

## CYANIDER

**Jordkvalitetskriterium: syreflygtig cyanid: 10 mg CN/kg; total cyanid: 500 mg CN/kg  
Jord, afdampningskriterium: 0,06 CN mg/m<sup>3</sup>**

### Identitet / fysisk-kemiske egenskaber

Cyanider er fællesbetegnelsen for alle forbindelser, hvori cyanidgruppen -CN indgår. Cyanider kan inddeles i flere klasser, og de hyppigst forekommende i jordforureningssammenhæng er:

Cyanbrinte (hydrogencyanid, blåsyre), farveløs gas med lugt af bitre mandler, højt damptryk, blandbar med vand,  $pK_a$ -værdi 9,2. Lugtgrænse: luft 0,58 ppm, vand 0,17 ppm.

Simple cyanider (uorganiske salte), alkalisaltene er hvide stoffer med svag lugt af cyanbrinte, letopløselige i vand.

Komplekse jerncyanider (ferricyanider, ferrocyanider, Berlinerblåt). Ferri- og ferrocyanider kan danne forskellige salte hvoraf alkalisaltene er vandopløselige. Under påvirkning af sollys/UV-stråler kan der i opløsninger dannes små mængder fri cyanid. Berlinerblåt (ferriferrocyanid) er under normale pH- og redoxforhold et stabilt og uopløseligt kompleks.

Thiocyanater (hvori gruppen -SCN indgår). Thiocyanatgruppen er meget stabil og spaltes ikke under normale forhold, saltene er generelt vandopløselige.

Af analysetekniske grunde defineres såkaldte cyanidfraktioner:

fri cyanid: cyanbrinte og frie cyanidioner.

syreflygtig: den del af total cyanid, der kan frigives som cyanbrinte med syre.

total cyanid: alt det tilstedeværende cyanid.

### Forekomst af cyanidforurening

På de tidligere gasværker anvendtes myremalm (gasrensemasse) til at rense gassen for bl.a. cyanbrinte, som blev bundet i form af jerncyanidkomplekser i myremalmen. Brugt myremalm (ofte anvendt som ukrudtsmiddel eller fyldmiddel) indeholder, foruden små mængder fri cyanid, hovedsageligt to former for cyanidforbindelser: komplekse jerncyanider (i form af Berlinerblåt) samt thiocyanater (i form af ferrithiocyanat).

På galvaniseringsanstalter anvendes kalium- og natriumcyanid i basiske affedtningsbade og i elektrolytiske bade.

### Miljømæssige forhold

Ved  $pH < 7$  vil stort set alt fri cyanid være tilstede som cyanbrinte, som vil afdampe fra jordoverflader. Nede i jorden kan fri cyanid nedbrydes

af mikroorganismer eller reagere med jern under dannelse af komplekse jerncyanider. Endvidere vil der kunne ske en udvaskning til grundvandet. Thiocyanater og komplekse jerncyanider vil formentlig restere i jorden på grund af stabiliteten af disse komplekser. Der skal dog her gøres opmærksom på en enkelt konkret sag i Danmark, hvor der er fundet et uforholdsmæssigt højt indhold af syreflygtig cyanid. I grundvand kan fri cyanid nedbrydes af mikroorganismer eller reagere med jern under dannelse af komplekse jerncyanider.

### Sundhedsmæssige effekter

Cyanider spænder meget vidt med hensyn til giftighed afhængigt af i hvilken grad, den enkelte forbindelse kan frigive cyanid.

Fri cyanid optages let og meget hurtigt efter inhalation, indtagelse og hudkontakt. Fri cyanid omdannes hurtigt til thiocyanat, som udskilles med urinen. Dødelig dosis efter indtagelse af cyanbrinte er estimeret til størrelsesorden 1-2 mg/kg lgv. For alkalisaltene er dødelig dosis omkring 3 mg/kg lgv. I epidemiologiske undersøgelser (arbejdere udsat for lave koncentrationer af cyanid, 7-17 mg/m<sup>3</sup>) er der beskrevet effekter som mave-tarmgener, påvirkning af centralnervesystemet samt skjoldbruskkirtelen. Disse effekter kan sandsynligvis tilskrives metabolitten thiocyanat.

Thiocyanater optages efter indtagelse og udskilles uomdannet i urinen, halveringstid 3 dage. Hos mennesker er laveste dødelige dosis efter indtagelse af størrelsesorden 50-80 mg/kg lgv. Mave-tarm gener, påvirkning af centralnervesystemet samt skjoldbruskkirtelen er set som bivirkninger efter længerevarende indtagelse af thiocyanater (anvendt som lægemiddel) ved dagsdoser på 2-12 mg/kg lgv.

Komplekse jerncyanider (ferro- og ferricyanid) optages efter indtagelse. Ferricyanid omdannes til ferrocyanid i organismen, og ferrocyanid udskilles uomdannet primært i fæces. Der er ikke beskrevet toksiske virkninger af komplekse jerncyanider hos mennesker. For rotter er  $LD_{50}$  efter indtagelse estimeret til 1,6-3,2 g/kg lgv. for kaliumferrocyanid. Hos rotter, der fik 0,05, 0,5 eller 5% natriumferrocyanid i foderet i 13 uger, sås effekter på nyrerne (øget organvægt hos hunner,

skader på tubuli) ved 0,5%. Ved 5% var effekterne på nyrerne mere udtalte. NOAEL for nyreeffekterne var således 0,05% (svarende til 25 mg/kg lgv.).

## Reguleringer / vurderinger

### Klassificering:

Hydrogencyanid: Fx;R12 Tx;R26 N;R50/53.

Hydrogencyanid...%: Tx;R26/27/28 N;R50/53.

Hydrogencyanid, salte heraf, med undtagelse af komplekse salte som jerncyanider: Tx;R26/27/28 R32 N;R50/53.

B-værdi: cyanider i uorg. støv: 0,06 mg CN/m<sup>3</sup>.

Drikkevand: 50 µg CN/l.

Jord: Gasværksgrunde: 0,1% brugt myremalm, svarende til ca. 50 mg total cyanid/kg jord i områder der skal beplantes.

### Grænseværdi, arbejdsmiljøet:

Hydrogencyanid: 5 ppm (5 mg/m<sup>3</sup>) H.

Cyanider, alkalimetale: 5 mg CN/m<sup>3</sup> LH.

WHO/IARC: -

## Grundlag for kvalitetskriterier

### Fri cyanid

For fri cyanid vurderes de akut toksiske virkninger at være den kritiske effekt. En tolerabel daglig indtagelse (TDI) beregnes med udgangspunkt i en human dødelig dosis på 1 mg/kg lgv. Der anvendes en UF<sub>I</sub> på 1, da det er humane data; en UF<sub>II</sub> på 10 for at beskytte særligt følsomme mennesker; en UF<sub>III</sub> på 10 da der tages udgangspunkt i dødelig dosis. TDI beregnes således til 0,01 mg/kg lgv.

Da de akut toksiske virkninger vurderes at udgøre den kritiske effekt, beregnes et sundhedsmæssigt kvalitetskriterium i jord, under forudsætning af at et barn på 10 kg indtager en større mængde jord på 10 g, til 10 mg CN/kg. Af analysetekniske grunde konverteres dette til et jordkvalitetskriterium for syreflygtig cyanid på 10 mg CN/kg jord.

Imidlertid har cyanbrinte et højt damptryk og derfor fastsættes endvidere et afdampningskriterium, hvor en afdampning fra jorden ikke må medføre, at B-værdien på 0,06 mg CN/m<sup>3</sup> i luften overskrides.

Et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i drikkevand beregnes til 350 µg CN/l, under forudsætning af at en voksen person på 70 kg indtager 2 liter drikkevand per dag.

Cyanbrinte har en lav lugtgrænse i vand, og et drikkevandkvalitetskriterium baseret på lugtgrænsen i vand (0,17 µg/l) kan beregnes til 20 µg CN/l.

### Thiocyanater / komplekse jerncyanider

For thiocyanater beregnes TDI med udgangspunkt i effekter observeret ved en dosis på 2 mg/kg lgv. Der anvendes en UF<sub>I</sub> på 1, da det er humane data; en UF<sub>II</sub> på 10 for at beskytte særligt følsomme mennesker; en UF<sub>III</sub> på 10 da der tages udgangspunkt i et effektniveau. TDI beregnes således til 0,02 mg/kg lgv.

Et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i jord baseret på børns jordspisning beregnes til 1000 mg CN/kg, under forudsætning af at et barn på 10 kg i gennemsnit indtager 0,2 g jord per dag. Et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i drikkevand beregnes til 700 µg CN/l, under forudsætning af at en voksen person på 70 kg indtager 2 liter drikkevand per dag.

For komplekse jerncyanider beregnes TDI med udgangspunkt i et observeret nul-effektniveau på 25 mg/kg lgv. hos rotter. Der anvendes en UF<sub>I</sub> på 10, idet mennesker kan være mere følsomme end forsøgsdyr; en UF<sub>II</sub> på 10 for at beskytte særligt følsomme mennesker; en UF<sub>III</sub> på 10 da der tages udgangspunkt i et effektniveau. TDI beregnes således til 0,025 mg/kg lgv.

Et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i jord baseret på børns jordspisning beregnes til 1250 mg CN/kg, under forudsætning af at et barn på 10 kg i gennemsnit indtager 0,2 g jord per dag. Et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i drikkevand beregnes til 875 µg CN/l, under forudsætning af at en voksen person på 70 kg indtager 2 liter drikkevand per dag.

I praksis analyseres thiocyanater og komplekse jerncyanider som en del af total cyanid. De sundhedsmæssigt baserede kvalitetskriterier for thiocyanater og komplekse jerncyanider konverteres derfor til et samlet jordkvalitetskriterium for total cyanid på 500 mg CN/kg jord. Der gøres opmærksom på, at overholdelse af dette kriterium ikke kan udelukke, at der med tiden måske vil kunne ske en overskridelse af kvalitetskriteriet for syreflygtig cyanid.

## Reference

Nielsen, E. (1992): Vurdering af sundhedsmæssige aspekter ved eksponering for cyanider i jord samt forslag til kvalitetskriterier i vand og jord. Institut for Toksikologi, Levnedsmiddelstyrelsen, 1992. Baggrundsrapport udarbejdet for Miljøstyrelsen.

Marts 1995 ENI/IT/2.  
December 2002 ENI/IFSE.