

〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
28 (5) 267-273 (1982)

グリシンに対する次亜塩素酸の作用 (第1報)

グリシンの分解とクロルシアン生成

澤村良二, 櫻井映子, 山本美枝子

立川真理子, 長谷川 明

日本大学理工学部薬学科

The Reaction of Hypochlorite with Glycine. I. Decomposition of Glycine and Formation of Cyanogen Chloride

RYOJI SAWAMURA, EIKO SAKURAI, MIEKO YAMAMOTO,

MARIKO TACHIKAWA and AKIRA HASEGAWA

Department of Pharmacy, College of Science and Technology,

Nihon University, 1-8, Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo

(Received May 24, 1982)

In the reaction of hypochlorite with amino acids, chloramine is formed at the first stage, and then decarboxylation and oxidation occur. Thus, either corresponding aldehyde and ammonia or corresponding nitrile is formed from amino acids.

In the present studies, the products in the reaction mixture of glycine with hypochlorite at neutral condition are determined quantitatively. When the molar ratio of hypochlorite to glycine was less than 1, the residual chlorine and glycine were stable in the reaction mixture; thus no ammonia and no aldehyde were formed. At the molar ratio ranging from 1 to 3, cyanide and cyanogen chloride were produced. Maximum formation of cyanide was observed at the ratio of about 2, but its yield was only 20% of glycine. When hypochlorite reacted on glycine at the molar ratio of 3, cyanogen chloride was produced in a quantitative yield. Cyanogen chloride was degraded by subsequent addition of excess hypochlorite.

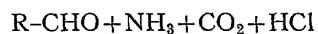
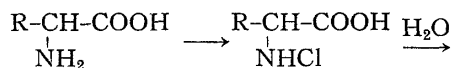
From these results, it is concluded that the nitrile formation is a main reaction of glycine with hypochlorite.

Keywords—chlorination; hypochlorite; amino acid; glycine; cyanide; cyanogen chloride; residual chlorine; glycine-chloramine

ま え が き

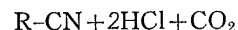
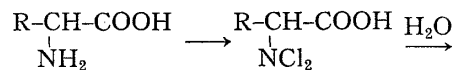
α -アミノ酸に活性塩素を作用させた時に起こる反応については, Langheld^{1,2)} や Dakin³⁾ により次のように報告されている.

① アミノ酸 1 モル + 活性塩素 1 モル



生成した *N*-モノクロルアミノ酸がアルデヒドとアンモニア等に分解する. この反応は Strecker 分解⁴⁾である.

② アミノ酸 1 モル + 活性塩素 2 モル



生成した *N*-ジクロルアミノ酸がニトリル等に分解する.

α -アミノ酸のうち最も簡単な構造をもつグリシンについて, Dakin⁵⁾ は, クロラミン T (*N*-chloro benzene sulfonamide sodium) を作用させた時, グリシン 1 モルにクロラミン T 1 モルでホルムアルデヒドが生成し,

グリシン1モルにクロラミンT2モルで、わずかのシアン化水素を認めたと報告している。

また, Norman⁶⁾ は, グリシンと次亜塩素酸ナトリウムの反応では最初の段階でシアン化水素を生成し, それがギ酸, アンモニアを経て最終的に窒素と水と二酸化炭素になるので, この反応が完結するにはグリシン1モルに対して4.5モルの次亜塩素酸が必要であると述べた。さらに近年, Stelmaszynska⁷⁾ らはグリシルグリシンに次亜塩素酸を作用させると少量のシアンとクロルシアンが生成したと報告し, インシュリンからも次亜塩素酸の作用でシアンが生成することを報告した。また, グリシンと次亜塩素酸の反応からクロルシアンが生成するという松下ら⁸⁾ の報告がある。

一般に, アミノ酸と活性塩素との反応でアルデヒドが生成する場合には対応量のアンモニアが生成することが知られている。著者らもアラニンをはじめ数種のアミノ酸からのアンモニア生成を認めた。^{9,10)} しかし, グリシンの場合には, 次亜塩素酸とのモル比が1:1のときでもアンモニアが生成しなかった。したがってグリシンでは①の反応からのホルムアルデヒド生成反応は起こらないものと考えられる。

そこで, 本報ではグリシンに活性塩素を作用させた時に起こる反応機構を明らかにするための手段として, 次亜塩素酸の作用による分解生成物について検討した結果を報告する。

実験方法

1. グリシンと次亜塩素酸の反応 1/75M リン酸緩衝液 (pH 7.0) 中でグリシン 5×10^{-4} M (37.53 mg/l) と下記の方法で調製した次亜塩素酸 $2.5\text{--}40 \times 10^{-4}$ M (17.73—283.68 mg/l) を約20°Cで反応させた。これを試料として, 残留塩素, 残留グリシンあるいは生成するシアン, クロルシアン, アンモニア等をそれぞれの方法で測定した。

次亜塩素酸ナトリウム液の調製: 有効塩素約12.5%の次亜塩素酸ナトリウム溶液をリン酸緩衝液 (pH 7.0) に加え 1×10^{-2} M 溶液を調製し, この溶液をさらに希釈して各濃度の溶液を作った。

2. DPD法¹¹⁾による塩素の定量 遊離塩素の定量——DPD溶液及びDPD用緩衝液を各々5mlずつとり混和したものに, 試料100mlを加え, 直ちに硫酸第1鉄アンモニウム (FAS) で赤色が消えるまで滴定する。

総塩素の定量——別にDPD溶液及びDPD用緩衝液を各々5mlずつとり, 混和したものに試料100mlを加え, 続いてヨウ化カリウム1gを加える。約2分放置後, FASで赤色が消えるまで滴定する。

結合塩素=総塩素-遊離塩素

3. Yemm-Coking¹²⁾の方法によるグリシンの定量 小試験管にグリシン 1×10^{-4} M 標準溶液1mlまたは試料1mlをとり, pH 5.0, 0.2M クエン酸緩衝液0.5mlとシアン化カリウムニンヒドリン溶液1.2mlを加え混和する。ガラス球でキャップをして沸騰水浴中で15分間加熱後, 流水で5分間冷却して570nmの吸光度を測定した。対照には精製水を同様に操作したものを使用した。検量線は直線性がすぐれているので, グリシン 1×10^{-4} M 標準溶液の吸光度との比から, 試料中のグリシン量を求めた。残留塩素が共存する試料については, 対応量の0.1Nチオ硫酸ナトリウムで処理した後に上記の操作を行なった。

4. シアンイオンの定量 1) イオン電極法による定量——反応液20mlに1N水酸化ナトリウム1mlを加えpH12にした後, TOA-Ionmeter IM-1Bによりシアンイオン電極125型を用いて測定した。

2) ピリジンピラゾロン法による定量——i) 蒸留¹³⁾: 500mlの丸底フラスコに反応液200mlと精製水50mlを加えた中にリン酸5mlを加え, 毎分2—3mlの留出速度で蒸留を行なった。留液は, あらかじめ2%水酸化ナトリウムを20ml加えた100mlのメスシリンダー中に全量が約90mlとなるまで補集した。この液を50%酢酸でpH7に中和し, 水を加えて全量を100mlにしたものを試料溶液とした。残留塩素の共存する反応液については, 対応量の0.1Nチオ硫酸ナトリウムで処理した後に上記の蒸留操作を行なった。

ii) ピリジン-ピラゾロン法による定量¹⁴⁾: 共栓試験管に試料溶液4ml, リン酸緩衝液2ml, 0.2%クロラミンT0.25mlを加えた後に密栓して静かに混和する。約3分間放置後, ピリジン-ピラゾロン溶液2mlをすばやく加えよく混和して, 25°Cで1時間放置し, 620nmの吸光度を測定した。対照には精製水を同様に操作したものを使用した。試料溶液中のシアンイオン量は, シアンイオン標準溶液4ml (CN^- 1—8 μg を含む)を用いて同様の操作を行って作成した検量線から求めた。

5. 酵素法によるアンモニア性窒素の定量¹⁵⁾——10mmの吸光度測定用セル中に基質溶液 (NADH 3.6mgと α -ketoglutarate 29.2mgをpH 8.6, 0.3M tris緩衝液10mlにとかず) 1ml, アンモニア性窒素標準液 (NH_4Cl 水溶液: 1ml中に $\text{NH}_3\text{-N}$ として1 μg 含有) または試料1ml, 酵素液 (L-glutamate dehydrogenase from beef liver 50%グリセリン溶液 P-L社製) 0.02mlを加え混和し, 20分間放置後精製水を対照として日立124型ダブルビーム分光光度計を用いて340nmの吸光度を

測定した。測定値を Ef とし、別に精製水を用いて同様に操作した吸光度の読みとり値を Eb とする。アンモニア標準液の吸光度の差 ($Eb - Ef$) を用いて検量線を作製し、試料の吸光度の差 ($Eb - Ef$) から試料中のアンモニア性窒素を求めた。残留塩素の共存する試料については、0.1 N チオ硫酸ナトリウムで処理した後に上記の操作を行なった。

6. クロルシアン生成量の測定 1) ヘッドスペース法による定量——容積約 120 ml のヘッドスペース用フラスコ中に 1/15 M リン酸緩衝液 (pH 7) 20 ml を加え、これに 10×10^{-4} M グリシン溶液 1 ml, $10-120 \times 10^{-4}$ M 次亜塩素酸液 1 ml を加えて密栓し、一定時間経過後気相の一定量をマイクロシリンジで採取して島津 4BM ガスクロマトグラフ装置で分析を行なった。得られたピーク高と次の方法で作成した検量線から、反応液中に生成したクロルシアン量を求めた。

検量線：1/15 M リン酸緩衝液 (pH 7) 20 ml にシアン標準溶液 (1 ml 中に 0.1—10 μ g のシアンを含有) 1 ml と 1% クロラミン T 1 ml を加え、同様に気相のクロルシアンを測定して、そのピーク高から検量線を描いた。

ガスクロマトグラフィー条件¹⁷⁾：カラム TENAX GC 3 mm $\times$ 2 m, 80°C 検出器 ECD (^{63}Ni) 150°C, N_2 0.4 kg/cm²。

2) ビリジーン-バルビツール酸法¹⁷⁾による定量——あらかじめ 1 M リン酸ナトリウム 3 ml を入れた 10 ml の共栓試験管に試料を 1 ml とり、ただちにビリジーン-バルビツール酸混液 1 ml をすばやく加え密栓して混和する。水を加えて全量を 10 ml として室温で 8 分間発色させ、15 分以内に 578 nm の吸光度を測定した。対照には精製水を試料と同様に操作したものを用いた。試料中のクロルシアンの生成量は、次の方法で作製した検量線から求めた。

検量線：10 ml の共栓試験管にシアン標準溶液 (4 ml 中に 0.2—6 μ g のシアンを含有) を 4 ml とり、1 M リン酸-ナトリウム溶液 3 ml と 1% クロラミン T 0.4 ml を加え、直ちに密栓して混和する。さらにビリジーン-バルビツール酸混液 1 ml を加え、同様に操作して 578 nm の吸光度を測定し検量線を作製した。対照には精製水をシアン標準溶液と同様に操作したものを用いた。

実験結果

1. グリシンの塩素消費とその分解

グリシン：次亜塩素酸のモル比を約 1 : 2 で作用させ、生成するシアンの濃度をシアンイオン電極法で測定した。その結果は Fig. 1 に示すように、このモル比におけるグリシン 5×10^{-4} M の塩素消費反応は 20 分以内に完

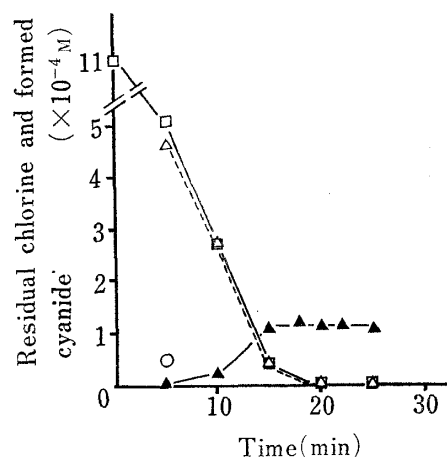


Fig. 1. Residual Chlorine and Formed Cyanide in the Mixture of Glycine and Hypochlorite

Hypochlorite (11.779×10^{-4} M) reacted on glycine (5×10^{-4} M) in 1/75 M phosphate buffer (pH 7.0).

The residual chlorine was determined by the DPD-ferrous titrimetric method for the differentiation of chlorine species into free chlorine, and combined chlorine. Cyanide was determined by Cyanide-Ion-Selective Electrode method.

□: Total residual chlorine,
○: Free residual chlorine,
△: Combined residual chlorine,
▲: Formed cyanide.

結した。塩素消費反応が進行し、残留塩素がほとんど消失するとシアンの生成がみられたが、その量はグリシン 1 モルに対して 0.2 モル程度である。このシアンの減少は、Fig. 3 に示す通り塩素化によってクロルシアンを生成したためであると考えられる。この反応液を JIS 工場排水試験法の全シアンの項に準じてリン酸酸性で蒸留し、留液についてビリジーン-ピラズロン法でシアンを定量したところ、その測定値は電極法とよく一致した。

2. グリシンの分解とシアンの生成

グリシンに各濃度の次亜塩素酸を作用した時の生成シアンと残留塩素、残留グリシンの測定結果を Fig. 2 に示した。モル比 1 : 1 以下の塩素ではグリシンの分解も塩素消費もほとんどおこらない。モル比 1 : 1—2 の間でグリシンは直線的に減少し、この間に消費された塩素量は消失グリシン量の 2.5—3 倍モルに相当している。シアンの生成が認められるのはモル比 1 : 1.5 以上で、シアン濃度の最大値はモル比 1 : 2.1—2.5 で得られた。その値は Fig. 1 と同様に、グリシン 1 モルに対して約 0.2 モル程度だった。

3. クロルシアンの生成

シアンは塩素を消費してクロルシアンを生成する。クロルシアンは揮発性であるため、グリシンと次亜塩素酸

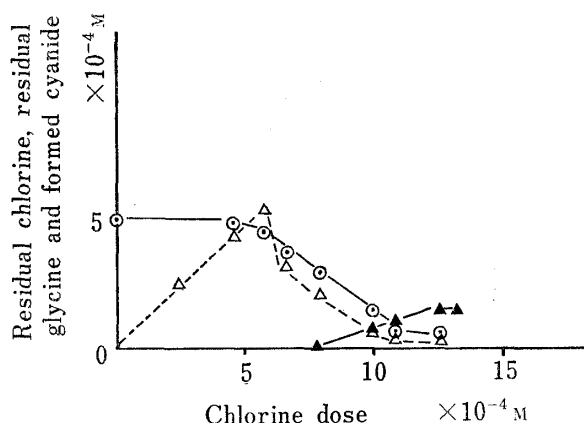


Fig. 2. Residual Chlorine, Residual Glycine and Formed Cyanide in the Mixture of Glycine and Hypochlorite

Hypochlorite reacted on glycine ($5 \times 10^{-4} M$) in 1/75 M phosphate buffer (pH 7.0).

Reaction period: 30 min. Residual chlorine and formed cyanide were determined by the same methods as Fig. 1. Residual glycine was determined by the method of Yemm-Coking.

Δ : Combined residual chlorine,

$\odot$: Residual glycine,

$\blacktriangle$: Formed cyanide.

の反応をヘッドスペース用フラスコ中で行ない、気相についてクロルシアンを測定した後、フラスコ中の反応液について残留塩素、シアニオンを測定した。Fig. 3はモル比 1:2.5 の反応液について経時変化を示したものである。クロルシアン量は、気相の分析値にもとづいて気相および液相中の全クロルシアン量を求め、液層中のクロルシアンモル濃度として表示した。30分で残留塩素が消失し、クロルシアンおよび少量のシアニオンを認めた。

なお、衛生試験法のヘッドスペース法によるクロルシアンの定量¹⁶⁾では、pH 3のクエン酸緩衝液を用いているが、本実験では pH 7で反応を行っているので、クロルシアンの気層/水層分配率を測定したところ、それぞれの pH でいずれも約 0.125であった。したがって、反応液の pH を 3に調製しなくても、ヘッドスペース法によるクロルシアンの定量は可能であることがわかった。

4. シアンに対する塩素剤の作用

pH 7で、シアニ化ナトリウム溶液に塩素剤をモル比 2:1で作用した。塩素剤として、次亜塩素酸またはグリシン-次亜塩素酸溶液(モル比 2:1)を作用させ、各々の溶液中の残留塩素濃度と残留シアニ濃度の経時変化を測定した。その結果は Fig. 4に示したように、シアニイオンの減少と残留塩素の消失はよく一致し、次亜塩素酸を作用させた場合は 1分以内に反応が終了した。

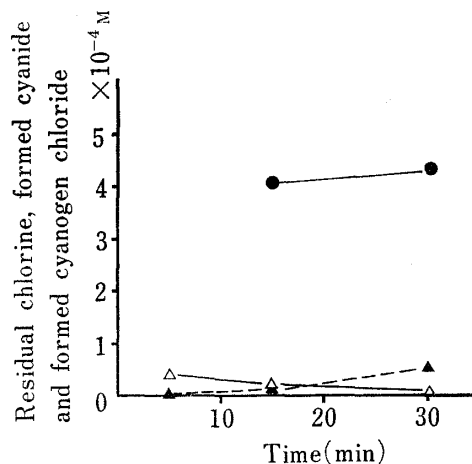


Fig. 3. Formation of Cyanogen Chloride and Cyanide in the Mixture of Glycine and Hypochlorite

Glycine: $5 \times 10^{-4} M$, Hypochlorite: $13.310 \times 10^{-4} M$. Reaction was proceeded in a glass bottle, sealed with silicone rubber. Cyanogen chloride in gaseous phase in the bottle was determined by gaschromatography with ECD. Residual chlorine and formed cyanide in the aqueous phase in the bottle were determined by the same methods as in Fig. 1.

Δ : Combined residual chlorine,

$\blacktriangle$: Formed cyanide,

$\bullet$: Formed cyanogen chloride.

シアニにグリシン-次亜塩素酸を作用させた場合は、1分では反応は終了しないが、5分以内には完結することが認められた。シアニイオンの減少速度と残留塩素の消失速度はよく一致した。また、ヘッドスペースフラスコ中でシアニに次亜塩素酸、またはグリシン-次亜塩素酸(モル比 2:1)を作用させ、30分後に Fig. 3と同様の方法でクロルシアン量を測定したところ、生成したクロルシアン量は、シアニ消失量と塩素消費量とに一致した。シアニ 1モルに 1モル以下の次亜塩素酸およびグリシン-次亜塩素酸溶液を作用させた時のシアニ消失量と塩素消費量は 1モル/モルである。

5. クロルシアンの生成と分解

Fig. 5は中性でグリシン $5 \times 10^{-4} M$ と次亜塩素酸を 30分間反応させた時の添加次亜塩素酸量と残留塩素、生成シアニ、生成クロルシアン量の関係を示したものである。グリシンの分解はモル比 1:1以上の次亜塩素酸の作用でおこるが、クロルシアンの生成もまたモル比 1:1以上においてみとめられた。モル比 1:1から 1:3にかけてクロルシアンは直線的に増加し、モル比 1:3ではグリシン 1モルから 1モルのクロルシアンが生成していた。これはグリシンからクロルシアンが生成する時の理論塩素量に一致する。しかし、モル比 1:3をこえると逆にクロルシアンの生成量は減少していた。

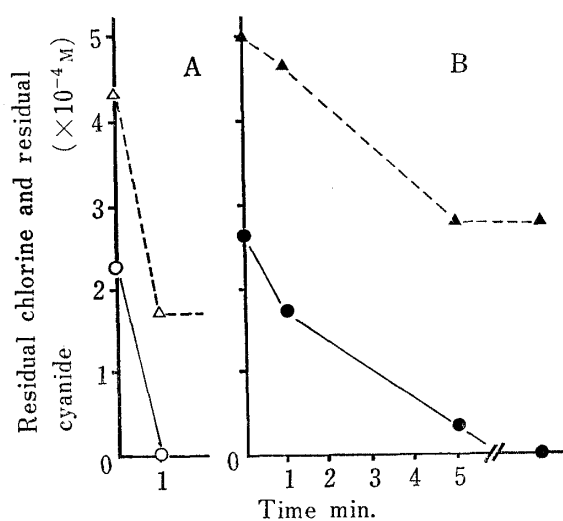


Fig. 4. Degradation of Cyanide by Chlorine

A: Hypochlorite ($2.788 \times 10^{-4} M$) reacted on cyanide ($4.360 \times 10^{-4} M$) in $1/75 M$ phosphate buffer (pH 7.0).

B: Glycine-chloramine ($2.657 \times 10^{-4} M$) reacted on cyanide ($5.048 \times 10^{-4} M$) phosphate buffer (pH 7.0).

Glycine-chloramine was prepared from glycine ($5 \times 10^{-4} M$) and hypochlorite ($2.657 \times 10^{-4} M$).

Residual chlorine

○: hypochlorite,

●: glycine-chloramine.

Residual cyanide

△: hypochlorite,

▲: glycine-chloramine.

6. クロルシアン生成速度

上記の実験では、生成クロルシアン量の測定にあたって揮散による誤差を防ぐためにヘッドスペース法を用いた。この方法では、クロルシアンが気層と液層に分配して平衡状態になることが必要であり、その所要時間を考慮すると15分以内でクロルシアンの生成量の経時変化を求めることは不可能である。したがってクロルシアンの生成速度はピリジン-バルビツール酸法によって求めた。その結果を Fig. 6 に示したが、塩素消費反応速度とクロルシアンの生成速度は対応して進行することがわかった。クロルシアンの測定値は Fig. 5 の実験に比べ低い値となっているが、これは密閉フラスコ中でグリシンと次亜塩素酸を反応させ、反応液を一定量としてピリジン-バルビツール酸法を行なったときのクロルシアンの気相への移行にともなう損失によるものと思われる。

考 察

一般に、 α -アミノ酸に1モル以下の活性塩素を作用させると N -モノクロルアミノ酸を生成し、その分解にともなう塩素消費反応の進行に対応してアンモニアの生成が認められる。^{1,4)} しかし、グリシンの場合には Fig. 2

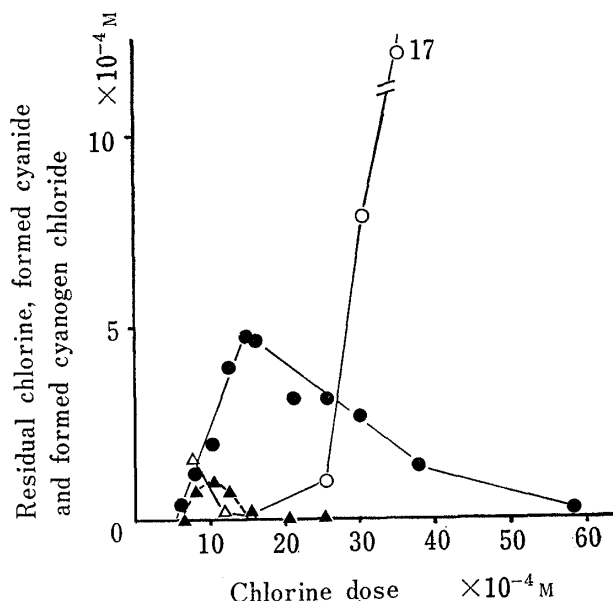


Fig. 5. Formation of Cyanide and Cyanogen Chloride in the Mixture of Glycine and Hypochlorite

Glycine: $5 \times 10^{-4} M$, Reaction period: 30 min. Residual chlorine, formed cyanide and formed cyanogen chloride were determined by the same methods as in Fig. 3.

○: Free residual chlorine,

△: Combined residual chlorine,

▲: Formed cyanide,

●: Formed cyanogen chloride.

に示したように、モル比 1:1 以下において存在する塩素が全て結合塩素であるにもかかわらず、塩素消費はわずかで、グリシンの分解もアンモニアの生成も認められない。このことから、グリシン1モルに対して1モル以下の次亜塩素酸の作用ではグリシンの分解が起こりにくく、そのためにアンモニアの生成がみられないものと思われる。

α -アミノ酸と次亜塩素酸のモル比 1:2 における一般的な反応では N -ジクロルアミノ酸からニトリルが生成する。グリシンの場合でも Fig. 5 に示したようにシアンおよびクロルシアンが生成した。しかも、モル比 1:3 の反応ではグリシンから定量的にクロルシアンが生成するという結果が得られた。このことから、グリシンと次亜塩素酸の反応ではニトリル生成反応が主反応であることが証明された。

グリシンの塩素消費やそれにとまうシアン、クロルシアンなどの生成反応は、Fig. 1, Fig. 6 に示したように 20—30 分で完結する。シアンからのクロルシアン生成は、Fig. 4 に示したように次亜塩素酸では、ただちに完了するが、グリシン-クロラミンでも 5 分以内に完了する。したがってグリシンから生成したシアンは速

TABLE I. Relations between Consumed Chlorine and It's Theoretical Value

Added chlorine molar ratio	Consumed glycine A	Formed cyanide B	Consumed chlorine	
			Calculated C	Found
1 : 1.985	$3.565 \times 10^{-4} \text{M}$	$0.626 \times 10^{-4} \text{M}$	$10.069 \times 10^{-4} \text{M}$	$9.422 \times 10^{-4} \text{M}$
1 : 2.161	$4.319 \times 10^{-4} \text{M}$	$0.929 \times 10^{-4} \text{M}$	$12.028 \times 10^{-4} \text{M}$	$10.615 \times 10^{-4} \text{M}$
1 : 2.5125	$4.451 \times 10^{-4} \text{M}$	$1.070 \times 10^{-4} \text{M}$	$12.283 \times 10^{-4} \text{M}$	$12.248 \times 10^{-4} \text{M}$
1 : 3.040	$4.654 \times 10^{-4} \text{M}$	$0.658 \times 10^{-4} \text{M}$	$13.304 \times 10^{-4} \text{M}$	$14.824 \times 10^{-4} \text{M}$

Theoretical values of chlorine consumption were calculated from the values in Fig. 2, by following equation.
 $C = 2A + (A - B)$

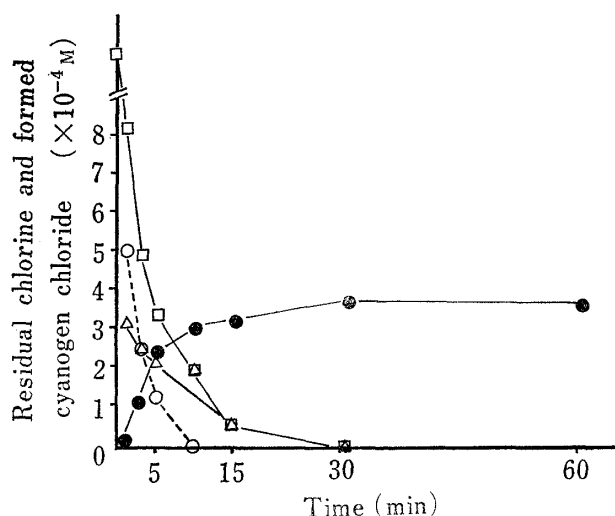


Fig. 6. Residual Chlorine and Formed Cyanogen Chloride in the Mixture of Glycine and Hypochlorite

Glycine : $5 \times 10^{-4} \text{M}$, Hypochlorite : $14.952 \times 10^{-4} \text{M}$. Reaction was proceeded in a glass bottle, sealed with glass stopper. Residual chlorine and formed cyanide were determined by the same methods as in Fig.1. Cyanogen chloride in aqueous phase in the bottle was determined by pyridine-barbiturate method.

□: Total residual chlorine,
 ○: Free residual chlorine,
 △: Combined residual chlorine,
 ●: Formed cyanogen chloride.

やかにクロル化されて、クロルシアンに変化するものと考えられる。

Fig. 1 は、グリシン：次亜塩素酸のモル比 1 : 2 の反応の生成シアンと残留塩素の経時変化を示したものであるが、この反応条件では、遊離塩素は速やかに消失して結合塩素となり、この結合塩素が分解してシアンを生成する。Fig. 5 に示したようにこの反応でもシアンのクロル化によりクロルシアンが生成しているものと考えられるが、この場合、遊離塩素が残留しないので、生成したシアンをクロル化するのはグリシン-クロラミンの結合塩素である。グリシン-クロラミンからシアンが生

成する速度はシアンのクロル化速度よりも遅いために、グリシン-クロラミンの分解によるシアンの生成が完結する時点では、グリシン-クロラミンの残存量が少なくなる。その結果、図示したように残留塩素がほとんど消失した時点で、少量のシアンがクロル化されずに残存するものと考えられる。よってモル比 1 : 1 以上の反応は、次の 2 段階になっていると考える。

- i) 2 モルの次亜塩素酸を消費してシアンに分解する。
- ii) 生成したシアンが当量の残留塩素を消費してクロルシアンになる。

これを前提にして Fig. 3 の実験で生成したシアンとクロルシアンの量から、それが生成するのに必要な塩素消費の理論量を求めた。この実験は、モル比 1 : 2.66 で反応させたものであるが、30 分後に生成したシアンは $5.577 \times 10^{-5} \text{M}$ 、クロルシアンは $4.080 \times 10^{-4} \text{M}$ なので、計算上の塩素消費量は $13.394 \times 10^{-4} \text{M}$ となる。実際の塩素消費量は $13.30 \times 10^{-4} \text{M}$ で計算値とよく一致する。また、この時のシアンとクロルシアンの測定値の和は $4.638 \times 10^{-4} \text{M}$ となり、この反応に供したグリシン濃度 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ とほぼ一致した。

Fig. 2 は、グリシンに各濃度の次亜塩素酸を作用した時の生成シアンと残留塩素、残留グリシンの測定結果であるが、この生成シアンと残留グリシンの測定値を用いて、同じ前提に基づいて、各々のモル比における塩素消費の理論量を求めた。Table I は塩素消費の理論量と実際の塩素消費量を比較したものである。反応モル比が異なっても、理論上の塩素消費量と実際の塩素消費量はほぼ一致した。また、反応モル比が 1 : 3 をこえたところでは、実際の塩素消費量の値が塩素消費量の計算値よりも多い。

Fig. 5 の実験では、生成シアン、生成クロルシアン、残留塩素を測定したが、次亜塩素酸を 3 倍モル以上にするとクロルシアンの生成量の減少がみられた。このとき

の残留塩素の測定値から消費塩素量を求めたところ、反応モル比が1:3.81—9.86の範囲でグリシン1モルについて4.2—4.4倍モルの塩素消費量であった。

以上のことから、グリシンから生成したシアンやクロルシアンは、塩素の作用によってさらに分解することがわかった。

引用文献

- 1) K. Langheld, *Chem. Ber.*, **42**, 392 (1909).
- 2) K. Langheld, *Chem. Ber.*, **42**, 2360 (1909).
- 3) H. D. Dakin, *Biochem. J.*, **10**, 319 (1916).
- 4) A. Schonberg, R. Moubacher, *Chem. Rev.*, **50**, 261 (1952).
- 5) H. D. Dakin, *Biochem. J.*, **11**, 79 (1917).
- 6) M. F. Norman, *Biochem. J.*, **20**, 524 (1936).
- 7) T. Stelmaszynska, J. M. Zgliczynski, *Eur. J. Biochem.*, **92**, 301 (1978).
- 8) 松下千明, 山田康正, 久下芳生, 中本雅雄, 前田泰昭, 宗森 信, 日本化学会講演予講集, 1979秋, p. 108.
- 9) 平木映子, 岡田真理子, 澤村良二, 日本薬学会第98年々会, 岡山, 1978年4月.
- 10) 立川真理子, 平木映子, 澤村良二, 日本薬学会第99年々会, 札幌, 1979年8月.
- 11) A. P. H. A., A. W. W. A., W. P. C. F., "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water," 14th ed., Washington, 1975, pp. 329—332.
- 12) 石井信一, "実験化学講座23巻, 生物化学 I," 第3版, 日本化学会編, 丸善, 東京, 1957. pp. 126—130.
- 13) 日本規格協会発行, "工場排水試験法 JIS K 0102," 1974, pp. 92—93.
- 14) 日本薬学会編, "衛生試験法注解," 金原出版, 東京, 1980, pp. 72—74.
- 15) 澤村良二, 吉田京子, 平木映子, 衛生化学, **24**, 96 (1978).
- 16) 日本薬学会編, "衛生試験法注解," 金原出版, 東京, 1980, pp. 450—452.
- 17) A. P. H. A., A. W. W. A., W. P. C. F., "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water," 14th ed., Washington, 1975, pp. 361—380.