



## Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique

## MOLYBDÈNE

Le molybdène (Mo) est un élément naturel qui compose approximativement 0,0015 % de l'écorce terrestre (Chappell, 1975). Il présente des valences de +2 à +6 et se trouve dans les gîtes minéraux, principalement sous forme de molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ), mais aussi sous forme de powellite ( $\text{CaOMo}_3$ ) et de wulfénite ou molybdate de plomb ( $\text{PbMoO}_4$ ). Le molybdène se trouve également dans des minéraux contenant du fer, du bismuth ou du cuivre et peut être associé à des gisements houillers et uranifères. En 1993, la production de molybdène au Canada s'élevait à environ 10 000 kilogrammes, soit 8,4 % de la production mondiale totale (RNC, 1994). À l'heure actuelle, la Colombie-Britannique est la seule province où l'extraction du molybdène est pratiquée (Giancola, 1994).

Le molybdène entre dans la composition des alliages utilisés dans les filaments, les tubes à rayons X, les écrans, les grilles pour radios, les bougies d'allumage, les contacts, les appareils de chauffage par induction et la métallisation par projection. Des composés du molybdène se trouvent dans les lubrifiants, les encres d'imprimerie, les laques, les peintures, les caoutchoucs, les cuirs et les fertilisants et sont en outre largement utilisés dans l'industrie du pétrole (Stokinger, 1981).

Les sources naturelles de contamination du milieu aquatique par le molybdène comprennent l'altération environnementale des minerais provenant des roches ignées et sédimentaires (surtout le schiste argileux) et le ruissellement subséquent vers les rivières et les lacs. La lixiviation se produisant près des mines de molybdène et la combustion de combustibles fossiles peuvent également entraîner le rejet de molybdène dans le milieu aquatique (Phillips et Russo, 1978). L'utilisation de fertilisants à teneur en molybdène constitue par ailleurs une importante source anthropique de contamination des systèmes aquatiques (McNeely et coll., 1979). Le dépôt atmosphérique humide constitue une source relativement négligeable de contamination des systèmes aquatiques par le molybdène, la concentration mesurée dans les précipitations en milieu urbain étant de  $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Campbell et coll., 1982; Galloway, 1982).

Au Canada, les concentrations de molybdène dans les sources d'eau douce varient entre une valeur inférieure au

seuil de détection ( $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (MEEQ, 1995). En Colombie-Britannique, seule province où se pratique actuellement l'extraction de molybdène, les concentrations de molybdène total dans les eaux de surface se situent entre une valeur inférieure au seuil de détection ( $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (A. Ryan, 1998, British Columbia Ministry of the Environment, Vancouver, comm. pers.). Dans les zones d'activité humaine et industrielle, les concentrations de molybdène dans les eaux de surface s'élèvent en moyenne à  $70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Chappell, 1975). Dans les Grands Lacs, les concentrations s'échelonnent de 0,15 à  $2,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Rossmann et Barres, 1988).

Chappell (1975) a noté que les teneurs en molybdène des sédiments aquatiques variaient considérablement, se situant entre 2 à  $400 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , tandis que Webb et coll. (1968) ont mesuré une concentration moyenne de  $2 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dans les sédiments des cours d'eau.

Le molybdène forme facilement des complexes organo-métalliques dans les systèmes aquatiques (Cotton et Wilkinson, 1980). Les formes dominantes dans l'eau sont le sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), le molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) et le bimolybdate ( $\text{HMoO}_4^-$ ) (Jarrell et coll., 1980). À un pH >7, l'anion molybdate prédomine, tandis qu'à un pH <7, des espèces polymères tendent à se former. L'adsorption, l'absorption et la co-précipitation avec les hydroxydes de fer (Fe) et d'aluminium (Al) sont des processus qui ont une incidence sur le devenir du molybdène dans les systèmes aquatiques (Allaway, 1977). Les propriétés du molybdène varient en fonction du pH : l'élément reste en solution à un pH >5 et, à un pH <5, forme des complexes avec le Fe et l'Al excédentaires (LeGrande et Runnells, 1975).

**Tableau 1. Recommandations pour la qualité des eaux établies pour le molybdène aux fins de la protection de la vie aquatique (Fletcher et coll., 1997).**

Vie aquatique	Recommandation ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Dulcicole	73*
Marine	Néant†

\*Recommandation provisoire.

†Aucune recommandation n'a été établie.

Le molybdène étant un oligo-élément essentiel, il se trouve également dans les organismes aquatiques. Il agit comme facteur de croissance chez le phytoplancton, le périphyton et les macrophytes. Les concentrations <0,06 µg·L<sup>-1</sup> pourraient être limitantes, car on observe dans les lacs présentant ces concentrations une augmentation de la productivité primaire à l'ajout de molybdène. La concentration optimale pour la croissance semble être de 25 µg·L<sup>-1</sup>, un effet inhibitif étant noté à des concentrations supérieures à cette valeur (Dumont, 1972; Eisler, 1989).

Les concentrations en molybdène du foie et des reins de poissons introduits dans une crique voisine d'un tas de résidus de molybdène s'élevaient à 43 et à 26 mg·kg<sup>-1</sup> de poids sec, respectivement, comparativement aux concentrations de 1 et de 1,6 mg·kg<sup>-1</sup> de poids sec mesurées chez des témoins, après une exposition de 2 semaines (Kienholz, 1977). Ces données semblent indiquer des facteurs de bioconcentration <100. Des truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) capturées dans des zones où les concentrations de molybdène s'élevaient à 300 µg·L<sup>-1</sup> présentaient des concentrations tissulaires supérieures de moins de 12 fois à celles qui avaient été mesurées dans des spécimens capturés dans des zones exemptes de molybdène (Ward, 1973). Chez des têtes-de-boule (*Pimephales promelas*) et des *Ptychocheilus lucius* exposés pendant 76 jours à des lixiviats de schiste bitumineux usé contenant de fortes concentrations de molybdène et un mélange de métaux, on n'a observé qu'une légère hausse de l'accumulation sous l'effet d'un accroissement de la concentration d'exposition. Les FBC n'étaient guère supérieures à 1 (Woodward et coll., 1985). Dans une étude sur des touladis (*Salvelinus namaycush*) âgés de 1 à 12 ans, les plus fortes concentrations (8,2 et 8,5 µg·kg<sup>-1</sup> de poids frais) ont été mesurées chez les poissons de 1 et de 2 ans (Tong et coll., 1974). Les concentrations diminuaient ensuite graduellement jusqu'aux valeurs de 2,2 et de 2,8 µg·kg<sup>-1</sup> de poids frais enregistrées pour les poissons de 11 et de 12 ans. Ces résultats indiquent une absence de bioaccumulation chez les poissons.

Une bioconcentration de molybdène a été observée chez plusieurs espèces d'insectes aquatiques, même à des concentrations hydriques inférieures au seuil de détection (1,0 µg·L<sup>-1</sup>) (Colburn, 1982). Pour les algues *Scenedesmus chlorelloides* et *Chlamydomonas reinhardtii*, les FBC calculés varient de 756 à 2321 et de 944 à 2116, respectivement (Sakaguchi et coll., 1981). Chez le macrophyte *Ranunculus aquatilis*,

un FBC d'environ 300 a été enregistré pour le radio-isotope molybdène 99 (<sup>99</sup>Mo) après des expositions pouvant durer jusqu'à 18 jours (Svadlenkova et coll., 1990).

### Élaboration des recommandations pour la qualité des eaux

La recommandation canadienne provisoire pour la qualité des eaux établie pour le molybdène aux fins de la protection de la vie dulcicole a été élaborée selon le protocole du CCME (CCME, 1991). Pour de plus amples renseignements, consulter le document complémentaire (Fletcher et coll., 1997).

### Vie dulcicole

Chez les vertébrés, les données recueillies sur la toxicité aiguë du molybdène comprennent des CL<sub>50</sub>-96 h de 70 et de 370 mg·L<sup>-1</sup> pour des têtes-de-boule (*P. promelas*) exposés au MoO<sub>3</sub> dans de l'eau douce (20 mg·L<sup>-1</sup>) et de l'eau dure (400 mg·L<sup>-1</sup>), respectivement (Tarzwell et Henderson, 1960). Kimball (s.d.) a enregistré une valeur de 628 mg·L<sup>-1</sup> pour la même espèce. Chez la truite arc-en-

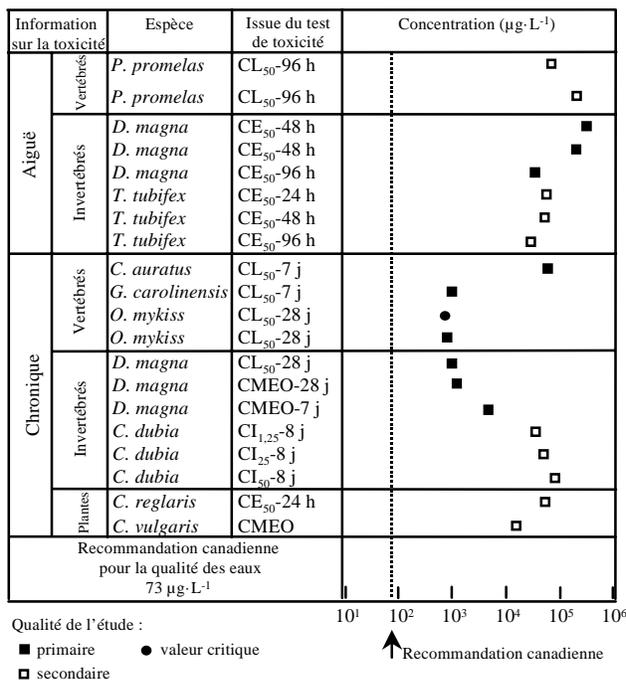


Figure 1. Données choisies sur la toxicité du molybdène pour les organismes d'eau douce.

ciel (*O. mykiss*), une  $CL_{50-96\text{ h}}$  de  $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a été mesurée pour une exposition au molybdate de sodium (McConnell, 1977).

Chez les invertébrés, les néonates de *Daphnia magna* présentaient une  $CL_{50-48\text{ h}}$   $>403\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  avec nourrissage et de  $206,8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  sans nourrissage et une  $CL_{50-96\text{ h}}$  (immobilisation) de  $34,4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Kimball, s.d.). Pour *Tubifex tubifex*, les  $CL_{50-24}$ , 48 et 96 h (immobilisation) s'élevaient à 56, à 52, et à  $29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement (Khangarot, 1991).

Chez les vertébrés, les valeurs de toxicité chronique comprennent des  $CL_{50-28\text{ j}}$  de  $0,79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Birge et coll., 1979) et de  $0,73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Birge, 1978) pour les œufs embryonnés de *O. mykiss*. Les  $CL_{50-7\text{ j}}$  pour les embryons du crapaud *Gastrophryne carolinensis* et du cyprin doré (*Carassius auratus*) ont été chiffrées à  $0,96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et à  $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement, mais dans le cas du cyprin doré, l'intervalle de confiance est large ( $7,9$  à  $92,2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Birge, 1978).

Chez les invertébrés, les valeurs de toxicité chronique comprennent, pour *D. magna*, une baisse du nombre de petits par femelle après une exposition de 7 jours à une concentration de  $4,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et une  $CL_{50-28\text{ j}}$  de  $0,93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , période au terme de laquelle une diminution du nombre moyen de petits par femelle était observée à une concentration de  $1,15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Kimball, s.d.). Naddy et coll. (1995) ont calculé une  $CI_{12,5-8\text{ j}}$ , une  $CI_{25-8\text{ j}}$  et une  $CI_{50-8\text{ j}}$  (potentiel reproductif exprimé en nombre de petits après trois générations) de 34,0, de 47,5 et de  $79,7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivement, pour *Ceriodaphnia dubia*.

L'algue *Chlorella regularis* a été exposée pendant 96 h à des concentrations en molybdate d'ammonium de 0, 5, 10, 20 et  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les observations effectuées à 24, à 48 et à 96 h n'ont révélé aucun effet sur la croissance à  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , mais celle-ci était nettement inhibée à  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , quelle que soit la durée d'exposition (Sakaguchi et coll., 1981). Pour *C. vulgaris*, la concentration la plus élevée tolérée était de  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , et la concentration inhibitrice la plus faible, de  $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pour une exposition chronique de 3 à 4 mois dans un milieu de croissance contenant du molybdate d'ammonium (Den Dooren De Jong, 1965).

La recommandation provisoire pour la qualité des eaux établie pour le molybdène aux fins de la protection de la vie dulcicole est de  $73\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Fletcher et coll., 1997). On

a déduit cette valeur en multipliant par un facteur de sécurité de 0,1 (CCME 1991) la valeur de toxicité chronique la plus faible, soit la  $CL_{50-28\text{ j}}$  de  $0,73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  enregistrée pour la truite arc-en-ciel (*O. mykiss*) (Birge, 1978).

## Références

- Allaway, W.H. 1977. Perspectives on molybdenum in soils and plants, dans *Molybdenum in the environment: The geochemistry, cycling, and industrial uses of molybdenum*, W.R. Chappell et K. Kellogg Petersen, éd. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Birge, W.J. 1978. Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash, dans *Energy and environmental stress in aquatic systems*, J.H. Thorp et J.W. Gibbons, éd. Department of Energy Symposium Series CONF 771114.
- Birge, W.J., J.A. Black, A.G. Westerman et J.E. Hudson. 1979. Aquatic toxicity tests on inorganic elements occurring in oil shale, dans *Oil shale symposium: Sampling, analysis and quality assurance*, C. Gale, éd. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- Campbell, P.G.C., J.N. Galloway et P.M. Stokes. 1982. A review of the effects of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of trace metals. Rapport ébauche présenté à la Société Royale du Canada et au U.S. National Academy of Sciences Joint Committee on Acid Precipitation.
- CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). 1991. Annexe IX — Méthode d'élaboration des recommandations pour la qualité de l'eau en vue de la protection de la vie aquatique (avril 1991), dans *Recommandations pour la qualité des eaux au Canada*, Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement. 1987. Préparée par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux. [Mise à jour et reprise avec de légères modifications de fond et d'autres au niveau de la forme dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, chapitre 4, Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1999, Winnipeg.]
- Chappell, W.R. 1975. Transport and biological effects of molybdenum in the environment, dans *Heavy metals in the aquatic environment*, P.A. Krenkel, éd. Pergamon Press Ltd., Oxford, GB.
- Colborn, T. 1982. Measurement of low levels of molybdenum in the environment by using aquatic insects. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 29:422-428.
- Cotton, F.A. et G. Wilkinson. 1980. *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Den Dooren De Jong, L.E. 1965. Tolerance of *Chlorella vulgaris* for metallic and non-metallic ions. *J. Microbiol. Ser.* 31:301-313.
- Dumont, H.J. 1972. The biological cycle of molybdenum in relation to primary production and waterbloom formation in a eutrophic pond. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 18:84-92.
- Eisler, R. 1989. Molybdenum hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep. 85(1.19).
- Fletcher T, G.L. Stephenson, B. Muncaster, C.D. Wren et D.J. Spry. 1997. Scientific criteria document for the development of an interim provincial water quality objective for molybdenum. Ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario, Standards Development Branch, Toronto.
- Galloway, J.N. 1982. (Cité dans Campbell et al. 1982.)
- Giancola, D. (éd.) 1994. *Canadian mines handbook 1994-1995*. Southam Magazine Group, Don Mills, ON.

- Jarrell, W.M., A.L. Page et A.A. Elseewi. 1980. Molybdenum in the environment. *Residue Res.* 74:1–43.
- Khangarot, B.S. 1991. Toxicity of metals to a freshwater tubificid worm, *Tubifex tubifex* (Muller). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 46:906–912.
- Kienholz, E.W. 1977. Effects of environmental molybdenum levels upon wildlife, dans *Molybdenum in the environment: The geochemistry, cycling, and industrial uses of molybdenum*. W.R. Chappell et K. Kellogg Petersen, éd. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Kimball, G. (n.d.). The effects of lesser known metals and one organic to fathead minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. University of Minnesota, Department of Entomology, Fisheries and Wildlife, Minneapolis, MN.
- LeGrande, G.R. et D.D. Runnells. 1975. Removal of dissolved molybdenum by precipitation of ferric iron. *Environ. Sci. Technol.* 9:744–749.
- McConnell, R.P. 1977. Toxicity of molybdenum to rainbow trout under laboratory conditions, dans *Molybdenum in the environment: The geochemistry, cycling, and industrial uses of molybdenum*, W.R. Chappell et K. Kellogg Petersen, éd. Marcel Dekker, Inc., New York.
- McNeely, R.N., V.P. Neimanis et L. Dwyer. 1979. Molybdène, dans *Références sur la qualité des eaux: Guide des paramètres de la qualité des eaux*, Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa.
- MEEQ (Ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario). 1995. Provincial water quality monitoring network data. MEEQ, Environmental Monitoring and Reporting Branch, Surface Water Surveillance Section, Toronto.
- Naddy, R.B., T.W. La Point et S.J. Klaine. 1995. Toxicity of arsenic, molybdenum and selenium combinations to *Ceriodaphnia dubia*. *Environ. Toxicol. Chem.* 14:329–336.
- Phillips, G.R. et R.C. Russo. 1978. Metal bioaccumulation in fishes and aquatic invertebrates: A literature review. EPA-600/3-78-103. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Ressources naturelles Canada. 1994. 1993 Annuaire des minéraux du Canada. Aperçu et perspectives. Ministère des Approvisionnements et des Services Canada, Ottawa.
- Rossmann, R. et J. Barres. 1988. Trace element concentrations in near-surface waters of the Great Lakes and methods of collection, storage, and analysis. *J. Great Lakes Res.* 14(2):188–204.
- Sakaguchi, T., A. Nakajima et T. Horikoshi. 1981. Studies on the accumulation of metal elements in biological systems XVIII. Accumulation of molybdenum by green microalgae. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 12:84–89.
- Stokinger, H.E. 1981. The metals, dans *Patty's industrial hygiene and toxicology*. 3e éd. G.D. Clayton et F.E. Clayton, éd. John Wiley and Sons, New York.
- Svadlenkova, M., J. Konencny, M. Odrzalek et L. Simanov. 1990. Distribution and transport kinetics of radionuclides <sup>99</sup>Mo and <sup>131</sup>I in a simulated aquatic ecosystem. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44:535–541.
- Tarzwel, C.M. et C. Henderson. 1960. Toxicity of less common metals to fishes. *Ind. Wastes* 2:12.
- Tong, S.S.C., W.D. Youngs, W.H. Gutemann et D.J. Lisk. 1974. Trace metals in Lake Cayuga lake trout (*Salvelinus namaycush*) in relation to age. *J. Fish. Res. Board Can.* 31:238–239.
- 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. *J. Fish. Res. Board Can.* 30:841–842.
- Webb, J.S., I. Thornton et K. Fletcher. 1968. Geochemical reconnaissance and hypocuprosis. *Nature* 212:1010.
- Woodward, D.F., R.G. Riley, M.G. Henry, J.S. Meyer et T.R. Garland. 1985. Leaching of retorted oil shale: Assessing the toxicity to Colorado squawfish, fathead minnows and two food-chain organisms. *Trans. Am. Fish. Soc.* 114:887–894.

Comment citer ce document :

Conseil canadien des ministres de l'environnement. 1999. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique — molybdène, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Winnipeg, le Conseil.

Pour les questions de nature scientifique, veuillez contacter :

Environnement Canada  
Division des recommandations et des normes  
351, boul. St-Joseph  
Hull (Québec) K1A 0H3  
Téléphone : (819) 953-1550  
Télécopieur : (819) 953-0461  
Courrier électronique : ceqg-rcqe@ec.gc.ca  
Adresse Internet : <http://www.ec.gc.ca>

Pour obtenir d'autres exemplaires de ce document, veuillez contacter :

Documents du CCME  
a/s de Publications officielles du Manitoba  
200, rue Vaughan  
Winnipeg (Manitoba) R3C 1T5  
Téléphone : (204) 945-4664  
Télécopieur : (204) 945-7172  
Courrier électronique : spccme@chc.gov.mb.ca