

有機チオール化合物による砒素解毒に関する実験的研究

第 I 編

各種乳汁蛋白活性SH基と砒素との結合に
関するポーラログラフ的研究

岡山大学医学部小児科教室 (主任: 浜本教授)

守 田 哲 朗

〔昭和34年3月31日受稿〕

I. 緒 言

砒素中毒症の病態生理に関する研究は、1909年 Ehrlich¹⁾ が、砒素と蛋白質 SH 基並びに OH 基との反応説を提唱したのに始まり、その後、Vogetlin²⁾, Eagle³⁾, Thompson⁴⁾, Barron⁵⁾ 等の相次ぐ実験により、砒素は、チオール酵素、その他蛋白 SH 基と Thioarsenite を作り、これらの作用を阻げる事が明らかにされた。

昭和30年8月、西日本各地に発生した粉乳による砒素中毒事件⁶⁾ に際し、浜本教授⁷⁾ は、従来急性砒素中毒に対して牛乳の飲用が推奨されている等の事実にかんがみ、粉乳中に混入した砒素は、鋭敏な乳汁蛋白質 SH 基と、飲用される前に既に或程度結合して、比較的無毒化されているのではないかと考えた。

ここに私は、ポーラログラフ的方法により種々濃度の亜砒酸を、人乳、生牛乳、調整粉乳、市販牛乳の各溶液に添加し、乳汁蛋白 SH 基と砒素との反応を実験的に検討した。以下その成績に就て報告する。

II. 実 験 方 法

I. 試薬及び被験乳汁

(1) 標準亜砒酸溶液: 亜砒酸 (和光純薬製、試薬特級) 264 mg を 10% NaOH 溶液 25 cc に溶解し、1N H₂SO₄ で pH 7.0 に調整した後これを蒸留水で希釈し、全量 1000 cc とした。この標準亜砒酸溶液 1 cc には、亜砒酸 264 γ (砒素として 100 γ) 含有している。

(2) 8×10^{-3} M CoCl₂ 溶液

(3) 1 N NH₄Cl 溶液

(4) 1 N NH₃ 溶液

(5) 0.1 N HCl 溶液

以上の試薬には、何れも特級品を使用した。

(6) セラチン溶液: セラチン 3.3 g を、蒸留水で加熱溶解し、全量 100 cc とした。この蛋白濃度は、牛乳蛋白と略同一である

(7) 人乳 搾乳直後の新鮮乳を使用した。

(8) 生牛乳 搾乳直後の新鮮乳を使用した。

(9) 調整粉乳 明治ソフトカード L 粉乳を、18% 全乳に復元して用いた。

2. 使用装置

(1) ポーラログラフ 島津製作所製 SH 型

(2) pH メーター: Beckmann 製 (Model H-2).

3. 実験操作

(1) 乳汁のポーラログラフ蛋白波に及ぼす亜砒酸添加の影響

乳汁のポーラログラフ蛋白波に関する浜本教授の方法⁸⁾ を用い、乳汁に種々濃度の亜砒酸を添加し、これが蛋白波に及ぼす影響に就て検討した。即ち、乳汁 1 cc、蒸留水 2 cc を混合したもの 0.2 cc に、予め標準亜砒酸溶液から作製した 0, 10, 20, 30, …… 100 γ /cc 砒素濃度の溶液 1 cc を混じ、37°C 恒温槽中で2時間反応せしめ、次いで、これに 8×10^{-3} M CoCl₂ 溶液 2 cc、1N NH₄Cl 溶液 1cc、1N NH₃ 溶液 1 cc と蒸留水 5 cc を加え (この結果、コバルト試験液の組成は、 1.6×10^{-3} M CoCl₂, 0.1N NH₄Cl, 0.1N NH₃ となる) 25° ± 0.1°C、陰極水銀滴下速度 3.51 秒、電流計感度 1/50 の電解条件下で、可及的速度に電解し、ポーラログラムを画いた。触媒波の波高は、中点法を用いて計測した。

(2) 砒素還元波に及ぼす乳汁蛋白添加の影響

Lingane の方法⁹⁾ に従い、一定濃度の亜砒酸溶

液に各種濃度の乳汁を添加，砒素還元波に及ぼす乳汁蛋白の影響を検討した。即ち，100 γ /cc 濃度の砒素溶液 1 cc に 3 倍に希釈した乳汁 (0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 cc) を加え，37°C 恒温槽中で 2 時間反応させた後，0.1 nHCl 1 cc，蒸溜水 8 cc を加え，窒素ガス 30 分送気後，ポーログラムを撮影した。但し，感度 1/10，他の実験条件は (1) と同様である。

尚，使用した窒素ガスは，今井氏¹⁰⁾に従い，市販窒素ガスを銅と炭酸アンモニウムによつて処理し純粋化した。

Ⅲ. 実験成績

予備実験として従来のポーログラム法による砒素定量法の考察を行った。

(1) $\text{COCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3$ 試験液に亜砒酸添加実験

蛋白溶液の存在しないアンモニウムアルカリ性のコバルト試験液中に各種濃度の亜砒酸を添加して，ポーログラムを画くと，コバルトの波に続き -1.6 ~ -1.8 mV の領域に特有な極大波を認めた。この極大波の波高と添加した砒素の濃度との関係は，

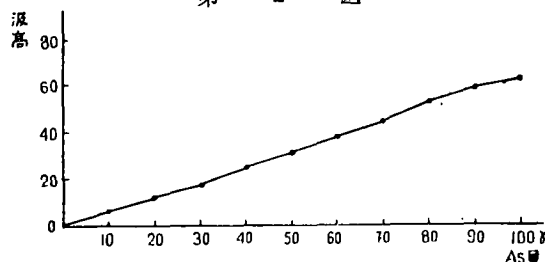
第 1 表

添加砒素量 波 高	0 γ /cc	1 γ	2 γ	3 γ	4 γ
I	0	0	31	53	107
II	0	0	43	68	114
III	0	0	31	47	111
平 均	0	0	35.0	56.0	110.7

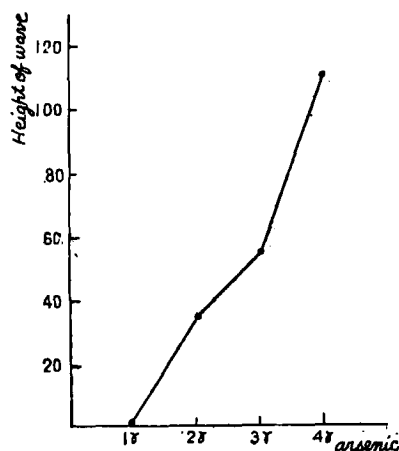
第 2 表

AS 量 波 高	0 γ	10 γ	20 γ	30 γ	40 γ	50 γ	60 γ	70 γ	80 γ	90 γ	100 γ
1	0	5.0	11.5	16.5	24.0	32.0	39.0	45.0	52.0	58.5	63.0
2	0	7.0	12.0	17.0	25.0	31.5	37.0	44.0	53.0	59.6	62.0
3	0	6.0	12.0	16.5	25.0	30.5	37.5	44.0	53.0	57.0	63.0
平 均	0	6.0	11.8	16.7	24.3	31.3	37.8	44.3	52.7	58.3	62.7

第 2 図



第 1 図



第 1 表，第 1 図の如くである。

即ち，この極大波の波高は，添加砒素量の増加に従つて増大する。従つて，この極大波は，砒素に由来する波と考える事が出来る。ここに於て，砒素波は，従来知られている通りの酸性試験液中で出現するのみならず，アンモニウムアルカリ性の試験液中でも出現する事が判つた。しかし，第 1 図に示す如く，砒素量と波高とは直線関係にならないので，これは定量には使用されない。

(2) 塩酸試験液に亜砒酸添加実験

塩酸試験液中に，各種濃度の亜砒酸を添加して，窒素ガスで脱酸素後，ポーログラムを画くと，-0.4 ~ -1.1 mV に，II 波乃至 III 波よりなる砒素波が出現する。その第 II 波の波高と砒素添加量との関係は，第 2 表及び第 2 図に示す如く，直線となり，

Lingane の方法が，砒素の定量に使用しうる事を確めた。

実験 I. 乳汁のポーログラフ蛋白波に及ぼす亜砒酸添加の影響

生人乳，生牛乳，調整粉乳，市販牛乳及び，ゼラチン蛋白液に各種濃度の亜砒酸溶液を添加作用せしめ，ポーログラフ蛋白波を画き，蛋白波に及ぼす

砒素の影響に就て検討した。

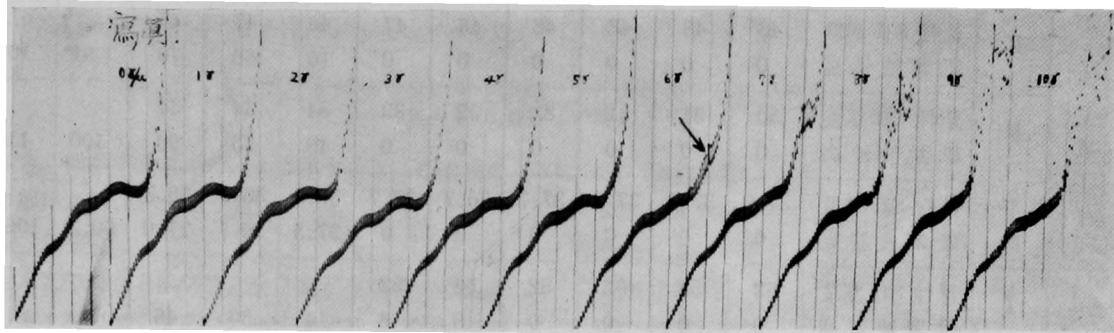
(1) 生人乳

生人乳に各種濃度の亜砒酸溶液を添加作用せしめ、ポーラログラフ蛋白波を画くと、写真1の如くであ

った。

即ち、6 γ /cc の砒素液を添加すると、蛋白第II波に続いて、 $-1.7 \sim -1.8$ mV の処に極大波を生じた。この波は、予備実験(1)で明らかな如く、砒素の

写 真 1



極大波である。

この実験から得られた活性 SH 基度（ここでいう活性 SH 基度とは、コバルト波の頂点を基底とする蛋白第II波の波高で示されたものである）並びに、砒素波波高と添加砒素量との関係は、第3表に示す如くであつた。即ち、砒素を添加しても、活性 SH 基度の減少は認められなかつた。又 6 γ /cc の砒素添加により初めて、砒素波が出現した。

(2) 生牛乳

生人乳の場合と同様の実験を、生牛乳に就て行つた。その成績は、第3表に示す如くであり、砒素を添加しても、人乳と同様活性 SH 基度の減少は、認められず、又 5 γ /cc の砒素添加により初めて、砒素波が出現した。

(3) 調整粉乳

調整粉乳を全乳濃度に復元したものをを用いて同様の実験を行つた。その成績は、第3表に示す如くであり、活性 SH 基度の減少は認められず、4 γ /cc の砒素添加により初めて砒素波が出現した。

(4) 市販牛乳

同じく市販牛乳では、第3表に示す如くであり、活性 SH 基度の減少は認められず、3 γ /cc 砒素添加により初めて砒素波が出現した。

(5) ゼラチン蛋白液

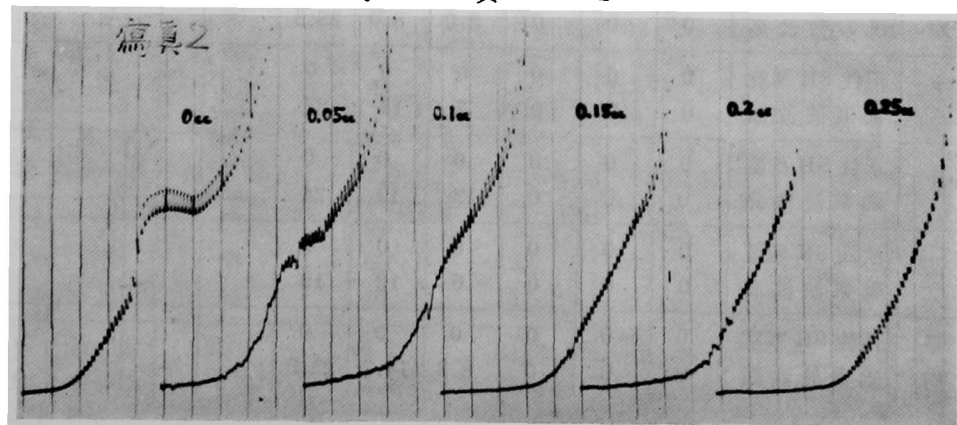
同様の実験を、SH 基を含有せられざる蛋白であるゼラチンを牛乳蛋白濃度と同一にして行つた。成績は、第3表に示す如くであり、活性 SH 基に由来する蛋白触媒波は、全く出現せず、又 3 γ /cc の砒素添加により初めて砒素波が出現した。

総 括

生人乳、生牛乳、調整粉乳、市販牛乳及び、ゼラチン蛋白液に、各種濃度の亜砒酸を添加37°C 2時間作用せしめ、ポーラログラフ蛋白波を画いた所、すべての乳汁の蛋白活性 SH 基度は、砒素の添加によつて減少しない事を知つた。この場合、砒素波出現に要する添加砒素濃度は、第3表に示す如く、生人乳が最も多く、次いで、生牛乳、調整粉乳、市販牛乳、ゼラチン蛋白液の順であつた。

実験 2. 砒素還元波に及ぼす乳汁蛋白添加の影響
塩酸性亜砒酸溶液に、各種濃度に稀釈した生人

写 真 2



第 3 表

	No.	添加砒素量	0 γ	1 γ	2 γ	3 γ	4 γ	5 γ	6 γ	7 γ	8 γ	9 γ	10 γ
生 人 乳	I	活性 SH 基度 砒素波波高	33 0	33 0	33 0	33 0	32 0	33 0	35 26	34 46	34 65	98	102
	II	活性 SH 基度 砒素波波高	48 0	48 0	48 0	48 0	46 0	47 0	46 16	47 60	47 76	91	107
	III	活性 SH 基度 砒素波波高	30 0	31 0	31 0	32 0	32 0	33 0	34 40	34 73	34 90	100	110
	平均	活性 SH 基度 砒素波波高	37.0 0	37.3 0	37.3 0	37.7 0	36.7 0	37.7 0	38.3 27.3	38.3 59.7	38.3 77.0	96.3	106.3
生 牛 乳	I	活性 SH 基度 砒素波波高	52 0	52 0	52 0	52 0	52 0	52 6	14	30	46		
	II	活性 SH 基度 砒素波波高	54 0	53 0	53 0	53 0	52 0	53 0	27	47	65		
	III	活性 SH 基度 砒素波波高	52 0	51 0	51 0	51 0	52 0	52 5	36	57	76		
	平均	活性 SH 基度 砒素波波高	52.7 0	52.0 0	52.0 0	52.0 0	52.0 0	52.3 3.7	25.7	44.7	62.7		
調 整 粉 乳	I	活性 SH 基度 砒素波波高	22 0	22 0	26 0	22 0	22 2	27 11					
	II	活性 SH 基度 砒素波波高	23 0	22 0	20 0	25 0	21 1	20 14					
	III	活性 SH 基度 砒素波波高	23 0	23 0	22 0	25 0	22 3	21 12					
	平均	活性 SH 基度 砒素波波高	22.6 0	22.3 0	22.6 0	24.0 0	21.6 2.0	22.6 12.3					
市 販 牛 乳	I	活性 SH 基度 砒素波波高	7 0	7 0	7 0	8 2	8 8	8 27					
	II	活性 SH 基度 砒素波波高	10 0	9 0	10 0	11 2	9 8	9 24					
	平均	活性 SH 基度 砒素波波高	8.5 0	8.0 0	8.5 0	9.5 2.0	8.5 8.0	8.5 25.5					
ゼ ラ チ ン 蛋 白 液	I	活性 SH 基度 砒素波波高	0 0	0 0	0 0	0 7	0 13	0 27					
	II	活性 SH 基度 砒素波波高	0 0	0 0	0 0	0 12	0 19	0 24					
	III	活性 SH 基度 砒素波波高	0 0	0 0	0 0	0 6	0 12	0 19					
	平均	活性 SH 基度 砒素波波高	0 0	0 0	0 0	0 8.3	0 14.7	0 23.3					

乳、生牛乳、調整粉乳、市販牛乳又は、ゼラチン蛋白液を添加作用せしめてポーラログラフ砒素波を画き、砒素波に及ぼす乳汁蛋白の影響に就て検討した。

(1) 生人乳

上記亜砒酸溶液に、3倍希釈生人乳を 0, 0.05, 0.1 ……0.25 cc 添加作用せしめて、ポーラログラフ砒

素波を画くと、写真 2 の如くなる。

即ち、添加人乳量が増加するに従い、砒素波波高は、減少の傾向を示し、この関係は、第 4 表の如くである。尚、この表に示した平均減少率は次式により計算したものである。

$$\text{平均減少率} = \frac{\text{乳汁を添加しない時の波高} - \text{乳汁を添加した時の波高}}{\text{乳汁を添加しない時の波高}} \times 100(\%)$$

即ち、希釈生人乳 0.25 cc 添加すると、砒素波の減少率は、84.5%であつた。

(2) 生牛乳

生人乳の場合と同様に、生牛乳に就て行つた成績は、第 4 表の如くであり、希釈生牛乳 0.25 cc を添加すると、砒素波は完全に消失する。

(3) 調整粉乳

調整粉乳で行つた成績は、第 4 表であり、希釈調整粉乳 0.25 cc を添加すると、砒素波の減少率は 91.2%である。

(4) 市販牛乳

市販牛乳では、第 4 表に示す如くであり、希釈市販

第 4 表

	添加乳汁量		0 cc	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
	砒素波波高							
生人乳	No. I		68	47	36	23	16	10
	No. II		68	50	30	25	11	9
	No. III		63	50	31	26	15	12
	平均	波高減少率	66.3 0 %	49.0 26.1%	32.3 51.3%	24.7 62.7%	14.0 78.9%	10.3 84.5%
生牛乳	No. I		66	50	18	4	1	0
	No. II		68	52	12	2	1	0
	No. III		64	40	18	3	2	0
	平均	波高減少率	66.0 0 %	47.3 28.3%	16.0 75.8%	3.0 95.5%	1.3 96.5%	0 100 %
調整粉乳	No. I		66	54	32	15	9	5
	No. II		66	53	28	15	9	6
	No. III		64	53	25	14	8	6
	平均	波高減少率	65.3 0 %	53.3 18.4%	28.3 56.7%	14.7 77.5%	8.7 86.7%	5.7 91.2%
市販牛乳	No. I		68	50	22	10	5	3
	No. II		69	49	23	12	6	4
	No. III		67	48	21	12	6	4
	平均	波高減少率	68.0 0 %	49.0 27.9%	22.0 67.6%	11.3 83.4%	5.7 91.6%	3.7 97.6%
ゼラチン蛋白液	No. I		67	64	42	12	10	8
	No. II		68	65	42	11	10	7
	No. III		68	65	41	12	12	6
	平均	波高減少率	67.7 0 %	64.7 4.4%	41.7 38.4%	11.7 82.4%	10.7 84.1%	7.0 89.7%

牛乳 0.25 cc 添加すると、砒素波の減少率は、94.6%である。

(5) ゼラチン蛋白液

同様の実験を、SH 基を含有せられざる蛋白であるゼラチンに就て行つた成績は、第4表であり、ゼラチン溶液 0.25 cc を添加すると、砒素波の減少率は、89.7%である。

総 括

塩酸酸性の亜砒酸溶液に、各種濃度の生人乳、生牛乳、調整粉乳、市販牛乳、ゼラチン蛋白液を作用せしめ、ポーログラフ砒素波を画き、稀釈蛋白溶液添加量と、砒素波波高の減少率との関係を示すと、第4表の如くなる。

即ち、pH 2.5の塩酸酸性試験液中で、各種蛋白溶液添加による砒素波減少率は、生牛乳が最も大で、次いで、市販牛乳、調整粉乳、ゼラチン蛋白液、生人乳の順であつた。

ゼラチン蛋白液 0.25 cc 添加により、砒素波減少率が、89.7%を示す事は、蛋白質と砒素とが、SH 基に関係なく反応し、しかもその結果電導度の

減少を来す為であらうと想像させる。

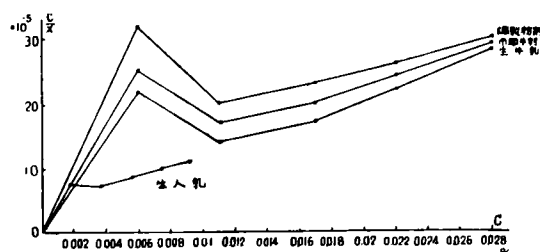
以上の実験成績から、アンモニウムアルカリ性のコバルト溶液 (pH 9.6) に於ても、又、塩酸酸性 (pH 2.5) の溶液に於ても、砒素と乳汁蛋白とは、蛋白 SH 基に関係なくとも、何等かの反応を生ずる事が判つた。そこで、その反応は、乳汁蛋白分子の表面活性作用が砒素の陰極界面への拡散吸着を抑制する事ではないかと考え、Langmuir¹¹⁾ の吸着式 $x = \frac{abP}{1+aP}$ に一致する可否かを検討した。

即ち、塩酸酸性試験液中で砒素波を画く実験に於ける生人乳、生牛乳、調整粉乳、市販牛乳の蛋白濃度をC、蛋白分子の界面作用により陰極面への吸着を抑制された砒素量をxとし、 c/x 、Cを計算した。各実験成績の砒素波波高を、第2図から砒素量に換算すれば、これは陰極面に拡散吸着した砒素量であり、この砒素量を、蛋白添加前に使用した砒素量100γから差引いて求めたものがxとなる。求めた計算値を第5表に示した。更に、 c/x とCとの関係を図示すると、第3表の如くなる。

第 5 表

	添加乳汁量	0 cc	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
生 人 乳	C (蛋白濃度) (%)	0	0.0018	0.0037	0.0055	0.0074	0.0092
	X (吸 着 量) (γ)	0	24	50	63	76	82
	C/X (10 ⁻⁵)	0	7.5	7.4	8.7	9.8	11.0
生 牛 乳	C (%)	0	0.006	0.011	0.017	0.022	0.028
	X (γ)	0	27	78	94	98	100
	C/X (10 ⁻⁵)	0	22	14	17	22	28
調整粉乳	C (%)	0	0.006	0.011	0.017	0.022	0.028
	X (γ)	0	19	54	74	85	91
	C/X (10 ⁻⁵)	0	32	20	23	26	30
市販牛乳	C (%)	0	0.006	0.011	0.017	0.022	0.028
	X (γ)	0	24	63	81	91	94
	C/X (10 ⁻⁵)	0	25	17	20	24	29

第 3 図



即ち、乳汁を 0.05 cc 添加した場合の c/x 値だけは、意外に大であるが、0.1 cc から 0.25 cc にかけての値と濃度Cとの関係は、ほぼ直線をなし、この領域では、Langmuir の等温吸着式に一致すると云い得る。従つて、乳汁蛋白に砒素を作用せしめた時の反応は、乳汁蛋白分子の界面作用が砒素の陰極面吸着を抑制する事が主なるものとする。

IV. 考 察

1933年, Brdicka¹²⁾ により発見されたポーラログラフ蛋白波は, 1942年, 浜本教授⁸⁾ により, 乳汁蛋白の研究に利用され, 乳汁蛋白質 SH 基の活性度に就き栄養学的意義が考察された。即ち, ポーラログラフ蛋白波は, 蛋白活性 SH 基によるものであり, SH 基の活性度により鋭敏に変動する事が判つた。

そこで, 私は, 砒素を乳汁蛋白に添加作用せしめる時, 砒素と蛋白 SH 基が結合し, 当然, 活性 SH 基度の減少が認められると考え, 以上の実験を行つた。然るに, 予想に反して, 乳汁蛋白活性 SH 基度の減少は, 全く認める事が出来ず, 他の新知見を得た。即ち, 各種乳汁蛋白に, 種々濃度の砒素を添加作用せしめた処, 生人乳で 6 γ /cc 以上, 生牛乳で 5 γ /cc 以上, 調整粉乳で 4 γ /cc 以上, 市販牛乳で 3 γ /cc 以上の砒素を添加すると, $-1.7 \sim -1.8$ mV の処で, 蛋白第 II 波に続き, 一つの極大波を生じ, このものが, 砒素による波である事を知つた。元来, 砒素 (3 価) は, 酸性溶液中でのみ還元波を生じ, アルカリ性溶液では非還元性とされているが¹³⁾, 私の予備実験 (I) 及び実験 1 の成績によれば, pH 9.7 のアンモニウムアルカリ性のコバルト溶液で, 蛋白第 II 波に続く一つの極大波は, 砒素に由来する波と考えざるを得ないものであつた。

処で, 乳汁蛋白に砒素を添加作用させた時, 活性 SH 基度の減少を認めなかつたが, これは, 蛋白 SH 基と砒素との結合が起らなかつた事を示すものであろうか。秦氏¹⁴⁾ は, SH 基に特異試薬である P-Chloromercuribenzoate (PCMB) を種々蛋白質に作用せしめても, その活性 SH 基度の下降を認めず, その理由に就て, PCMB は, 蛋白波を画く至適電圧 (Applied voltage) で, 可逆性に離脱する為であろうと述べた。私の実験に於ける SH 基度の下降を認めなかつた事も或はこれと同様に説明されるかも知れない。然し, 私の実験成績からみると, 乳汁蛋白に各種濃度の砒素を添加した時, 一定濃度になつて, 初めて砒素に由来する波が出現し, それ以前には砒素波の出現を見て居らない事は, その濃度になる迄, 砒素と蛋白との間には何等かの反応が起つており, それ以上の濃度になつて初めて, 余剰の砒素が, 特異な波を出現するとも考えられる。

一方, 砒素のポーラログラフ的定量法に就て, Lingane⁹⁾, Meites¹⁵⁾, Everest¹⁶⁾, Haight¹⁷⁾ 等の報告があるが, 夫々, 一長一短がある。松谷氏¹⁸⁾ は,

Lingane の方法を用いて, 粉乳砒素中毒症の原因をなした MF ドライミルク中の砒素含有量を定量し, 好成績を得ている。私も, この方法を選び, 砒素波を画き, これに稀釈乳汁を添加作用せしめた処, 著明に砒素波の下降を認めた。その砒素波減少率は, 生牛乳が一番大で, 次いで市販牛乳, 調整粉乳, 生人乳の順であつた。然し乍ら, SH 基を含有しないゼラチン蛋白液に就ても, その濃度を牛乳と同一にして実験すると, これは, 人乳以上に砒素波の下降を示した。この点より見ても, 砒素と乳汁蛋白との反応は, 必ずしも SH 基が関係するとは限らない事がうかがわれる。然らば, ゼラチン蛋白液による砒素波の下降は, 蛋白質の存在に基く拡散電流の減少のみによるものであろうか。錫谷氏¹⁹⁾ は, 血液蛋白に鉛イオンを添加した時の結合を吸着現象だと説明している。ここに, 私は, 乳汁添加による砒素波の減少も又, 乳汁蛋白の界面作用が砒素の陰極面への拡散吸着を抑制する為, 即ち, 電極界面に於ける乳汁蛋白分子の砒素吸着作用による為ではないかと考え, それぞれの乳汁蛋白濃度と蛋白に作用した砒素量とを計算し, 両者間の関係を曲線に画いた処, 0.1~0.25 cc の稀釈乳汁添加で, 両者の間の関係が直線となり, これは, Langmuir の吸着式 $\frac{c}{x} = A' + B'C$ に一致する事を認めた。即ち, 私の行つた実験条件で, 乳汁蛋白と砒素との作用は, それらの水銀電極面への吸着競合作用が最も重要なものである事が判つた。

前記したポーラログラフ蛋白波に関する実験に際して, ある一定濃度の砒素を添加して初めて, 砒素に由来する波の出現する事実も又, それ迄の砒素は, 乳汁蛋白分子の表面作用により陰極面に吸着しえず, 砒素過剰になつて初めて波を出現したのと考えたい。

最後に, Cohen²⁰⁾ は, アルカリ性溶液に於いて, Arsenoxide と Disulphid と混在する場合, もつと安定な Arsonic acid と SH 化合物に変換されると述べている。一方, 5 価の砒素化合物は, ポーラログラフ的に波を生じない。従つて, 私の実験に於いて, 或る一定濃度以上の亜砒酸を添加してポーラログラフ蛋白波に始めて砒素波の出現を見たのは, その濃度迄の亜砒酸 (3 価) が, 乳汁中の S—S 基により砒酸 (5 価) となり, その為波を生じなかつたのではないかと云う問題が生ずる。然し, この点は, 私の実験成績が, Langmuir の吸着式と一致した点からして, 否定され得ると考える。

V. 結 論

1) 生人乳, 生牛乳, 調整粉乳及び市販牛乳の稀釈液に種々濃度の亜硫酸を添加作用せしめて, ポーラログラフ的蛋白触媒波を検すると, 乳汁蛋白活性SH基は砒素の添加によつて減少しなかつた。

2) この場合砒素還元波はある一定以上の砒素濃度に達して初めて蛋白波に続いて出現した。又, アンモニウムアルカリ性コバルト試験液 (pH 9.6) で, 砒素波を認めた事は, 新発見である。

3) この砒素波出現に要する添加砒素濃度は, 生人乳 6 γ /cc, 生牛乳 5 γ /cc, 調整粉乳 4 γ /cc, 市販牛乳 3 γ /cc であつた。

4) 塩酸性亜硫酸溶液に各種濃度の稀釈乳汁を添加作用せしめ, ポーラログラフ砒素波を画いてみると, 蛋白添加に従つて砒素波の下降を見た。この砒素波減少率は, 生牛乳が最も大で, 次いで, 市販牛乳, 調整粉乳, 生人乳の順であつた。

5) 亜硫酸に, SH基を含有しないゼラチン蛋白を, 牛乳と同一濃度にして添加作用せしめても, 砒素波減少率は, 人乳のそれに勝つていた。従つて,

乳汁蛋白と砒素との反応は, SH基に関係しない事がうかがえた。

6) 乳汁蛋白濃度と, 乳汁蛋白分子の表面作用により陰極面に拡散吸着を抑制された砒素量との関係は, Langmuirの吸着式に一致した。即ち, 乳汁蛋白と砒素との反応の主因をなすものは, 乳汁蛋白分子の表面活性作用であろうと考えられた。

拙筆するに当り, 終始御懇篤な御指導と御校閲を賜つた恩師浜本教授に衷心より深謝致します。又実験に関し御指導御援助を頂いた木本助教授並びに有益なる御助言を頂いた広島大学教養学部化学教室今井助教授, 広島衛生研究所松谷技師に謝意を表します。

(本論文の要旨は, 浜本教授により文部省総合研究「有機チオール化合物による解毒」研究班第1回協議会(昭和31年7月), 第2回協議会(昭和31年11月), 第3回協議会(昭和32年2月)に報告された)。

文 献

- 1) Ehrlich, P. : Ber. 42; 17, 1909.
- 2) Vogetlin, C. et al. : U. S. Publ. Helth. Rep. 38; 1882, 1923 (Stocken et al. : Physiol. Revs., 29; 168, 1948より引用)
- 3) Eagle, H. : J. Pharmacol. Exptl. Therap., 66; 436, 1939.
- 4) Thompson, S. : Biochem. J., 40; 525, 1946.
- 5) Barron, G. et al. : J. B. C. 157; 221, 1945.
- 6) 浜本英次他 : 岡山県に於ける粉乳砒素中毒症発生記録, 昭32.
- 7) 浜本英次 : 日本医事新報, 1694; 3, 昭30.
- 8) Hamamoto, E. : Mschrift f. Kinderheilkunde, 91; 37, 1942.
- 9) Lingane, J. : Ind. Eng. Chem. Anal, 15; 583, 1943.
- 10) 今井日出夫 : ポーラログラフィ, 3; 18, 1955.
- 11) Langmuir : J. Am. Chem. Soc., 37; 1154, 1915.
- 12) Brdička, R. : Collection, 5; 112, 1933.
- 13) 館勇編 : ポーラログラフィ, 227, 1954.
- 14) 秦忠夫 : 京大食研増告, No. 7; 42, 1951.
- 15) Meites, L. : J. Am. Chem. Soc., 76; 5927, 1954.
- 16) Everest, A. : J. Chem. Soc., 704, 1955.
- 17) Haight, P. : Anal. Chem., 26; 593, 1954.
- 18) 松谷衛他 : 広島衛研所報, No. 6; 31, 昭31.
- 19) 錫谷徹 : 京府医大誌, 49; 377, 昭26.
- 20) Cohen, A. et al. : J. Chem. Soc., 3043, 1931.

Experimental Studies on the Antidote of Arsenic Poisoning with the Use of Organic Thiol-compounds

Part I. Polarographic study on the binding of the active SH-group of milk protein and arsenic

By

Teturo Morita

Department of Pediatrics Okayama University Medical School
(Director: Prof. Eiji Hamamoto)

1. In observing the polarographic catalytic wave of protein by making arsenic acid at various concentrations act on fresh human milk, fresh cow's milk, regulated powdered milk, and milk on the market, no decrease in the degree of the SH activity of milk protein due to the addition of arsenic can be detected. In this instance when the concentration of arsenic acid is gradually increased to a certain point, the reductive wave of arsenic appears on the heel of the proteinic wave. The arsenic acid concentration required to have the appearance of such an arsenic wave is 6 γ /cc in the case of fresh human milk; 5 γ /cc in fresh cow's milk; 4 γ /cc in regulated powdered milk; and 3 γ /cc in milk sold on the market.

2. In drawing the polarographic curve of the reductive wave of arsenic by addition of milk at various concentrations to a hydrochloric arsenic acid solution, the arsenic wave falls in proportion to the addition of milk protein. The percentage of the fall in the amplitude of arsenic wave is greatest in fresh cow's milk followed by milk on the market regulated powdered milk and fresh human milk in the order mentioned.

3. The rate of decrease in the amplitude of the arsenic wave in fresh human milk and the gelatin-protein of an equal concentration is greater in the latter. Therefore, it is obvious that the reaction between milk protein and arsenic is in no way associated with the SH-group.

4. By applying the Langmuir's formula to these results, it has been confirmed that the reactions are induced by the action of surface activity of the milk proteins.
