S6-04 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] 土壌環境センター

1. はじめに

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、シアン化合物は土壌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、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、この解離定数からのシアン化合物を定義することは困難である。このため、一般に分析条件によってシアン化合物が定義されている。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 SC3の活動状況

ISO/TC190 SC3 Chemical Methodに13のワーキンググループ(WG)が設置され、その中のWG4 (Cyanides)では環境中に存在するシアンの分析法等の改訂や制定等に取り組んでいる。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

3.1 シアン化物の分類と定義

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としては、ハロゲンシアン、チオシアン、有機シアン等がある。一方、実用的にシアンの分類は分析方法に強く依存している。表－1に分析方法依存の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。WADとELCは解離可能シアンのグループに分類もでき、WADとELCとは厳密的に分けることが困難である。

3.2 既存ISO/CEN, その他の国及び機関のシアン分析法

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）等に分けることができる。

表－1　分析方法依存のシアンの分類と定義

名称	シアン種	定義
遊離シアン Free Cyanide	$HCN_{(aq)}$, $HCN_{(g)}$, CN^-	溶液中の非錯体シアンイオン、ガス態あるいは液体態シアン化水素
弱酸解離シアン Weak Acid Dissociable (WAD) Cyanide	$HCN_{(aq)}$, $HCN_{(g)}$, 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)	$HCN_{(aq)}$, $HCN_{(g)}$, 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	$HCN_{(aq)}$, $HCN_{(g)}$, 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 (C_6H_5CN)	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	$Cu(CN)_4^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{3-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Au(CN)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$, $Cr(CN)_6^{3-}$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、$[M(CN)_n]^{x-}$

3.3 シアン測定への影響要因

シアン試料の保存や分析等への干渉要因を表－3にまとめた。

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には水質中シアンの流れ分析（CFA、FIA）が規定されている。土壌・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、土壌や廃棄物の溶出液中のシアンの分析方法は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、風乾した土壌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)]。

表－2　各国、ISOでのシアン分析法の要約

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	土壌を風乾なしにpH4直接蒸留、吸光光度法、滴定法（鉄錯体が含まれない）
	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	土壌を風乾なしに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　ISO技術レポートで示されたシアン分析における干渉要因

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 < 48 hr。
	ホルムアルデヒド	-	シアン濃度を低減する。エチレンジアミンが影響を抑えることができる。
	その他アルデヒドとケトン類	-	シアンを吸着する。エチレンジアミンが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、比色や電気測定を影響する。
	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	蒸留時に発生する。炭酸塩が多い時、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）

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）		38.3と同原理の自動分析（CFA,FIA）
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	風乾土壌、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		-

5. まとめ

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。

土壌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、土壌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