

37. カドミウム

[物質名] カドミウム; Cd

CAS = 7440-43-9

37.1 物理化学的性状

青みを帯びた銀白色、輝いた金属光沢、柔らかい金属でナイフで容易に削れる。空気中では表面のみが酸化される。酸には溶けるがアルカリには不溶。化合物中では常に+2価の原子価をとる。

名称	カドミウム	硝酸カドミウム	硫酸カドミウム
化学式	Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CdSO_4
原子/分子量	112.4	268.4	208.5
比重	8.65	2.46	4.69
融点	321	59.4	
沸点	767	132	
溶解度	不溶	215g/100ml(0°C)	76.2g/100ml(18°C)

参考文献

化学大辞典(1964)共立出版.

37.2 生産量及び用途

金属カドミウムは顔料、ニッカド電池、合金、めっき、塩ビ安定剤に用いられ、平成元年の生産量は2700tであった。含量99.99%以上の高純度品、99.9997~99.9999%以上の超高純度品も生産されている。酸化カドミウムが電気めっき・安定剤などに、硝酸カドミウム(生産量:平成元年1200t(推定))が着色剤、電池などに、塩化カドミウムが写真、めっき、触媒、塩ビ安定剤などに、硫酸カドミウムが電池、めっきなどに用いられている。

参考文献

11691の化学商品(1991)化学工業日報社.

37.3 分析方法

工場排水試験の公定法(JIS K0102-55)は、ジチゾン吸光光度法あるいは原子吸光法であるが、現在おもに用いられているのは原子吸光法である。用いられる分析線は228.8と326.1nmであるが、感度の点から228.8nmがよい。この分析線を用いる場合、共存するケイ素および塩類の分子による干渉に注意を要する¹⁾。検出下限としては、0.001mg/L程度であり、かなり感度がよい。干渉の除去、および濃縮のためにも溶媒抽出を行うのがよい。フレイムレス原子吸光法での検出下限は絶対量で0.001ng²⁾であり、フレイム法に比べて2~3ケタ感度が上がる。

カドミウムはICP発光法でも感度よく分析できる。直接導入でも検出下限として0.005mg/Lは容易にえられる³⁾。溶媒抽出により100倍程度は検出下限を下げることができ、また多元素同時抽出-測定という利点は鉛と同様である。

ICP質量分析法も $0.01 \mu\text{g/L}$ 程度の検出下限がえられる高感度な方法である³²⁾が、有機物や塩類を多く含む試料の分析は苦手であるので、そういう場合は希釈あるいは分離操作をする必要がある。

蛍光X線は比較的濃度の高い試料の分析法としては簡便さの点で有用である。工場廃水など、 $\mu\text{g/L}$ オーダーのカドミウムであれば、キレート抽出と組み合わせた分析が可能である³²⁾。

参考文献

- 1) 不破敬一郎、下村滋、戸田昭三 編 (1980) 最新原子吸光分析 原理と応用 II 元素各論、廣川書店、東京。
- 2) 改訂三版 分析化学便覧 (1981) 丸善、東京。
- 3) 原口紘元、久保田正明、森田昌敏、宮崎章、不破敬一郎、古田直紀 (1988) ICP発光分析法、共立出版、東京。

3.7.4 環境中での挙動

カドミウムの平均地殻存在量は 0.2mg/kg であり、粘土、堆積岩などは、他の岩石に比べて比較的高い。

環境水中のカドミウム濃度としては、アマゾン河で $0.07 \mu\text{g/L}$ ¹³⁾、ライン川で $0.10 \mu\text{g/L}$ ²³⁾、ミズーリ河で $0.80 \mu\text{g/L}$ ¹³⁾、イギリス近海で $0.06 \sim 1.94 \mu\text{g/L}$ ¹³⁾という値が報告されている。水中の生物活動とカドミウム濃度の間には負の関連がある。海水の深度方向のカドミウム濃度の変化は、ケイ酸塩やリン酸塩と同様に、表層で低く、深部で高い。これも表層部で微生物に取り込まれて、微生物の死亡と共に沈降していくことを示している¹³⁾。したがって底質は長期にわたる水環境のカドミウムの存在度を表す指標と考えることができる。底質中カドミウム濃度は、世界各国の非汚染地域の値、 $0.04 \sim 0.84\text{mg/kg}$ 、に比較して、電池工場、精錬所、鉱山付近の値は最大値で $100 \sim 50000\text{mg/kg}$ にも達することがある¹³⁾。水道水中のカドミウム濃度として、スウェーデンの水道水で $5 \mu\text{g/L}$ が報告されている³²⁾。水道管などの中の亜鉛の不純物として含まれるカドミウムの汚染が考えられ、水のpHが低いほどこれらの溶出が多いと考えられる⁴³⁾。

大気中カドミウム濃度のバックグラウンド値としては、 0.1ng/m^3 以下であると考えられる¹³⁾。ミュンヘンで 6.9ng/m^3 、東京で $10 \sim 53\text{ng/m}^3$ 、エルバソ (アメリカ) で 120ng/m^3 が報告されている¹³⁾。

カドミウムの海水からの生物濃縮については、固着藻類で $11 \sim 20$ 、浮遊藻類で $<350 \sim 6000$ 、動物プランクトンで $<80 \sim 10$ 万、貝類で 10 万 ~ 200 万、イカで 2800 、魚で $1000 \sim 10$ 万が報告されている⁵³⁾。

参考文献

- 1) Forstner, U. (1980) Cadmium in The Handbook of Environmental Chemistry vol. 3, part A, Hutzinger, O. eds, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.
- 2) ARW (1988) Jahresbericht 1988 Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. Dusseldorf.
- 3) Friberg, L., Nordberg, G.F., and Vouk, V.B. (1986) Handbook of the toxicology of metals, vol. II, Elsevier, Amsterdam.
- 4) WHO (1984) Guidelines for drinking-water quality vol. 2: Health criteria and other supporting information.
- 5) Brewer, P.G., Riley, J.P., and Skirrow, G. (1975) Chemical Oceanography vol. 1, Academic Press.

3.7.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

胃腸管を介しての吸収は、動物やヒトの食事のタイプや栄養状態を加味して摂取されたカドミウム化合物の溶解性に影響される。健康なヒトでは、経口摂取後の吸収量は $3 \sim 7\%$ になり、鉄欠乏症のヒトではこの数字は $15 \sim 20\%$ に達する。煙草の喫煙によるカドミウム粒子の吸収は 40% と推定される。

吸収されたカドミウムは血流に入り、血液を介して身体他の部分に送られる。カドミウムは低分子量蛋白(ex. メタロチオネイン)に主な部分と結びつく。

新生児では、ほとんどカドミウムは吸収されない。組織濃度は年齢とともに増加する。腎臓と肝臓どちらもカドミウム貯蔵として作用し、body burdenの $50 \sim 85\%$ は、腎、肝臓に貯蔵される。肺、精巣、甲状腺、脾臓にはそれより少ない量、骨、筋肉、脂肪組織には非常に少量検出された。カドミウムの体内における生物学的半減期($T_{1/2}$)は、年齢によって異なる。新生児の $T_{1/2}$ は 35 年、成人では 20 年、 80 歳では 11 年に減少する傾向がある。

(2) ヒトへの健康影響

ヒトの推定経口致死量は、 $350 \sim 3500 \text{mg Cd/person}$ で、成人に対して影響を及ぼさない量は、 3mg Cd/person である。カドミウムの 1 日 $140 \sim 255 \mu\text{g}$ の摂取は、かなり年輩では低分子量蛋白尿症と関連している。また、ヒト腎皮質のカドミウム最低危険レベルは、最初の兆候として腎尿管機能障害と関連しているが、 $100 \sim 450\text{mg/kg}$ の範囲であった。

より重篤なカドミウム障害は、イヌリンクリアランスの増加を引き起こす腎糸球体も含み得る。そのほかの影響は、アミノ酸尿症、糖尿、磷酸塩尿症も有り得る。日本の汚染地域に住んでいる人々や、食べ物、飲料水を介してカドミウムに暴露した人々において、イタイイタイ病の多くのケースや低分子量蛋白尿症が報告されている。もっともひどく汚染されている地域での毎日のカドミウム摂取は $600 \sim 2000 \mu\text{g/day}$ になり、他のやや汚染の少ない地域では $100 \sim 390 \mu\text{g/day}$ が計測された。

吸入によってかなりの量暴露した労働者における疫学的研究では、前立腺がん発生率の増加との関連が指摘され、また、肺がんに関しては明確な結論はでない。

(3) 短期毒性

カドミウム化合物は、緩い急性経口毒性を持つ(経口LD₅₀は、マウスとラットにおいて $60 \sim 5000 \text{mg/kg b.w.}$ である)。主な影響は、上皮剥離、胃腸粘膜の壊死、肝臓、心臓、腎臓の發育異常変化である。

Rhesus monkey において、急性毒性のNOAELとして食餌中 3mg Cd/kg (CdCl_2 で与えられた。)と報告されている。ラットへの連続経口投与において、飲料水中 10mg/l の投与量または食餌中 10mg/kg (CdCl_2 で与えられた。)やそれ以上では、腎臓に影響があった。

(4) 長期毒性及び発がん性

ラットにおける長期経口毒性の研究で、腫瘍発生率の増加は見られなかった。マウスやラットに対する CdS 、 CdSO_4 、 CdO 、 CdCl_2 の非経口的注射の後、局部腫瘍と睾丸腫瘍が観察された。睾丸腫瘍はおそらく睾丸萎縮の二次的影響として起こったものである。亜鉛塩の前投与は、睾丸の腫瘍発生率を減少させた。

(5) 生殖及び胎仔毒性

カドミウム化合物の吸入による曝露の研究も経口曝露の研究も同様に、動物の母胎に毒性効果

を及ぼす投与量以下では、催奇形性は示さなかった。胎仔、胚毒性は母胎毒性を引き起こす投与量でのみ見られた。

マウスとラットでの多世代研究の結果は反対であった。ラットにおける多世代研究では、食餌中100mg/kgまでの投与量で、生殖に影響は無かった。また、四世代研究では、飲水中1mg Cd/lと食餌中0.125mg Cd/kgでそれぞれマウスとラットの受胎率に影響があった。

(6) 遺伝毒性

カドミウムの変異原性の適切な評価は、カドミウムイオン活性に影響する化学的、物理的要因によって、混乱している。多くの陰性の結果はあるが、DNAの分解、不正確なDNA合成、微生物でのDNAの修復、培養細胞、高等植物、哺乳動物での遺伝子突然変異と染色体異常に関しては陽性の結果が報告されている。しかし、陽性結果であってもその作用は弱く、むしろ細胞障害作用に基づくものと考えられる。

3.7.6 水生生物への影響

カドミウムに対する急性毒性については、44属の淡水動物に対してデータがあり、ニジマスに対する1.0 μ g/Lからカゲロウの28,000 μ g/Lまでの濃度範囲である。硬度の急性毒性に及ぼす拮抗的な作用は、5つの生物種で証明された。12の淡水魚種と4つの無脊椎動物種について実施された慢性影響試験では、慢性毒性濃度が、Daphnia magnaの0.15 μ g/Lから大西洋サケの156 μ g/Lまでの範囲にあった。急性/慢性毒性濃度の比は、8つの生物種についてデータがあり、0.9021 (Chinookサケ) から438.8 (フラッグフィッシュ) までの範囲にある。

淡水水生植物には、カドミウムが2から7,400 μ g/L濃度レベルで影響が認められた。これらの値は、魚類や無脊椎動物に対する急性毒性濃度と同様で、慢性毒性濃度よりもはるかに高い値である。淡水生物に対するカドミウムの生物濃縮係数は、無脊椎動物の164から4,190、魚類の3から2,213までの範囲にある。

5つの海水産魚種に対するカドミウムの急性毒性濃度は、トウゴロウイワシ (Atlantic silver side) の幼生の577 μ g/Lから卵生メダカ (mummichog) の仔魚の114,000 μ g/Lの範囲にある。30種の無脊椎動物に対する急性毒性濃度は、アミの15.5 μ g/Lからゴカイの135,000 μ g/Lまでの範囲にある。カドミウムの急性毒性は、一般的に塩分濃度が低くなるにつれ、高まる傾向にある。温度影響は、生物種によって様々である。異なる環境条件下でMysidopsis bahiaを用いた2つのライフサイクル試験では、8.2 μ g/Lと7.1 μ g/Lと同様の慢性毒性濃度が得られたが、急性/慢性毒性濃度の比は、それぞれ1.9と15となった。急性毒性濃度は、塩分と温度によって影響をうけるが、慢性毒性濃度はほとんど影響がないようである。Mysidopsis bigelowiを用いたライフサイクル試験でも7.1 μ g/Lの慢性毒性濃度となり、その急性/慢性毒性濃度の比は15となった。微細及び大型藻類に対する急性毒性濃度は、22.8から860 μ g/Lで認められた。

各種の海水産無脊椎動物に対する生物濃縮係数は、5から3,160まで大きく変化する。2枚貝に対する生物濃縮係数は、長期の暴露により1,000をこえるが、定常状態に達した証拠は認められていない。カドミウムの致死効果は、4日以上暴露期間で蓄積的に表れる。カドミウムの慢性暴露試験では、78 μ g/Lでホタテ貝の増殖に顕著に影響があらわれ、44 μ g/Lでケンミジンコ (copepod) の繁殖に顕著な影響があらわれた。

クライテリア

カドミウムについては、淡水水生生物とその利用に対して、もし4日間の平均カドミウム濃度が3年間の間、1度も $\exp(0.7852[\ln(\text{硬度})] - 3.490)$ μ g/Lを越えなければ、かつ1時間の平均濃度が3年間に、1度も $\exp(1.128[\ln(\text{硬度})] - 3.828)$ μ g/Lを越えることがなければ、許容できないような悪影響はない。例えば、硬度が炭酸カルシウム換算で50、100、200mg/Lであれば、4日間平均カドミウム濃度は、それぞれ0.66、1.1、2.0 μ g/Lで、1時間平均カドミウム濃度は、それぞれ、1.8、3.9、8.6 μ g/Lになる。もし、カワマス、ブラウンマス、スズキ (stip ed bass) が感度の高いデータを示す生物種に属するのであれば、これらの淡水魚は以上のクライテリアでは保全されない可能性がある。

海水産水生生物とその利用に対して、もし4日間の平均カドミウム濃度が3年間の間、1度も9.3 μ g/Lを越えなければ、かつ1時間の平均濃度が3年間に、1度も43 μ g/Lを越えることがなければ、許容できないような悪影響はない。カドミウムに対するアメリカロブスターの数少ない毒性試験データからは、以上のカドミウムのクライテリアではアメリカロブスターを保全することはできないかもしれない。さらに、カドミウムの急性毒性は塩分濃度に依存していることが示されている。それゆえ、1時間平均カドミウム濃度は塩分が低い水域では不十分で、逆に塩分が高い水域では十分過ぎる値である。

参考文献

U.S. EPA (1985) Ambient water quality criteria for Cadmium - 1984. PB85-227031.

3.7.7 処理方法¹⁾

水中のカドミウムは、硫酸アルミニウムや鉄塩による凝集、石灰軟化処理、イオン交換及び逆浸透により除去することができる。

室内及びパイロットプラント実験の結果から、凝集によるカドミウムの除去効果はpHに依存することが明らかとなっている。カドミウム0.3 μ g/Lを含む河川水の硫酸第二鉄による凝集実験では、カドミウムの除去率がpH7.2では20%であったが、pH8以上では90%以上に増加した。同じ河川水の硫酸アルミニウムによる凝集実験でも、pHが高くなると除去率は増加したが、pH8以上では除去率が原水濁度に依存し、低濁度 (1-10jtu) ではpHの上昇に伴い除去率が減少した。

石灰軟化処理でも、カドミウムを0.3mg/L含む井戸水で98%以上の除去率がえられることが知られている。カドミウムの初期濃度が10mg/Lであっても、pH11.2-11.3でこれと同程度の除去率がえられている。

イオン交換による飲料水中のカドミウム除去に関しては、データが限られている。イオン交換は、メッキ排水からのカドミウム除去をはじめ、その他の排水処理でも用いられている。家庭用のイオン交換硬水軟化装置で、飲料水中のカドミウムを99%まで除去できたという報告もあり、給水栓水に塩化カドミウム0.10mg/Lを添加してNa型陽イオン交換樹脂で処理すると、処理水の濃度は0.01mg/L以下になった。

逆浸透でも飲料水中のカドミウムをよく除去できる。酢酸セルロース膜による3つの室内実験装置を400psiで運転した結果、カドミウムを0.10及び0.98mg/L添加した試料水につき、それぞれ90及び9.8%の除去率がえられたとの報告がある。バリウム、クロム、銅、鉛及び亜鉛が共存している、カドミウムの除去率には変化がなかった。別の酢酸セルロース膜を用いた室内実験では、原水の中のカドミウム濃度が0.097、0.959及び9.25mg/Lのとき、70%の除去率がえられた。フロリ

ダで行われた飲料水中の無機汚染物質の逆浸透による除去の実験では、96-98%のカドミウム除去率がえられた。

参考文献

- 1) 米国環境保護庁編・水質問題研究会訳(1988) 飲料水中の各種化学物質の健康影響評価-健康に関する勧告集-、日本水道協会。

37.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

水質汚濁防止法：有害物質項目（排水基準）

その他、存在形態により下記で規制対象となっている。

毒物劇物取締法

大気汚染防止法

労働安全衛生法

危険物船舶運送及び貯蔵規則

航空法

港則法

(2) 労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会²⁾ 時間荷重平均値：- ppm (0.05 mg/m³) 1976年
(カドミウムおよびカドミウム化合物。カドミウムとして発がん性物質に指定)

米国 ACGIH³⁾ 時間荷重平均値：- ppm (0.05 mg/m³)
(カドミウム粉じん・塩。カドミウムとして)

天井値：- ppm (0.05 mg/m³)
(酸化カドミウムヒューム。カドミウムとして)

時間荷重平均値：- ppm (0.05 mg/m³)
(酸化カドミウム製造工程。カドミウムとして)

但し、以上を廃止し、新たに時間荷重平均値として

- ppm (0.01 mg/m³) を設定の予定
(カドミウムおよびカドミウム化合物中のカドミウムとして)

OSHA⁴⁾ 時間荷重平均値：- ppm (0.2 mg/m³)

天井値：- ppm (0.6 mg/m³)

(以上、カドミウム粉じん・塩。カドミウムとして)

時間荷重平均値：- ppm (0.1 mg/m³)

天井値：- ppm (0.3 mg/m³)

(以上、酸化カドミウムヒューム。カドミウムとして)

NIOSH⁵⁾ (カドミウム粉じん・塩および酸化カドミウムヒュームは発がん性

物質に指定。可能な限り低濃度とする)

(3) 環境水水質基準⁶⁾

米国EPA

人の健康保護に関する基準（リスクレベル10⁻⁶）

水生生物及び飲料水経路の暴露：0.01 mg/L

淡水生物に対する基準 急性毒性：0.0039 mg/L

慢性毒性：0.0011 mg/L

海水生物に対する基準 急性毒性：0.043 mg/L

慢性毒性：0.0093 mg/L

(4) 飲料水水質基準

日本 省令⁶⁾ : 0.01 mg/L 1978年

WHO ガイドライン⁷⁾ : 0.005 mg/L 1984年

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)⁸⁾ : 0.005 mg/L 1991年

最大汚染濃度(MCL)⁸⁾ : 0.005 mg/L 1991年

(5) 発がん性評価

IARC⁹⁾ : 2A (発がん性の可能性がかなりあるもの)

米国EPA¹⁰⁾ : D (動物実験で発がん性の証拠が不十分で、分類が不可能なもの)

参考文献

- 1) 化学工業日報社(1992) 11982の化学商品。
- 2) 日本産業衛生学会(1990) 許容濃度等の勧告(1990)、平成2年4月5日、産業医学、Vol.32、p.381-423。
- 3) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2332-2983, January 19, 1989.
- 4) National Institute for Occupational Safety and Health(1988) NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health Standards 1988.
- 5) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.
- 6) 厚生省(1978) 水質基準に関する省令、昭和53年8月31日。
- 7) World Health Organization(1984) Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol.1 Recommendations.
- 8) U.S. EPA(1991) 40 CFR Parts 141, 142, and 143 National Primary Drinking Water Regulations-Synthetic Organic Chemicals and Inorganic Chemicals; Monitoring for Unregulated Contaminants; National Primary Drinking Water Regulations Implementation; Final Rule. Fed. Reg. 56(20): 3526-3597, January 30, 1991.
- 9) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.
- 10) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.