

(0122) シアンの環境特性及び各種分析法に関する ISO/TC190 規格制定の現状

○王 寧¹・平田 桂¹・松村光夫¹・ISO/TC190 部会¹

¹ 土壤環境センター

1. はじめに

シアンは重要な工業用化学製品であるため多方面で使用されている。主に鉱山では低品位鉱に散布して鉱石中の金を浸出または金を溶出させる目的で用いられ工業面では電気メッキ、燻蒸剤、アミノ酢酸、顔料等の合成原料、農薬原料、アクリロニトリル、アクリル酸樹脂、乳酸、その他の有機合成原料、蛍光染料原料、殺そ剤原料などとして用いられている。

シアン化合物は毒性が強く、環境中に拡散すると、微量でも水生生物や微生物に影響を与える。また、シアン化合物は呼吸酵素中の鉄や銅と結合することによって、組織呼吸が抑制される等の健康被害を生ずる。環境影響や人の健康被害を未然に防止するため、WHO や ISO 等の国際機関や各国では様々なシアンの基準が制定され、日本においても、シアン化合物は土壤汚染対策法の特定有害物質として指定されている。

環境中におけるシアン化合物は無機シアンがほとんどである。水や土壌中のシアンの形態は、イオンのほか金属錯体等としても数多く存在する。金属錯体の種類や pH 条件等によってシアンイオンへの解離定数が異なるため、各種のシアン化合物を定義することは困難であり、各種シアンの定義には分析法の条件が強く依存している。

これら背景のもとで、ISO/TC190 SC3WG4 では「環境中シアン分析に関する基本情報と指導文書」を ISO 技術レポートとして提案し、各種シアンの定義、シアンの分析法及び分析への影響要因等を中心にとりまとめられている。

本稿では、ISO/TC190 のシアン技術レポートの概要、海外と日本のシアン分析法との比較、今後の課題等について報告する。

2. ISO/TC190 SC3WG4 の活動状況

ISO/TC190 SC3 Chemical Method (国際標準化機構第 190 技術委員会化学分析法第 3 小委員会) に 13 のワーキンググループ(WG)が設置され、4 つの休眠グループを除いて、現在 9 つのグループが活動している。その中の WG4 (Cyanides) では環境中シアンの分析法等の改訂や制定等に取り組んでいる。グループのコンビナーはイギリスで、参加国は日本のほか、オーストラリア、オランダ、スイス、ドイツ、チェコ等である。2011 年のオーストラリアのアデレード会議で、環境中のシアン種の定義及び各種分析法を取りまとめる技術レポートの制定プロジェクトが提案され、翌年、正式に活動が開始された。約 3 年を経て、現在、「環境中シアン分析に関する基本情報と指導文書 (ISO/DTR 19588 Background information and guidance on environmental cyanide analysis)」が ISO の技術レポートとして最終投票の段階となっている。

3. シアンの ISO 技術レポートの概要

シアン化合物には多くの形態があるが、毒性の強いシアンイオン(CN⁻)としての解離特性はそのシアン化合物の形態によって異なる。このため、人への健康影響についてはそれぞれのシアン化合物の形態を考慮する必要がある。しかしながら、世界的にシアン化合物の形態に関する定義が統一されておらず、分析方法も多種多様である。

ISO/TC190 のシアン技術レポートには、シアン化合物の分類と定義、主要国の各機関の分析方法、保存方法や分析への影響因子等をまとめている。以下、その内容を概要的に紹介する。

3.1 シアン化合物の分類と定義

シアンは安定度定数によって、遊離シアン (free cyanide)、弱結合錯体シアン (weakly complexed cyanides)、強結合錯体シアン (strongly complexed cyanide) などに分類できる。またこれらシアン化合物からの分解生成物

Development of ISO Technical report about Background Information and Guidance on Environmental Cyanide Analysis

Ning Wang¹, Kei Hirata¹, Mitsuo Matsumura¹ and ISO/TC190 Study Group¹ (¹GEPC)

連絡先: 〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 KS ビル 3F 一般社団法人土壤環境センター

TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

としては、ハロゲンシアン、チオシアン、有機シアン、シアンイオン、シアン酸イオンなどがある。遊離シアンは、HCN(aq)とCN⁻を指し、アルカリとアルカリ土類シアン塩 (NaCN、 KCN、 Ca(CN)₂) 及び一部の金属錯塩を含む。弱結合錯体シアンは、AgCN、 Hg(CN)₂、 Zn(CN)₂、 CuCN、 Cu(CN)₂、 Cu(CN)₃⁻、 Cd(CN)₃⁻、 Ni(CN)₂、 [Cd(CN)₄]²⁻、 [Zn(CN)₄]²⁻、 [Ag(CN)₂]⁻、 [Cu(CN)₄]³⁻、 [Hg(CN)₄]²⁻、 [Ni(CN)₄]²⁻を意味する。強結合錯体シアンは[Fe(CN)₆]⁴⁻、 [Au(CN)₂]⁻、 [Pt(CN)₄]²⁻、 [Pd(CN)₄]²⁻、 [Fe(CN)₆]³⁻、 [Co(CN)₆]³⁻が挙げられる。一方、シアンの分類は分析の条件に強く依存する側面がある。表-1 に分析条件によって規定されるシアンの分類及び定義を示す。分析条件によって、シアンの種類は、遊離シアン、弱酸解離シアン (weak acid dissociable, WAD)、易解離シアン(easily liberatable cyanide, ELC)と全シアン(total cyanide)に分けられる。ただし、弱酸解離シアンと易解離シアンとは厳密に分けることが困難である。全シアンは遊離シアン、弱酸解離シアン (WAD)、易解離シアン (ELC) の合計であり、HCN(aq)、 HCN(g)、 CN⁻、及び Fe、 Co、 Cr、 Pt と Au を含むすべての金属錯体シアンを含むものである。

3.2 既存 ISO/CEN, その他の国及び機関のシアン分析法

表-1 のシアン種の分類に関わる海外の主要なシアン分析法の要約を表-2 に示す。シアンの分析法はその原理から、滴定法、吸光光度法及び電気化学測定法に分けられる。また、分析装置や操作方法から、比色法 (吸光光度法)、FIA (フローインジェクション分析)、CFA (連続流れ分析) 及び微量拡散分析法等に分けることができる。土壤に関するシアンの分析手法は水系に比べて少なく、ISO 17380:2013、11262:2011 及び SCA (standing committee of analysts, UK) では土壤中の全シアンと易解離シアン等の分析法を規定している。ISO17380 に規定されている全シアンの分析は、2.5mol/L NaOH で土壤を抽出し、抽出液を 100 倍希釈し、CFA 法(pH3.8 , UV 照射)により行う。ただし、この場合、全シアンにはコバルト錯体とチオシアンが含まれない。一方、ISO17380 に規定されている易解離シアン (ELC) の分析には、抽出の前処理操作は全シアンと同じであるが、pH3.8、UV 照射を行わない条件下で CFA 法を行うこととなっている。ISO11262 に規定されている全シアンの分析は、土壤をリン酸酸性条件下で直接加熱蒸留を行い、回収された蒸留液を滴定法あるいは比色法で測定し、易解離シアンの分析は土壤を pH4 の条件下で直接加熱蒸留して測定することになる。また、錯体シアンの分析は、易解離シアン蒸留後の溶液をリン酸酸性条件下でさらに加熱蒸留することになっている。ISO11262 に規定されているシアン分析法は、SCA (イギリス) に規定されている分析法とほぼ同じであるが、ISO11262 では土壤を風乾せずに使用するのに対して、SCA の分析法では風乾土壤を使用している。

3.3 シアン測定への影響要因

表-3 にシアン試料の保存や分析への干渉要因をまとめた。サンプリング、保存と貯蔵、蒸留及び測定のいずれの段階においても、シアン種を変化させる干渉要因があり、それらのことをなるべく避けて分析や試料の保存をする必要がある。

4. 日本のシアン分析法

日本におけるシアン分析法を表-4 に示す。JIS K0102 には工場排水中のシアン分析法が規定されており、蒸留後のシアン吸収液について吸光光度法、イオン選択電極法、CFA 法及び FIA 法で測定を行うことになっている。また、JIS K0170 には水質のシアンの流れ分析 (CFAmFIA) が規定されている。

土壤・廃棄物分野において、昭和 48 年環境庁告示 13 号と平成 15 年環境省告示 18 号 (以下、「環告 18 号」という。) では、土壤や廃棄物の溶出液中のシアンの分析手法は JIS K01020 を引用し、シアン化合物、一部の錯体及び全シアンが測定されている。一方、平成 15 年環境省告示 19 号 (以下、「環告 19 号」という。) では、風乾した土壤を硫酸酸性条件下で直接蒸留し、回収液中のシアンを吸光光度法、イオン選択電極法及び流れ分析法を用いて測定することになっている。ISO 等に規定されているシアン分析の前処理としての蒸留は、リン酸酸性条件下で行われているが、環告 19 号では硫酸酸性条件下で行われている。両蒸留方法の比較データは少ないが、廃棄物の溶出液を用いた両蒸留条件の比較には大きな差違が見られなかったとの報告はある²⁾。

5. まとめ及び今後の課題

本稿では ISO/TC190 で制定中の「環境中シアン分析に関する基本情報と指導文書」を紹介し、シアン種の分類と定義、主要なシアン分析法、シアン分析への干渉要因等の内容を中心にまとめた。また、日本の公定分析法を整理し、海外の分析法と比較した。

土壤中のシアン分析法について、日本と海外では主要分析法の相似している部分が多いが、土壤を蒸留前で

のアルカリ抽出 (ISO17380:2013, SCA235BA, BB, BC)、蒸留条件及び土壌の風乾処理条件等に相違が見られる。一方、蒸留条件については海外ではリン酸酸性条件下、日本では硫酸酸性条件下になっているところが異なる。土壌の蒸留前の前処理について、海外の ISO17380:2013, SCA235BA, BB, BC では蒸留前にアルカリ抽出し、難解離性のシアンの化合物についても全シアンの定量対象にしているところが日本とは異なる。この他に土壌の風乾処理条件について、日本の環告 18 号や環告 19 号ではシアン分析用に風乾土壌が使用されているが、風乾中にシアンが分解する可能性が考えられるため、風乾と風乾しない土壌中のシアン分析結果への影響を検討する必要があるものと考えられる。

[参考文献]

- 1) ISO/PDTR:2015 Soil quality – Background information and guidance on environmental cyanide analysis.
- 2) 高野剛：廃棄物等の分析におけるシアン化合物の検出事例について。
<http://www.hokenjigyoudan-tottori.or.jp/2013kousyue002.pdf>、2015

表－1 分析法によって規定されるシアン種の分類と定義

名称	シアン種	定義
遊離シアン Free Cyanide	$\text{HCN}_{(\text{aq})}$, $\text{HCN}_{(\text{g})}$, CN^-	溶液中にある錯体ではないシアニオン、ガスあるいは液体シアン化水素
弱酸解離シアン Weak Acid Dissociable (WAD) Cyanide	$\text{HCN}_{(\text{aq})}$, $\text{HCN}_{(\text{g})}$, CN^- , Zn, Cd, Cu, Hg, Ni, Ag 等のシアン錯体	WADシアンはpH4.0で完全に解離し、特定の分析法によって測定されるシアン種を指す。
生物利用可能態シアンあるいは易解離シアン Available Cyanide or Easily Liberatable Cyanide (ELC)	$\text{HCN}_{(\text{aq})}$, $\text{HCN}_{(\text{g})}$, CN^- , Zn, Cd, Cu, Hg, Ni, Ag 等のシアン錯体、その他の分析pH条件依存のシアン種	pH4.0, 4.5, 4.5-6.0, 3.0-6.0条件等で測定されるシアン種
全シアン Total Cyanide	$\text{HCN}_{(\text{aq})}$, $\text{HCN}_{(\text{g})}$, CN^- , Fe, Co, Cr, Pt と Au を含むすべての金属錯体	全シアンは遊離シアンとFe, Co, Cr, Pt と Auを含むすべての金属錯体を指す。Auは全シアン分析法によって部分的にしか回収できない。
塩素消毒由来のシアン Cyanide Amenable to Chlorination (CATC)	-	未処理と次亜塩素酸処理後のシアン濃度の差を指す。
チオシアン Thiocyanate	SCN^-	-
シアン酸態シアン Cyanate	CNO^-	-
シアン分解生成物 Cyanide Degradation Products	主に NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- and NO_2^-	-
ハロゲンシアン Cyanogen Halides	e.g. CNCl , CNBr	-
有機シアン Organic Cyanide	e.g. cyanohydrins, cyanogenic glucosides, acetonitrile (CH_3CN), cyanobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)	シアン基を有する有機化合物として測定されるもの。
金属シアン錯体 Metal Cyanide Complexes	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ 等	マイナスイオンで、一つの遷移金属イオンと結合からなる。一般的に、 $[\text{M}(\text{CN})_6]^{x-}$

表-2 海外の主要なシアン分析法

対象シアン種	分析法(溶液)	原理	分析法(土壌)	原理
遊離シアン Free Cyanide	APHA-4500-CN ⁻ D	AgNO ₃ 滴定法	-	-
	APHA-4500-CN ⁻ E	クロラミン-T 比色法		
	APHA-4500-CN ⁻ F	電極法		
	USGS I-2302/I-4302 /I-6302	比色、バルビツール酸、 自動分析		
	USGS I-2302085	-		
	ASTM D4282-02(2010)	微量拡散分析法		
	ASTM D7237-10	FIA		
	SCA 214 D	CFA		
SCA 214 E	-			
弱酸解離シアン Weak Acid Dissociable (WAD) Cyanide	CEN/TS 16229:2011	pH4、スラリーサンプル	-	-
	APHA 4500-CN- I	蒸留法		
	ASTM D4374-06	自動分析法		
生物利用可能態シアン Available Cyanide	ISO17690	pH6, FIA, ガス拡散法と電気 化学測定法	-	-
	EPA/OIA-1677DW	FIA、配位子置換法と電気化 学測定法		
	ASTM D6888-09	配位子置換法とFIA		
易解離シアン Easily Liberatable Cyanide (ELC)	ISO 6703-1984, part 2	pH6, FIA, ガス拡散法等	-	-
	ISO 17690	pH6, FIA, ガス拡散法と電気 化学測定法	ISO 17380:2013	NaOHで土壌抽出、硫酸亜鉛添 加後蒸留、紫外線照射なし、自 動分析(CFA) (鉄錯体含まない)
	ISO 14403-1:2012	FIA	ISO 11262:2011	風乾しない土壌をpH4直接蒸 留、吸光光度法、滴定法(鉄錯 体含まれない)
	ISO 14403-2:2012	CIA	SCA 235 A	pH4蒸留、比色
全シアン Total Cyanide	ISO 6703-1984, part 1	pH6, FIA, ガス拡散法等	-	-
	ISO 14403-2	CFA	-	-
	ISO 14403-1:2012	FIA	ISO 11262:2011	風乾しない土壌をリン酸条件直 接蒸留、吸光光度法、滴定法
	ISO 14403-2:2012	CFA	ISO 17380:2013	NaOHで土壌抽出、硫酸亜鉛添 加後蒸留、紫外線照射、自動分 析(CFA)
	APHA* 4500-CN- C	蒸留法	USGS I-6302-85	蒸留、比色
	USEPA 335.4	半自動比色法	SCA 235 BA	アルカリ抽出蒸留、比色
	USEPA 9012b	off-line蒸留、自動比色法	SCA 235 BB, BC	アルカリ抽出蒸留、比色
	USEPA 9010C	蒸留法	SCA 214 B	還流
	USGS I-4302-85	回収可能全量	SCA 214 C	イオン選択電極 (ISE)
	ASTM D4374-06	自動分析法	-	-
	ASTM D7284-08	マイクロ蒸留、FIA, UV 分解と 電気化学法	-	-
ASTM D7511-12	蒸留後	-	-	

表-3 シアン試料の保存や分析への干渉要因

分析ステップ	干渉物質	測定技術	説明
サンプリング、 保存と貯蔵	酸化剤：残留塩素、過酸化水素	-	迅速に分解する。
	クロラミン	-	pH>10時、シアン濃度を増減させる。
	硫黄	-	チオシアンに酸化する。
	元素硫黄	-	迅速にチオシアンを生成する。
	アスコルビン酸	-	シアン濃度を減少させる。アスコルビン酸の存在時、サンプル保存時間<48hr。
	ホルムアルデヒド	-	シアン濃度を低減する。エチレンジアミンは影響を抑えることできる。
	その他アルデヒドとケトン類	-	シアンを吸着する。エチレンジアミンは影響を抑えることできる。
蒸留など	酸化剤	蒸留	シアン濃度を低減させる。
	硫黄	蒸留	チオシアンを生成する。
	硫黄	気体拡散	拡散メンブランを通過し、比色や電気測定に影響する。
	硫化物（硫黄酸化物）	蒸留	シアン濃度を減少させる。
	チオ硫黄とその他の酸化硫黄物	蒸留	シアン濃度を減少させる。
	チオシアン	蒸留	硫黄酸化物に分解し、シアン濃度を減少させる。
	チオシアン	CATC由来シアン	アルカリ条件で塩素と反応してシアンを生成する。
	チオシアン	UV-照射	<290nm時、シアンを生成する。
	チオシアンと NO ₃ ⁻ or NO ₂ ⁻	蒸留	シアンを生成する。スルファミン酸がその影響を低減させる。
	各種有機物と NO ₃ ⁻ or NO ₂ ⁻	蒸留	シアンの過剰評価。
炭酸塩	蒸留	蒸留時に発泡する。水酸化カルシウムでpH12以上調整。	
測定	硫黄	滴定	過小評価
	硫黄	イオン電極	過小評価
	硫黄	比色法	過大評価 (>50mg/Lの場合)
	硫黄	気体拡散と電気分析	過大評価 (>50mg/Lの場合)
	脂肪酸	滴定	滴定終点の確認困難
	二酸化硫黄	比色法	クロラミンTの過剰要求により過小評価
	炭酸塩	気体拡散と電気分析	過小評価 (>1500 CO ₃ ²⁻ /mg/l)
その他	粒子状物質	CFAとFIA	流路詰まりでUV検出まで届かなく、過小評価。
	高塩濃度	連続フロー蒸留	蒸留コイルの詰まり (<10g/L)

表-4 日本のシアン分析法

対象シアン種	分析法	原理	媒体	備考
シアンイオン、 一部錯体	JIS K0102	pH5 蒸留 (通気) (38.1.1.1)	工場排水	シアンイオン、亜鉛、カドミウム等の錯体、ニッケル、銅錯体の一部を含む。(鉄錯体が含まれない。)
		pH5.5 蒸留 (加熱) (38.1.1.2)		
		クロラミンT、ピリジン-ピラゾロン吸光光度法 (38.2)		
		クロラミンT、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 (38.3)		
		イオン電極法 (38.4)		
		流れ分析法 (38.5)		
全シアン		pH2以下、蒸留(加熱) (38.1.2)		ほとんどの錯体が含まれる。
全シアン	JIS K0170 流れ分析法	クエン酸 (pH3.8)酸性下、紫外線照射 or リン酸加熱蒸留 (pH2)	水	-
シアンイオン、 一部錯体		pH5.5 蒸留 (加熱) (38.1.1.2)		-
		CFA		-
		FIA		-
シアンイオン、 一部錯体	環告13号 環告18号	蒸留 (加熱) JISK0102 38.1.1.2	土壌、廃棄物の溶出液	JIS K0102 38.1.1.2 同様
		ピリジン-ピラゾロン吸光光度法(38.2)		-
		4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法(38.3)		-
		イオン電極法 (38.4)		-
		流れ分析法 (38.5)		-
全シアン	環告19号	風幹土壌、蒸留 (硫酸酸性)	土壌	-
		ピリジン-ピラゾロン吸光光度法 (38.2)		-
		4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法 (38.3)		-
		イオン電極法 (38.4)		-
		流れ分析法 (38.5)		-
全シアン	底質分析法	湿潤土壌、加熱蒸留 (リン酸)	底質	-
		4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法		-