03-27]
- Sveriges geologiska undersökning. (2019 b). *Gullspångs Elektrokemiska Fabrik*. <https://www.sgu.se/samhallsplanering/fororenade-omraden/bidragsfinansierad-sanering/gullspang-elektrokemiska-fabrik/> [2020-03-27]
- Sveriges geologiska undersökning. (2008). *Mineralmarknaden, Tema: Molybden* (Periodisk publikation 2008:4). <http://resource.sgu.se/produkter/pp/pp2008-4-rapport.pdf>
- Sveriges miljömål. (u.å.). *Giftfri miljö*. <http://www.sverigesmiljomal.se/miljomalen/giftfri-miljo/> [2020-03-27]
- Walterson, E. (1999). *Krom, nickel och molybden i samhälle och miljö: en fakta redovisning av flöden, mängder och effekter i Sverige*. Stockholm: Svenska miljöforskargruppen.
- Ward, J.V. (1973). Molybdenum Concentrations in Tissues of Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*) and Kokanee Salmon (*Oncorhynchus nerka*) from Waters Differing Widely in Molybdenum Content. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 30(6), 841-842. <https://doi.org/10.1139/f73-141>
- Åtgärdsportalen. (2018). *Metaller*. <http://www.atgardsportalen.se/foreoreningar/metaller> [2020-04-19]