

2.1. シアン化物

[物質名] シアン化物

CAS=74-90-8 (HCN)

143-33-9 (NaCN)

151-50-8 (KCN)

2.1.1 物理化学的性状¹⁾

通常金属シアン化物、すなわちシアン化水素HCNの塩のことをいう。シアン化水素は非常に弱い酸で、揮発性を持つ。アルカリ金属、アルカリ土類、タリウム(I)などの塩はイオン性結晶であり、水に可溶で、水溶液は加水分解のため強いアルカリ性を示す。銅、亜鉛、カドミウム、鉛(II)などは共有結合性の強い難溶性の結晶である。鉄(II)、鉄(III)などはシアノ錯塩のみが知られている。有機シアン化物は一般にニトリルと呼ばれ、CN⁻、HCNを遊離することはごく稀である。

| 名称 | シアン化水素 | シアン化ナトリウム | シアン化カリウム |
|--------|--------|-------------------|------------------|
| 化学式 | HCN | NaCN | KCN |
| 原子/分子量 | 27.03 | 49.01 | 65.12 |
| 比重 | 0.688 | 1.857 | 1.52 |
| 融点 | -13.3 | 563.7 | 634.5 |
| 沸点 | 25.7 | 1496 | |
| 溶解度 | -- | 34.2g/100ml(15°C) | 41.7g/100g(25°C) |

2.1.2 生産量及び用途²⁾

シアン化水素は俗に「青酸」と呼ばれ、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として、また農薬、殺鼠剤の原料として用いられる。シアン化ナトリウムは「青酸ソーダ」と呼ばれ、平成元年には29152tが生産された。金の青化製錬、顔料の原料、非鉄金属からの銅・銀などの抽出、メッキ、医薬品などの用途がある。

2.1.3 分析法

工場排水試験の公定法(JIS K0102-38)では、シアン化合物をシアン化物イオンとシアノ錯体などの総称として用い、分析法をシアン化物と全シアンとに分けている。この場合、「シアン化物」とは試料を微酸性として通気または加熱したとき、シアン化水素として発生するものをいい、遊離のシアン化物イオン、生成定数の小さい亜鉛、カドミウムのシアノ錯体からはほぼ完全に、ニッケル、銅などのシアノ錯体からは一部シアン化水素を発生する。「全シアン」は、pH2以下のりん酸酸性、EDTAの共存下で加熱蒸留したときシアン化水素を発生するものをいい、非解離のシアン化水素、シアン化物イオン、金属シアノ錯体、有機シアン化合物などを含む。シアン化合物は前処理によってシアン化物イオンとし、ピリジン-ピラゾロン吸光光度法、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法、イオン電極法が公定法となっている。どの方法も定量限界は0.025~0.05mg/L程度である³⁾。

2.1.4 環境中での挙動⁴⁾

環境中のシアン化物の起源はほとんどが人為のものであると見てよく、工場排水、鉱山排水のほか、不法投棄、事故流入などにより環境水の汚染が起こる。特にメッキ工場から排出される廃液中にかなり高濃度のシアンを含むことが多い。中規模工場で一日に使用される洗浄水(概ね45~60t)に含まれて排出されるシアンは、840~3600gのNaCNに相当するという計算がある。

シアン化水素、シアン化アルカリなどは、水中ではHCNとCN⁻とになって共存しているが、中性付近では大部分がHCNの形をとっており、pHの上昇とともにCN⁻の形に移行する。HCNの形のは空気中に揮散しやすいがCN⁻の形のは揮散しにくい。水中のHCN、CN⁻はかなり不安定であり、水と反応してギ酸やアンモニアを生ずる。実験的条件のもとで、蒸留水にNaCNを加えて空気中に放置した場合、3日後に約1/2、1週間後に90%が消失する。これは空気中のCO₂を吸収して溶液が酸性に傾くにつれてHCNを生じ、これが揮散するためである。

以上のように環境水中に排出されるシアン化物は量的にも多いものと考えられるが、水の中で比較的不安定であることが関連しているのか、水道水がシアン化物で汚染されることは比較的稀であるという。1970年にアメリカで行われた969の水道水調査によると、0.2mg/Lを越えるものはなかった。2,595の試料中、最高濃度は0.008mg/Lで、平均値は0.09μg/Lであった⁵⁾。

シアン化物のうち、重金属のシアノ錯体は一般的に難溶性であるために、水質汚染を起す対象にはなりにくい。

参考文献

- 1) 化学大辞典(1964) 共立出版。
- 2) 11691の化学商品(1991) 化学工業日報社。
- 3) 野々村誠(1992) 水中のシアン化物の定量方法の進歩、工業用水、401、12-25。
- 5) McCabe, L. J., Symons, J. M., Lee, R. D., and Robeck, G. G. (1970) Survey of community water supply systems, J. Am. Waterwork Assoc., 62, 670-687。

2.1.5 人の健康への影響

(1) 吸収、分布、代謝、排泄

シアン化物は肺、腸管、皮膚からきわめてすみやかに吸収される¹⁾。

吸収されたシアン化物は血流によって体内にくまなく分布する。体内分布パターンは、吸収経路によって多少異なる¹⁾。シアン化物を経口摂取した場合、脳および肝臓に特に高濃度で見いだされる²⁾。ウサギの実験では、HCNを筋肉内投与した場合、KCNに比べて血中、組織中シアン化物濃度が高いことが報告されている³⁾。NaCNを経口投与したラットでは、血液<肺、肝であった⁴⁾。HCNの経気道曝露では、肺が特に高い値を示す⁴⁾。しかし、シアン化物への長期曝露によって、血液中、あるいは組織中でのシアン化物の蓄積はみとめられない。

シアン化物は細胞内のミトコンドリアに存在するロダネーゼにより硫黄を付加し、チオシアン酸化合物を生成することで解毒される¹⁾。ロダネーゼは体内に広く分布するが、特に肝臓に豊富に存在する¹⁾。

シアン化物はおもにチオシアン化合物として尿中に排泄される¹⁾が、一部は二酸化炭素として、またごく一部はHCNとして、呼気中に排泄される¹⁾。シアン化物を皮下注射したラットでは、80%がチオシアン酸塩として、15%は2-imino-thiozolidine carboxylic acidとしてそれぞれ尿中に排泄された⁵⁾。3~5gのKCNを経口摂取したヒトでは、72時間以内に237mgのチオシアン塩を尿中に排泄したことが報告されている⁶⁾。

(2) ヒトへの影響

細胞が酸素を利用する際に主要な働きをする酵素、チトクロームオキシダーゼがシアン化物により阻害されて、細胞が無酸素状態に陥る。これが生物に対するシアン化物の毒性の本体である。

シアン化物の致死量は、ヒトの場合、50~200mg、CN⁻として0.7~2.9mgといわれている⁷⁾。致死量摂取後20分以内に過呼吸、嘔吐、失神、けいれん、不整脈、脈管虚脱などを経て死に至る。

HCN、KCN、NaCNなどの慢性健康影響に関する情報はないが、食物に含まれるシアン配糖体の長期摂取が原因と考えられる甲状腺疾患およびニューロパチーが、風土病としてアフリカで知られている^{8) 9)}。シアン化物に曝露される作業者の間に頭痛、めまい、甲状腺肥大がみられることが報告されている⁷⁾。

(3) 動物への影響

実験動物におけるシアン化物のLD50は、経口の場合、ラットで4mgCN⁻/kg (KCN, 10mg/kg)^{10) 11)}、マウスで3.4mg/kg (KCN, 8.5mg/kg)¹²⁾である。マウスにNaCNを腹腔内投与した場合は、3.2mg/kgであった¹³⁾。

シアン化物に対する急性毒性には動物種差がみられる。例えば1.5mgCN⁻/kg (3.8mg KCN/kg)の経口投与はイヌの致死量であるが、3.8mgCN⁻/kgの経口投与でモルモットにはほとんど影響がみられない¹⁴⁾。また同じ経口投与であっても、餌に混ぜて与える場合、飲料水に混ぜて与える場合は、丸薬の胃内投与に比べて急性、慢性毒性とも低くなる^{11) 15)}。

シアン化物の慢性毒性には腎臓糸球体、甲状腺細胞の形態学的異常(ブタ、30.3~520.7mgCN⁻/kg diet)¹⁶⁾、甲状腺ホルモン分泌異常(ラット、30.5mgCN⁻/kg/日、11.5カ月)¹⁷⁾、中枢神経神経節の変成(イヌ、>0.27mg/kg/日、15カ月)¹⁸⁾などが知られている。

(4) 生殖毒性

500mg CN⁻/kg (KCN)の飼料を妊娠、授乳全期間与えられたラットには、なんら影響がなかった¹⁹⁾。30.3~520.7mgCN⁻/kgの飼料を妊娠、授乳全期間与えられたブタの仔では、高用量群で、甲状腺、脾臓、心臓の臓器重/体重割合が低下した¹⁶⁾。皮下に移植したミニポンプで3.3~3.4mgCN⁻/kg/hrを、妊娠第6~9日にかけて連続的に投与したハムスターの仔には、重篤な奇形が生じた²⁰⁾。

(5) 変異原性

KCNは*Salmonella typhimurium*に変異源性を示さない、シアン化合物は*Bacillus subtilis*のrecAッセイで変異源性が認められない、といった報告がある^{21) 22)}。HCNガスは*S. typhimurium*にごく弱い変異源活性を示すが、S-9 mixの添加で活性は低下した²³⁾。

(6) 発ガン性

シアン化物の発ガン性に関する文献は見あたらない。

参考文献

- 1) US EPA (1985) Health effects criteria document for cyanide, US EPA Office of Drinking Water, Washington DC.
- 2) Gettler, A.O. & Baine, J.O. (1938) The toxicology of cyanide, Am. J. Med. Sci., 195, 182-198.
- 3) Ballantyne, B., Bright, J., Swanston, D.W., and Williams, P (1972) Toxicity and distribution of free cyanides given intramuscularly, Med. Sci. Law, 12, 209-219.
- 4) Yamamoto, K, Yamamoto, Y., Hattori, H., and Samori, T. (1982) Effects of routes of administration on the cyanide concentration distribution in the various organs of cyanide-intoxicated rats, Tohoku J. Exp. Med., 131, 73-78.
- 5) Wood, J.L. & Cooley, S.L. (1956) Detoxication of cyanide by cystine, J. Biol. Chem. 218, 449-457.
- 6) Liebowitz, D. & Schwartz, H. (1972) Cyanide poisoning: report of a case with recovery, Am. J. Clin. Pathol., 18, 965-970.
- 7) NIOSH (1976) National Institute for Occupational Safety and Health Publication No. 77-108, Department of Health, Education and Welfare, US Government Printing Office, Washington DC.
- 8) Makene, W.J. & Wilson, J. (1972) Biochemical studies in Tanzanian patients with ataxic tropical neuropathy, J. Neurol. Neurosurg. Psych., 35, 31-33.
- 9) Osuntokun, B.O., Monekosso, G.L., and Wilson, J. (1969) Relationship of a degenerative tropical neuropathy to diet, report of a field study, Brit. Med. J., 1, 547-550.
- 10) Gaines, T.B. (1969) Acute toxicity of pesticides, Toxicol. Appl. Pharmacol., 14, 515-534.
- 11) Hayes, W.T. (1967) The 90-dose LD50 and a chronicity factor as measurer of toxicity, Toxicol. Appl. Pharmacol., 11, 327-335.
- 12) Sheehy, M. & Way, J.L. (1968) Effect of oxygen on cyanide intoxication. III. Mithridate, J. Pharmacol. Exp. Therap. 161, 163-168.
- 13) Kruszyna, R., Kruszyna, H., and Smith, R.P. (1982) Comparison of hydroxylamine, 4-dimethyl-aminophenol and nitrite protection against cyanide poisoning in mice, Arch. Toxicol. 49, 191-202.
- 14) Basu, T.K. (1983) High-dose ascorbic acid decreases detoxification of cyanide derived from amygdalin (laetrile): studies in guinea pigs, Can. J. Physiol. Pharmacol., 61, 1426-1430.
- 15) Palmer, I.S. & Olson, O.E. (1979) Partial prevention by cyanide of selenium poisoning in rats, Biochem. Biophys. Res. Commun., 90, 1379-1386.
- 16) Tewe, O.O & Maner, J.H. (1981) Performance and pathophysiological changes in pregnant pigs fed cassava diets containing different levels of cyanide, Res. Vet. Sci., 30, 147-151.
- 17) Philbrick, D.J., Hopkins, J.B., Hill, D.C., Alexander, J.C., and Thomson, R.G. (1979) Effects of prolonged cyanide and thiocyanate feeding in rats, J. Toxicol. Environ. Health, 5, 579-592.

- 18) Hertting, G., Kraupp, O., Schnetz, E., and Wieketic, S. (1969) Untersuchungen über die Folgen einer chronischen Verabreichung akut toxischer Dosen von Natriumcyanid an Hunden, Acta Pharmacol. Toxicol., 17, 27-43.
- 19) Tewe, O.O & Maner, J.H. (1981) Long-term and carry-over effect of dietary inorganic cyanide (KCN) in the life cycle performance and metabolism of rats Toxicol. Appl. Pharmacol., 58, 1-7.
- 20) Doherty, P.A., Ferm, V.H., and Smith, R.P. (1982) Congenital malformations induced by infusion of sodium cyanide in the golden hamster, Toxicol. Appl. Pharmacol., 64, 456-464.
- 21) De Flora, S. (1981) Study of 106 organic and inorganic compounds in the Salmonella/microsome test, Carcinogenesis, 2, 283-298.
- 22) Karube, I., Matsunaga, T., Nakahara, T., Suzuki, S., and Kata, T. (1981) Preliminary screening of mutagens with a microbial sensor, Anal. Chem., 53, 1024-1026.
- 23) Kushi, A., Matsumoto, T., and Yoshida, D. (1983) Mutagen from the gaseous phase of protein pyrolyzate, Agric. Biol. Chem., 47, 1979-1982.

21.6 水生生物への影響¹⁾

ニジマス、fathead minnow、bluegill sunfishなどの淡水魚、マハゼ、ゴンズイ、アミメハギなど海産魚の24、48、96h TLm (LC50) 値は、CN濃度として0.09~0.20mg/Lの狭い範囲にあり、コイでは0.48~0.78 (24、48h TLm, KCN)、ワキンでは1.4mgCN⁻/L (48h TLm, NaCN) とやや耐性が強い。一方ムラサキイガイ、マガキ、ムラサキウニ、バフンウニの発生安全濃度は0.032mgCN⁻/L (NaCN)、ブラインシュリンプ、アカテガニの幼生の24h TLmとしては、それぞれ0.8~1.2、1.8mgCN⁻/L (NaCN) が報告されている。

参考文献

- 1) 山形登、大喜多敏一 編 (1973) 環境汚染分析法 5 シアン・水銀 (水・土壌・食品) 大日本図書、東京。

21.7 処理方法

水中のシアン化物レベルを下げる一般的な方法は、塩素あるいはオゾンによる酸化、イオン交換、逆浸透が考えられる。しかしながらこれまで行われているのは主に工場排水、鉱山排水中のシアン化物除去で、水道を対象にしたものは少ない。

塩素による酸化処理はおそらく最も安価で実用的であろう。シアン化物除去だけでなく、殺菌、鉄やマンガンの酸化、臭いなどの元になる有機物除去も同時に行えることになる。排水処理施設、実験室での処理の報告によれば、塩素により、水中のシアン化物の99%以

上が除去できる^{1) 2)}。オゾンによる酸化処理も適用可能であると考えられる。しかし処理過程でのトリハロメタンの生成には注意が必要である。オゾンとシアン化物のモル比が1.3であれば水中のシアン化物は完全に分解するという報告がある³⁾。ただし、シアン化物濃度が5mg/L以下になると、分解効率が低下する。

イオン交換により99%以上のシアン化物の除去が可能であったという報告がある^{4) 5)}。逆浸透による鉱山排水中シアン化物の除去率は28.7~81.6%であった⁶⁾。

参考文献

- 1) Gott, R.D. (1978) Development of waste water treatment at Climax Mine, Mining Cong. J., 64, 28-34.
- 2) Smith, R., Siebert, M.S., Hattingh, W.H.J. (1980) Removal of inorganic pollutants from waste water during recalculation for potable reuse, Water South Africa, 6, 92-95.
- 3) Cullivan, B.M. (1978) Industrial toxics oxidation: an ozone-chlorine comparison, presented at the 33rd Purdue industrial waste conference.
- 4) Moore, F.L. (1976) An improved ion exchange resin method for removal and recovery of zinc cyanide and cyanide from electroplating wastes, J. Environ. Sci. Health, 7, 459-467.
- 5) Trachtenberg, J.J. & Murphy, M.A. (1979) Removal of iron cyanide complexes from waste water utilizing an ion exchange process, Light Metals J., 2, 861-870.
- 6) Rosehart, R.G. (1973) Mine water purification by reverse osmosis, Can. J. Chem. Eng., 51, 788-789.

2.1.8 法規制等^{1) 2) 3)}

①規制対象物質の指定（化学型を明記しない限り、HCN、NaCN、KCNに共通）

| | |
|---------|---|
| 水質汚濁防止法 | 有害性物質（第2条） |
| 大気汚染防止法 | 特定物質（第17条、HCN） |
| 消防法 | 貯蔵等の届出を要する物質（第9条の2、政令別表第1） 危険物（第2条、第4類第1石油類水溶性液体、HCN） |
| 毒・劇物取締法 | 毒物（第2条） |
| 労働安全衛生法 | 特定化学物質等（施行令別表第3、第2類物質） 危険物（施行令別表1、引火性のもの、HCN） 有害物質（施行令第18条、名称等を表示すべき有害物、NaCN、KCN） |
| 航空法 | 積載禁止（HCN） |

毒物（施行規則第194条告示別表第9腐食性物質、M-等級1、NaCN、KCN）

港則法 危険物（施行規則第12条、毒物）

高圧ガス取締法 可燃性ガス、毒性ガス（一般高圧ガス保安規則第2条、HCN）

②労働環境大気許容濃度

| | |
|------------------|--|
| 労働省告示75号（S50） | <10ppm または <11 mg/m ³ （HCN） <5 mg/m ³ （シアンとして、NaCN・KCN） |
| ACGIH（1980） | TLV 5 mg/m ³ （シアンとして、シアン化アルカリ） |
| NIOSH、OSHA（1981） | TLV 5 mg/m ³ （シアンとして） |

③環境水水質基準

| | |
|-------------|-----------|
| 環境基準（S46） | 検出されないこと |
| 水産用水基準（S40） | <0.01ppm |
| 排水基準（S46） | 1 mg/L |
| EPA（1982） | 3.77 mg/L |

④飲料水水質基準

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| 水道法にもとづく水質基準 | 検出されないこと（<0.01ppm） |
| WHO（1971） | <0.05ppm |
| USPHS（1962） | <0.01ppm 給水停止処置基準 <0.2ppm 飲料不適基準 |

参考文献

- 1) 11691の化学商品（1991）化学工業日報社。
- 2) 山形登、大喜多敏一 編（1973）環境汚染分析法 5 シアン・水銀（水・土壌・食品）大日本図書、東京。
- 3) US EPA（1985）Health effects criteria document for cyanide, USEPA Office of Drinking Water, Washington DC.