アミン類と亜硝酸イオンとの反応によるシアニドイオンの生成 (第4報¹⁾)

ロイシンと亜硝酸イオンとの反応

高松和幸, 高橋一成, 高森 茂, 伊関晴朗

黒田絹子,^{2a)} 菅野三郎^{2b)}

神奈川県薬剤師会公害衛生試験所,^{2a)} 同医薬品研究所^{2b)}

Formation of Cyanide Ion by the Reaction of Amines and Nitrite Ion. IV.¹⁾

Reaction of Leucine and Nitrite Ion

KAZUYUKI TAKAMATSU, KAZUSHIGE TAKAHASHI, SHIGERU TAKAMORI

HARUO ISEKI, KINUKO KURODA^{2a)} and SABURŌ KANNO^{2b)}

*Environmental Hygienic Institute^{2a)} and Medical Drug Research Institute^{2b)}
of Kanagawa Prefectural Pharmaceutical Association*

(Received March 17, 1976)

Leucine reacted with nitrite ion in a phosphate buffer solution without heating to form a cyanide ion by irradiation with a xenon lamp. Addition of mercuric ion to this solution resulted in increased formation of the cyanide ion.

ま え が き

第3報¹⁾において, グリシンと亜硝酸イオンとが中性・常温という条件下でシアニドイオンを生成することを明らかにしたが, 今回, 炭素数6個のロイシンを取上げ, 亜硝酸イオンと反応させたとき, グリシンと同様に中性・常温においてシアニドイオンを生成するか否かを検討した. その結果, ロイシンの場合は, グリシンと違って, シアニドイオンを生成するには光照射が必要であること, さらに水銀イオンを共存させることによってシアニドイオンの生成傾向が大となることが判明したので報告する.

実 験 方 法

装置および反応条件 反応びんとしては第3報¹⁾に記した拡散器を用いた. また, 光照射装置としては, 杉山元医理器製 CL-08 を用いた. その波長別のエネルギー分布は, Fig. 1 のようであった.

拡散器の底部に反応液 (ロイシン 1g および亜硝酸ナトリウム 1g を各種 pH のりん酸塩溶液¹⁾ 100 ml に溶かし, さらに 5000 ppm 水銀溶液 または 1000 ppm 水銀溶液を用いて水銀イオン濃度をそれぞれ 0, 約10および

Fig. 1. Xenon Lamp Spectrum

約50ppmとなるようにしたもの), 上部に吸収液 (1 N 水酸化ナトリウム液) 20ml を入れ, それぞれ光を 0, 1, 3, 5 および10時間照射した.

りん酸塩溶液 第3報¹⁾と同様にして調製したものをを用いた.

試験溶液および空試験溶液の調製 反応条件に従い光を照射したのち, 拡散器中の反応液と吸収液とを合わせ, さらに水 100ml を加える. これに10%スルファミン酸溶液25ml, 10%硫酸 100ml および10% EDTA 溶液 100ml を順次に加え, ただちに毎分 2-3 ml の留出速度

1) 第3報: 興水敏子, 高松和幸, 金子幹宏, 福井昭三, 菅野三郎, 衛生化学, **21**, 326 (1975).

2) Location: 14-11, Nishi-chō, Isogo-ku, Yokohama (横浜市磯子区西町14-11).

で蒸留する。以下、第3報¹⁾と同様にして試験溶液および空試験溶液を調製した。

試験操作 第1報³⁾と同じく、イオン電極法によりシアニオン濃度を測定した。

計算 第3報¹⁾と同様にして計算した。

上記の実験方法の概要を Chart 1 に示す。

結果および考察

(1) 水銀イオン含有の試験溶液中のシアニオン回収率と EDTA 添加量との関係

実験方法の部に記したように、本研究においては、ロイシンからのシアニオンの生成に及ぼす水銀イオンの影響を検討するため、反応液中に水銀イオンを添加する実験を試みた。一方、シアニオンは水銀イオンと結合して難溶性のシアン水銀を生ずることが知られており、蒸留によるシアニオンの分離時に、その回収を妨害することが考えられる。そこで、水銀イオン共存下におけるシアニオンの回収率に及ぼす EDTA 添加量の効果を検討したところ、Fig. 2 のような結果が得られた。

Fig. 2 に見られるように、水銀イオンが共存すると、EDTA を添加しない場合はシアニオン回収率は著しく低下するが、EDTA を添加した場合はその添加量の増加とともにシアニオン回収率も向上する。水銀イオン濃度 10ppm の場合は 10% EDTA 溶液 10ml 以上の添加でシアニオン回収率がほぼ 100% に達し、水銀イオン濃度 50ppm の場合は 10% EDTA 溶液 50ml 以上の添加でシアニオン回収率がほぼ 100% に達した。したがって、本実験では、安全を期して 10% EDTA 溶液の添加量は 100ml とすることにした。

(2) 光照射下、各種 pH におけるシアニオンの生成

ロイシンと亜硝酸ナトリウムとを含む反応液に水銀イオン 0, 10 または 50ppm を共存させ、各種 pH において光を 5 時間照射した場合のシアニオンの生成濃度を測定したところ、Fig. 3 のようになった。

Fig. 3 から次の点が認められた。

① 水銀イオンを共存させないで光を照射した場合、pH 4 以下の酸性においてはシアニオンを生成したが、pH 5~8 の中性付近においてはシアニオンを生成しなかった。

② 水銀イオンを共存させて光を照射した場合は、水銀イオンを共存させないで光を照射した場合に比べて、シアニオンの生成傾向が大となった。特に水銀イオン濃度 50ppm 共存の場合、pH 5~8 の中性付近においてもシアニオンを生成した。

Phosphate buffer solution (100 ml) containing leucine (1 g) and sodium nitrite (1 g) is irradiated in the diffusion apparatus with xenon lamp.

↓
10% sulfamic acid solution (25 ml), 10% H_2SO_4 (100 ml) and 10% EDTA solution (100 ml) are added to the mixture of the phosphate buffer solution and absorbent solution (20 ml of 1 N NaOH solution).

↓
Distilled and absorbed in 25ml of 1 N NaOH solution.

↓
Diluted exactly to 250 ml with water

↓
CN⁻ concentration in the original solution is determined by the ion-selective electrode method in the same way as described in the previous paper.¹⁾

Chart 1. Outline of the Formation Experiment of Cyanide Ion by the Reaction of Leucine and Nitrite Ion

Fig. 2. Effect of the Addition of EDTA on the Recovery of Cyanide Ion in the Presence of Mercuric Ion

Fig. 3. Formation of Cyanide Ion by Irradiating Xenon Lamp to the Phosphate Buffer Solution of Leucine and NaNO_2 for 5 Hours

●—●—● : 50ppm Hg^{2+} added
○—○—○ : 10ppm Hg^{2+} added
×—×—× : Hg^{2+} not added

次に、1N 硫酸、pH 3 および pH 8 において水銀イオン 50ppm を共存させ、照射時間別にそれぞれシアニイオンの生成濃度を追跡したところ、Fig. 4 のようになった。

Fig. 4 から、各 pH とも照射時間が長くなるにつれてシアニイオンの生成傾向が大となり、特に 1N 硫酸の場合にその傾向が著るしいことがわかった。

また、水銀以外の11種の金属イオン (Pb, Cd, Cu, Mn, Fe, Zn, Ni, Cr, As, Sb, Se) の濃度が 50ppm になるように 5000 ppm 金属イオン溶液 1 ml を反応液 100ml に添加し、pH 6 において光を5時間照射しシアニイオンの生成の有無を観察したが、実験結果はいずれも定量限界 (0.02ppm) 以下であった。

ま と め

ロイシンと亜硝酸イオンとの反応について検討したところ、次のような結果を得た。

(1) ロイシンと亜硝酸ナトリウムとを光照射下に反応

Fig. 4. Formation of Cyanide Ion by the Reaction of Leucine and NaNO_2 at Various Irradiation Time (Hg^{2+} : 50ppm added)

させたところ、pH 4 以下の酸性においてシアニイオンを生成した。

(2) さらに水銀イオンを共存させて光を照射した場合は、シアニイオンの生成傾向が大となり、水銀イオン濃度 50ppm 共存のとき、pH 5—8 の中性付近においてもシアニイオンを生成した。