

56.

612.01.5

動物植物組織内ニ於ケル被酸化物質ニ就テ

(第 1 報)

被酸化物質ノ呈色反應ヨード法ニヨル測定

岡山醫科大學生理學教室 (主任生沼教授)

小 西 眞 尙

[昭和 10 年 4 月 15 日受稿]

*Aus dem Physiologischen Institut der Okayama Med. Fakultät
(Direktor: Prof. Dr. S. Oinuma).*

**Experimentelle Untersuchung über die Farbenreaktion und
die Jodmetrie von oxydierbaren Substanzen.**

(I. Mitteilung.)

**Bestimmung der oxydierbaren Substanzen mittels
Farbenreaktion und Jodmetrie.**

Von

M. Konisi.

Eingegangen am 15. April 1935,

Verfasser mass die Reduktionsfähigkeit der oxydierbaren Substanzen von tierischen und pflanzlichen Geweben mittels Farbenreaktion und Jodmetrie, im Verein mit einigen Studien über ihre Physikalisch-chemischen Eigenschaften.

1) Die Farbenreaktion und die Jodmetrie vom Wasserextrakt und Presssaft zeigen in den meisten Fällen einen parallelen Zusammenhang, aber ihr Reak-

tionsgrad ist je nach der Art des untersuchten Materials verschieden.

2) Die oxydierbaren Substanzen gehen in Alkohol, Aceton und die Lösung einer Cyanverbindung über, aber nicht in Ether. Sie werden von basischem Bleiacetat gefällt, nicht aber von neutralem Bleiacetat oder von Phosphorwolframsäure.

3) Diese oxydierbaren Substanzen

sind sehr labil gegen Sonnenlicht, Wasserstoffsuperoxyd. Ihr Widerstand gegen Wärme ist verschieden, und zwar ist diejenige Substanz, die die beiden Farben- und Jodreaktionen deutlich zeigt, thermostabil.

4) Der Glutathionengehalt ist im pflanzlichen Gewebe geringer als im tierischen, und der Jodverbrauch der Glutathione ist geringer als derjenige der die Glutathione enthaltenden oxydierbaren Substanzen.

5) Der Wasserextrakt aus den Wurzeln der Lotuspflanze, Kiefernadeln,

Orang- oder Eichenblättern zeigt Zuckerreaktionen; daraus kann man eine Art von Osazon darstellen, dessen Schmelzpunkt zwischen 204° und 208°C liegt.

6) Die oxydierbaren Substanzen werden von Tierkohle adsorbiert, aber nicht von Bolus alba.

Sie können Filtrierpapier, kolloidummembran, Fischskin und Pergamentpapier durchpassieren.

7) Die Rindensubstanz der gesunden Nebenniere hat die Fähigkeit, Silber stark zu reduzieren.

(Kurze Inhaltsangabe.)

内 容 目 次

第 1 章	文 献ノ概略
第 2 章	實 験
第 1 節	實驗材料
第 2 節	實驗方法
第 3 章	實驗成績
第 1 節	豫備實驗
第 2 節	本實驗
第 4 章	2, 3ノ化學的竝ニ物理的性質
第 1 節	諸種ノ溶媒ニテ裝置セル場合
第 2 節	酸及ビ「アルカリ」ニヨル影響
第 3 節	過酸化水素及ビ太陽光線ノ影響
第 4 節	耐熱性
第 5 節	濾過性及ビ透折性
第 6 節	光線ノ吸收
第 7 節	還元反應
第 8 節	其ノ他ノ化學反應
第 9 節	還元「グルタチオン」
第 10 節	銀反應
第 5 章	總 括

第 1 章 文 献ノ概略

Szent-Györgyi¹⁾ 2) 3) ハ副腎皮質ガ生物ノ酸化機轉ニ關係アルヲ知り, 次デ, 同皮質, 「キャベツ」, 「オレンジ」⁴⁾ 竝ニ Paprika ノ酸化機轉ヲ研究シ⁵⁾ 之等動植物ノ組織中ニ被酸化物質ヲ含有スルコトヲ證シ, 此モノヲ結晶分離シテ Hexuronic acid ト命名シ尙ホ是レガ Vitamin C ト同一物ナルヲ稱ヘリ.

Hexuronic acid ノ正確ナル構造ハ不明ナルモ Carbohydrat (Fructose) ノ誘導體ニテ「グルクロン」酸ト同質異性體ニテ, 此物ハ水ヲ失ヘバ無水結晶ノ Lacton ニ變ズルモノニシテ, 分子式 $C_6H_8O_6$ ニ相等スルモノナリト云ハル.

Zilva⁶⁾ ハコノ被酸化物質ハ Vitamin C ニ一致セザルコトヲ指摘セルモ, Tillmann⁷⁾ ハ兩者ハ全然平行一致セルコトヲ主張セリ.

次デ King and Waugh⁸⁾, Harris and Ray⁹⁾, Harris, Mills, Innes¹⁰⁾, Moore and

Ray¹¹⁾, Cox, Hirst, Reynolds¹²⁾, Birch, Harris, Ray¹³⁾, Birch, Leslie, Harris, Ray¹⁴⁾, Dann¹⁵⁾, Bacharach¹⁶⁾ノ諸氏モ同様 Hexuronic acid ハ強キ還元力ヲ有シ、且 Vitamin C ト一致ス可キモノナリト稱セリ。然ルニ最近ノ研究ノ結果ハ Vitamin C ハ Hexuronic acid ニ非ザルコトヲ認ムルニ至レルヲ以テ Karrer 及ビ Haworth¹⁷⁾ ハ Ascorbic acid ト改稱シ今日一般ニ其ノ名ヲ用キルニ至レリ。

Szent-Gyorgyi¹⁸⁾ ハ「ウオルフラム」酸、「ヨード」、銀ハ Phenolic 物質ニヨリ還元サルルモノニシテ、Phenol ハ還元物質ノ一部ヲ爲スモノナラントシ、全被酸化物質ガ Ascorbic acid ナリトハ斷ジ難シト云ヒ、還元力ニ就テハ副腎皮質ニ最モ強ク、他ノ臓器ニ比シ、數倍アルヲ證セルモノナリ。Mill¹⁹⁾ ハ羊ノ肝臓ニ就テ實驗シ、Vitamin C ノコノ臓器内ニ多量ニ存シ、還元力強キヲ證セリ。Harris and Ray²⁰⁾ ハ副腎皮質ニ就テ更ニ研究シ、肝臓ハ Vitamin C ノ貯藏所ニシテ、副腎皮質ハ多分コレヲ精製スルカ或ハ是レヲ運用スル所ナラントセリ。

溶媒ニ就テハ Szent-Györgyi²¹⁾ ハ Ascorbic acid ハ水、「メチール、アルコール」ニハ良ク溶ケ、「エチール、アルコール」、「アセトン」ニハ夫レ程易ク溶ケズ、「ブチール、アルコール」、「アミール、アルコール」ニハ易ク溶クルモ、「エーテル」、石油ニハ不溶ニシテ、「チヤン」化物ニヨリ、此 acid ノ酸化ハ障碍サルルモノナリト云ヘリ。

Svirbery and King²²⁾ ハ被酸化物質即チ Vitamin C ハ Petroleum, ether-aceton(1:1), Petroleum ether-buthylalcohol (2:1 and

4:1) Petroleum ether-propylalcohol (1:1 and 3:1) ethyl acetate, butyl alcohol, Propyl alcohol ニヨク溶クルモノナリト云ヒ、辻村²³⁾ ハ大根、夏蜜柑ヨリ Vitamin C ヲ分離スル際、Alcohol, Ether, 醋酸「エーテル」ヲ用キテ浸出セル液ハ Bezssonof 氏液ニテ着色セルニヨリ、Vitamin C ノ浸出液トシテ、Ether ハ夾雜物モナク、最良ナリト云ヘリ、松岡²⁴⁾ ハ Vitamin C ハ酸化サレ易ク、尙ホ酸性溶液ニ於テハ Ether ニハ不溶ニシテ殆ド移行セザルモ、鹽基性溶液ニ於テハ幾分 Ether ニ溶解シ、一部ハ Ether ニ移行シ、一部ハ殘存スルモノナリト云ヘリ。

Micheel²⁵⁾ ハ Ascorbic acid ノ性狀トシテ、Lacton ノ性ヲ有シ、溶融點 162° ナリト云ヒ、古武、西垣²⁶⁾ ハ眼房水ヨリ「オザツオン」ヲ作り、夫レガ Vitamin C ニ一致スルヲ實驗シテ、Vitamin C ト命名シ、此「オザツオン」ハ溶融點 204—206°C ニシテ、Oxyascorbinsäure Osazon ノ Lacton ナリト云ヘリ。

尙ホ Ascorbic acid ノ溶融點ハ Cox, Hirst, Reynold²⁷⁾ ハ 192°C, Svirbery and Szent-Györgyi²⁸⁾ ハ 187—189—192°C, Waugh and King²⁹⁾ ハ 183—185°C ナリト云ヘリ。

本實驗ニ於テハ各種動植物ニ就テ、被酸化物質即チ Ascorbic acid ヲ 0.01 N「ヨード」液及ビ「ウオルフラム」酸液ニテ檢索シ、更ニ 2, 3 化學的及ビ物理的性狀ニ就テ實驗セントスルモノナリ。

第2章 實驗

第1節 實驗材料

被檢物トシテハ、新鮮ナル動植物組織ヲ用ヒタ

第 1 表

即チ表中ノ $n = \frac{Am}{A(1+p)}$ ハ

n = 無水組織量ニ對スル、
「ヨード」量

A = 組織ノ重量

m = 被檢液ノ「ヨード」量

p = 含水率

213

組織 1 g ニ對シ水 2 ccm ヲ加ヘテ浸出液ヲ作レルモノニシテ、表中ノ「ヨード」量ハ浸出液 1 ccm ニ對スルモノニシテ、即チ組織 0.5 g ニ當ル。

上記ノ實驗ヲ見ルニ、副腎皮質ニ於テ、最も強く、小腸、肝臓、肺、脾臓ト次第ニ反應ノ度ノ低下セルヲ示セリ。

尙ホ海猿ノ健康ナルモノト、壞血病ニ罹レルモノトヲ斷頭死ニ至ラシメタルモノノ各臓器ニ就テ兩反應ヲ比較セルニ、壞血病ニ罹レルモノガ健康ナルモノニ比シ、著シク低下スル場合アリ、又左程著明ナラザル場合アルモ、何レモ反應ノ低下ヲ認ムルモノナリ。コノ事實ヨリ考フル時ハ、壞血病ニ因リ、組織ノ還元力ガ減少スルモノナルヲ考ヘ得ラル。

第2項 植物組織ニ就テノ實驗

實驗ニ供スル材料ハ、新鮮ナル果實、野菜及ビ葉ヲ乳鉢或ハ礪肉器ニテ、細碎シ、其ノ絞リ汁ヲ遠心沈澱シ、其ノ上清ヲ用ヒタルモノニシテ、尙ホ茶、其ノ他乾燥セルモノニ於テハ、一定量ノ水或ハ微溫湯ヲ加ヘタル絞リ汁ヲ、遠心沈澱シテ其ノ上清ヲ用フルモノナモ、着色強キ時ハ、蒸留水ニテ 2—3 倍ニ薄メ、其ノ儘ニテ實驗ニ供セリ。

被檢物數 10 種ヲ用ヒ、被檢液 1 cc ニ就テノ「ヨード」ノ消費量及ビ呈色反應ハ第 2 表ニ示スガ如シ。

但シ、被檢物ノ、「ヨード」量ハ時期ニ依リテモ多少異ルモノニシテ本實驗ハ約 1 箇年間ヲ通ジテ折々行ヒタル成績ノ平均セル値ヲ記載セルモノナリ。

第 2 表

被檢物	呈色反應	搾汁 1cc ニ對スル「ヨード」量 1ccm=60滴	備 考
蓮 根	卅	120滴	5 倍ノ水ニテ浸出ス
柿	卅	110滴	
松 葉	卅	110滴	
抹 茶	卅	110滴	
綠 茶	卅	105滴	
番 茶	卅—卅	75滴	着色強キニヨリ水ヲ加ヘテ薄ム
アカシヤ葉	卅	70滴	
檳ノ葉	卅	70滴	
バナナ	卅	70滴	
オレンジ	卅—卅	45滴	
苺	卅	45滴	被檢物 1g ニ水ヲ 5ccm ヲ加フ
黃 檳 葉	卅	45滴	
夏蜜柑	卅	40滴	
尿	卅	38滴	
レモン	卅	35滴	
紅 茶	卅	34滴	多少水ヲ加フ
トマト	卅	30滴	
菠薐草	卅	28滴	
蜜 柑	卅	28滴	
大 根	卅	25滴	
キャベツ	卅	25滴	
蕪	卅	23滴	
大 蒜	卅	18滴	
山 葵	卅	18滴	
枇 杷	卅	18滴	
笹ノ葉	卅	17滴	
筍	卅	15滴	
番 椒	+	8滴	
クローバ葉	+	8滴	
韭	十一卅	8滴	

被檢物	呈色反應	搾汁 1cc = 對スル「ヨード」量 1ccm=60滴	備 考
母 乳	+	7滴	
玉 葱	+	7滴	
椎 茸	+	7滴	
人 參	+	8滴	
梨	+	7滴	
豌豆	+	6滴	
林 檎	+	5滴	
葡 萄	+	5滴	
胡 瓜	+	5滴	
牛 蒡	±	5滴	
蔗糖液	+	5滴	
落 落	+	4滴	
大 麥	+	4滴	5倍ノ水ニテ浸出
獨 活	±	3滴	
枯 松 葉	±	3滴	5倍ノ水ニテ浸出
牛 乳	-	2滴	
粉 乳	-	2滴	
蒲公英(葉)	-	2滴	
卵 黃	-	2滴	
馬 鈴 薯	-	2滴	
牡 蠣	-	2滴	
里 芋	-	2滴	
甘 藷	-	2滴	
芹	-	2滴	
卵 白	-	1滴	
朝鮮人參	-	1滴	
小 麥	-	1滴	
玉蜀黍	-	1滴	
米	-	1滴	5倍ノ水ニテ浸出
葡萄糖液	-	1滴	

表中ノ「ヨード」量ハ浸出セルモノノ 1ccm,
或ハ絞り汁 1ccm ノモノナリ。

此實驗成績ヲ觀ルニ還元能力ハ蓮根ニ於テ最モ強ク綠茶、松葉、柿、次デ莓、柑橘類トナリ。穀類ニハ殆ド認め得ズ。尙ホ螢ノ發光器、松姑蜥、蓑蟲ニ就テ(表中記載セズ)モ兩反應ノ陽性ナルヲ認メリ。

松葉ニ就テハ、青葉ニテハ、兩反應可ナリ著明ナルニ比シ、枯葉ニテハ殆ド認め得ズ。

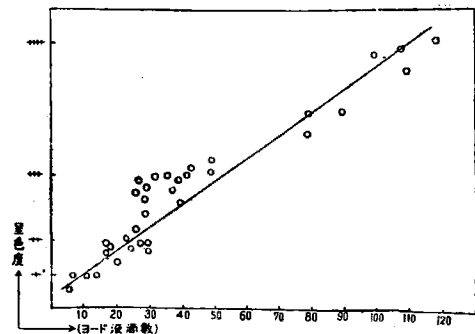
又乳ニ就テ觀ルニ、牛乳、粉乳ニテハ兩反應ハ陰性ナルモ、人乳ニテハ、明カニ陽性ナルヲ認め得ラルル所ナリ。

Szent-Györgyi ノ Paprika ニ就テ、強キ還元力ヲ有シ、抗壞血病能力ヲ認メシニ反シ、予ノ蕃椒ニ就テノ實驗ニ於テハ僅ニ陽性ナルヲ認メシモノナリ。

蔗糖ノ飽和溶液ニテハ兩反應陽性ナルモ、葡萄糖液ニ於テハ認め得ズ。尙ホ面白キ事實ハ Svirbery and Szent-Györgyi³⁶⁾ノ實驗ヲ追試セルモノニシテ、此 10% 葡萄糖液ヲ「アルカリ」性トナシ、30 分間煮沸シテ後、中性トナス場合ニハ、兩反應ノ陽性トナルモ、抗壞血病能力ノ缺クコトナリ。

本章ノ實驗成績ヨリ觀ル時ハ、呈色反應ト「ヨード」消費量トハ第1圖ニ示スガ如ク、略ボ平行スルヲ認ムルモノナリ。

第1圖 呈色反應ト「ヨード」量トノ關係



呈色反應ノ値、+ = 2°, ++ = 2¹, +++ = 2², ++++ = 2³。

第4章 2, 3ノ化學的並ニ物理的性質

第1節 諸種ノ溶媒ニテ處置セル場合

前章ニ於テハ組織汁或ハ蒸餾水ニテ浸出セルモノニ就テ實驗セルモ、本章ニ於テハ次ノ各種溶媒ニテ處置セルモノニ就テ兩反應ヲ實驗セントスルモノナリ。

1) 「エーテル」

先ヅ牛副腎皮質ヲ細碎シ、低温ニテ乾燥シ、更ニ硫酸乾燥中ニテ殘餘ノ水分ヲ去リ、「ソックスレー」氏裝置ヲ用ヒ、8—10時間「エーテル」ニテ浸出液ヲ作り、其ノ浸出液及ビ殘査ニ就テ實驗ス。

浸出液ハ「エーテル」ヲ蒸發スル時ハ脂狀トナリ、コレニ「メチール、アルコール」ヲ加ヘ、ヨク振盪シテ脂狀物中ノ被酸化物質ヲ「アルコール」中ニ移行セシメ、炭酸瓦斯ヲ通ジテ、「アルコール」分ヲ發散セシメタルモノニ就テ檢スルニ、呈色反應ハ陰性ニシテ「ヨード」液ノ1滴ニテ紫色ヲ呈シ、「ヨード」ヲ消費セザルヲ知レリ。

次デ殘査ニ就テ見ルニ、其ノ水浸出液ハ呈色反應モ著明ニ、「ヨード」モ多量ニ消費セリ。尙ホ正常組織ノ含水量(70%)ヲ考慮ニ入レ同濃度ノ水浸出液ヲ作レルニ呈色反應及ビ「ヨード」消費量モ正常ノモノニ比シ殆ド差異ナキヲ認メタリ。

2) 「エチール、アルコール」及ビ「メチール、アルコール」

牛ノ副腎皮質ヲ細碎シ、ソレニ「エチール、アルコール」或ハ「メチール、アルコール」ヲ加ヘ、乳鉢ニテ研磨シ、「ガーゼ」ニテ絞レル汁ヲ遠心沈澱シ、上清液ニ就テ、實驗セルニ、何レモ兩反應ノ著明ニ陽性ナルヲ認メタリ。更ニ果物、野菜、木ノ葉ニ就テ同様浸出液ヲ作り檢セルニ何レモ陽性反應ヲ認メタリ。

3) 「アセトン」

「アセトン」ヲ用ヒ、牛副腎皮質ニテ「アルコール」同様ノ處置ニヨリ、浸出液ヲ作りテ檢セルニ、兩反應ハ著明ニ陽性ナリ。更ニ果物、野菜ニ就テ檢セルニ、同様陽性ナルヲ認メタリ。

4) 「チアン」化物

K. CN 或ハ NaCN ニテ、牛副腎皮質ヲ酒精同様ニ處置シテ得タル浸出液ハ、何レモ著明ニ陽性ナリ。更ニ他ノ被檢液ニ於テモ同様陽性ナリ。

5) 燐「ウオルフラム」酸液

牛副腎皮質ノ水浸出液ニ燐「ウオルフラム」酸液ヲ最早白色沈澱ノ生ゼザル迄加ヘ、濾過セルモノニ就テ檢セルニ兩反應ノ著明ニ陽性ナルヲ認メタリ。更ニ果物、野菜、木ノ葉ニ就テ同様檢セルニ何レモ陽性ナルヲ認メタリ。

6) 中性及ビ鹽基性醋酸鉛液

牛副腎皮質ヲ用ヒ、其ノ水浸出液ニ10% 中性醋酸鉛液(鉛糖水)ヲ加フル時ハ、白色沈澱ヲ見ルモノニシテ、其ノ濾液ニ就テ檢セルニ、兩反應著明ニ陽性ナリ。次デ其ノ殘査ヲ2—3回水洗、硫化水素ヲ通ジテ鉛ヲ分離シ、濾液ニ炭酸瓦斯ヲ通ジテ過剰ノ硫化水素ヲ放出シテ檢セルニ、兩反應陰性ナリ。

次デ同皮質ノ水浸出液ヲ用ヒ、ソレニ10% 鹽基性醋酸鉛液(鉛醋)ヲ加フル時ハ、白色沈澱ヲ生ズルモノニシテ、其ノ濾液ハ兩反應陰性ナルモ、殘査ヲ2—3回水洗シ、硫化水素ヲ通ジテ、鉛ヲ分離シ、其ノ濾液ニ炭酸瓦斯ヲ通ジテ過剰ノ硫化水素ヲ放出シテ檢スルニ兩反應陽性ナルヲ認メタリ。

兩所作ハ尙ホ果物、野菜、木ノ葉ニ就テ行ヒシニ同様ナル結果ヲ認メタルモノナリ。

本章ニ於ケル實驗ノ成績ヲ見ルニ、被酸化物質ハ、「エチール、アルコール」、「メチール、アルコール」、「アセトン」、「チアン」化物ニハ

易ク溶クルモ,「エーテル」ニハ不溶ナリ.更ニ隣「ウオルフラム」酸液ニテ沈澱サレザル所ヨリ考フレバ,被酸化物質ハ蛋白質ニ非ザルヲ知ル.

次デ被酸化物質ハ中性醋酸鉛液ニ沈澱サレザルモ,鹽基性醋酸鉛ニヨリ沈澱サルル事實ハ,Zilva³⁷⁾,辻村,Szent-Györgyi³⁸⁾,Sipple and King³⁹⁾,Svirbery and King⁴⁰⁾,Waugh and King⁴¹⁾ノ諸氏ノVitamin C分離ノ際ニ中性及ビ鹽基性醋酸鉛ヲ用フル事實ト相一致スル所ナリ.

第2節 酸及ビ「アルカリ」ニヨル影響

被酸化物質ノ酸及ビ「アルカリ」ニヨル影響ニ就テ,牛副腎皮質ノ水浸出液ニ重曹ヲ加ヘテ中和セルモノ及ビ醋酸溶液ヲ以テ酸性トナセルモノヲ以テ實驗セルニ何レモ原液ニ比シ,呈色反應及ビ「ヨード」消費ガ極僅ニ減少セルヲ認メシモノニシテ,5%苛性曹達液ニテ「アルカリ」性トナセルモノニ於テハ兩反應ハ著シク減少シ,數時間後ニハ殆ド呈セザルニ至ル.

コノ事實ハ果物,野菜,木ノ葉ニ就テ行ヒシニ,被檢物ノ間ニ多少時間的差異ハアルモ,何レモ同様ニ兩反應ノ減弱ヲ認ムルモノナリ.

被檢液其ノ物が既ニ酸性ヲ呈シ,殊ニ柑橘類ニハ酸度ノ可ナリ著シキモノアレバ,被酸化物質ハ一般ニ酸ニ對シテハ可成リ抵抗ヲ有スルモノト考ヘ得ラルルモノナリ.

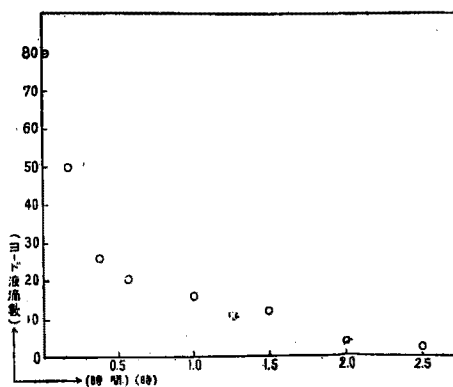
「アルカリ」ニ對シテ非常ニ抵抗弱キハ,「アルカリ」其ノ物ヨリ障礙サルルモノト考ヘラ

ルルモ,又「アルカリ」ノ存在ニ於テ,迅速ニ酸化サレ易クナルト言フコトモ考ヘ得ラルル所ニシテ,後節ノ「アルカリ」ノ状態ニ於テハ,酸素及ビ空氣ニヨリ,迅速ニ兩反應ノ減弱,消失スル事實ト相一致スル所ナリ.尙ホ古武,西垣⁴²⁾ノVitamin Cニ於テ,又諸家ノAscorbic acid即チVitamin Cニ於テ,何レモ「アルカリ」ノ存在ニヨリ迅速ニ破壊セララルルハ等シク認メララルル所ナリ.

第3節 過酸化水素及ビ太陽光線ノ影響

組織ノ水浸出液ニ過酸化水素液ヲ加ヘ,呈色反應及ビ「ヨード」消費量ニヨルモノトノ兩反應ノ變化ヲ實驗セントスルモノニシテ,先ヅ副腎皮質ニ就テ檢スルニ,被檢液ヲ7—8本ノ試験ニ2ccm宛入レ,同量ノ過酸化水素液ヲ加ヘ,時々振盪シテ10分,20分,30分,1時間,1時間半,2時間,2時間半ノ經過ニ於テ見ルニ,呈色反應ハ早期ニ消失シ,「ヨード」消費量ハ次第ニ減少ヲ認ムルモノニシテ,第2圖ハ被檢液1ccmニ對スル「ヨード」量ノ變化ヲ示スモノナリ.

第2圖 牛副腎皮質,過酸水素液ニテ處置ス

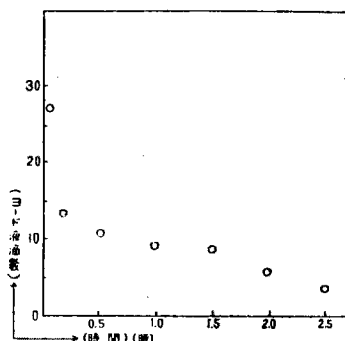


牛甲状腺も同様ノ状態ニ於テ實驗セルニ、
 少々同様ナル結果ヲ得タルモノニシテ、其ノ
 「ヨード」量ノ變化ハ第3圖ニ示スガ如シ。

使用セル N/100「ヨード」液ハ前實驗同様。

1 ccm=60 滴トス。

第3圖 牛甲状腺、過酸化水素液ニテ處置ス



其ノ他果物、野菜、木ノ葉等ニ就テ實驗セル
 ニ、各被檢物ニヨリ、過酸化水素液ノ所要量
 ニ多少ノ差異アルモ、何レモ副腎皮質、甲状腺
 ニ於ケルト同様ノ状態ヲ認ムルモノナリ。

尙ホ之等ノ被酸化物質ハ酸素及ビ空氣ニ依
 リテモ酸化サルルモノナルモ過酸化水素液ニ
 ヨル程迅速ニ兩反應ノ減弱或ハ消失ヲ認メザ
 ル所ナリ。然レ共、被檢液ヲ「アルカリ」ノ狀
 態ニ置ク時ハ可ナリ迅速ニ酸化サレ、兩反應
 ノ減弱、消失スルヲ認ムルモノナリ。

斯ク被酸化物質ハ過酸化水素ノ酸素ニヨリ
 酸化サレ易キモノニシテ、Szent-Györgyi⁴³⁾
 ハ Ascorbic acid モ過氧化物ニヨル酸化機轉
 ノ一階段ヲナスモノナリト云ヘリ。

太陽光線ノ影響ニ就テハ、被檢液ヲ「シャ
 レ」ニ入レ硝子蓋ナクシテ太陽光線ニ直射セ
 シムルモノニシテ、蜜柑、「キヤベツ」、大根、
 「トマト」、副腎皮質、蓮根、松葉、綠茶ニ就

テ實驗セルニ何レモ 3—4 時間ノ内ニ呈色反
 應及ビ沃度量ガ陰性或ハ高度ノ減弱ヲ認メタ
 ルモノニシテ、反應度強キ蓮根ニ於テモ、呈
 色反應ハ + 或ハ ±、沃度量モ數滴トナレル
 モノナリ。

コレ被酸化物質ノ酸化ガ太陽紫外線ニヨリ
 促進サレタルニ依ルモノナラン。

第4節 耐熱性

被檢物ノ熱ニ對スル影響ヲ實驗センガ爲メ
 ニ被檢液ヲ 108°C ニ 2 時間煮沸セルモノニシ
 テ、其ノ間時々煮沸セル蒸餾水ヲ加ヘテ、蒸
 發セル分ヲ補ヘルモノナリ。

コノ實驗ニ就テ大根、「キヤベツ」、「トマト」
 ニ於テハ兩反應消失スルモ、蜜柑ニ於ケルモ
 ノハ多少兩反應ノ減弱ヲ見ル。更ニ蓮根、松
 葉ニ於テハ殆ド變化ヲ認メザルモノナリ。

一般ニ兩反應ノ比較的弱キモノハ、加熱ニ
 ヨリ、其ノ反應ガ減弱或ハ消失スルモノニシ
 テ反應比較的強キモノハ耐熱性ヲ有スルモノ
 ナリ。

尙ホ 108°C ニ 2 時間煮沸セル蓮根汁ニ就テ
 ノ動物實驗ハ後報ニ示スガ如ク、抗壞血病ノ
 能力ヲ證明シ得ルモノナリ。

Szent-Györgyi⁴⁴⁾ ハ短時間ノ煮沸ニテハ組
 織内ノ被酸化物質ハ破壊サレザルモノナリト
 云ヘリ。

第5節 濾過性及ビ透析性

被檢液中ノ被酸化物質ノ濾過性ヲ檢セント
 シ、牛副腎皮質ノ水浸出液ヲ濾紙ニテ濾セル
 モ兩反應ノ著明ニ認メ得ラルル所ニシテ、其
 ノ他ノ果物、野菜等ニ就テモ、同様ニ認メ得

ラルルハ前實驗ニ於テ示セル所ナリ。

次デ被檢液ヲ、白陶土ヲ盛レル漏斗上ニ加ヘ、或ハ白陶土ト混ジ、餾水ヲ加ヘテ得タル濾液ニ就テ實驗セルニ兩反應ノ著明ニ認メ得ル所ナリ。

更ニ「メルク」製ノ骨炭末ヲ用ヒ、白陶土ト同様ノ操作ノ元ニ得タル濾液ニ就テ實驗セルニ兩反應ノ認メ得ザルニ至ルモノニシテ、白陶土、骨炭末ノ操作ヲ受ケタル他ノ被檢液モ夫々同様ナル結果ヲ認メ得ラルルモノナリ。

被酸化物質ノ透析性ノ實驗トシテ、先ヅ、「コロヂウム」膜ニ就テ行ヘルモノニシテ、嚴密ニ作製セル「コロヂウム」囊ニ副腎皮質ノ浸出液ヲ入レ、漏レザル様ニ注意シテ、小容器ニ入レタル蒸餾水中ニ浸ス時ハ暫時ニシテ、蒸餾水中ニ著明ナル兩反應ノ現ルルヲ認ムルモノナリ。

次デ、動物膜トシテ、Fischskin ヲ用ヒ、「コロヂウム」膜ト同様ノ操作ニテ實驗セルニ同様暫時ニシテ蒸餾水中ニ著明ナル兩反應ノ現ルルヲ認メタリ。

次デ、羊皮紙ヲ用ヒ硝子圓筒ノ底トナシ漏レザル様ニ注意シテ、同様操作ヲ行ヒシニ同様ニ蒸餾水中ニ著明ナル兩反應ノ現ルルヲ認メタリ。之等ノ實驗ハ果物、野菜、其ノ他ノ被檢物ニ就テ、數回行ヘルニ同様ナル結果ヲ認メ得タルモノナリ。

本實驗ニ就テ見ルニ、被酸化性物質ハ濾紙、白陶土ヲ漏過スルモ、骨炭末ニ吸着サルルモノニシテ、且「コロヂウム」膜、Fisch Skin、羊皮紙ヲ透過スルモノナリ。斯クノ如キ易透析性ハ此被酸化物質ノ分子ノ小ナルヲ示スモノナリ。

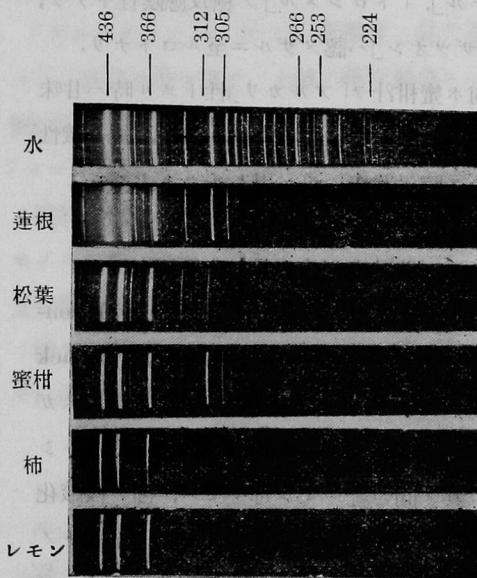
第6節 光線ノ吸收

透明ナル被檢ニ就テ吸收線ヲ測定セルモノニシテ、副腎皮質ノ浸出液ヲ濾紙、或ハ遠心沈澱、或ハ白陶土ニテ透明液トナシ、Hand Spektroskop ニテ、人工太陽光線ヲ光源トナシ肉眼ニテ檢セルニ $290\text{ M}\mu$ 以下ノ短波長ハ認メ得ザルモノニシテ、蜜柑、「レモン」ニ於テモ同様ナリ。

次デ「アダム、ヒルガ」會社ノ分光寫眞機ヲ用ヒ、同様光源ニテ乾板ニ感光セシメシニ、蓮根、松葉、「レモン」、蜜柑、柿ノ透明液ニ於テ何レモ $300-290\text{ M}\mu$ 以下ノ短波長ノ透過シ得ザリシモノニシテ、對照トシ蒸餾水ヲ用ヒタルモノハ $220\text{ M}\mu$ 迄ノ短波長ヲ透過シ得タルモノナリ。

Cox, Hirst, Reynolds⁴⁵⁾ ノ測定ニテハ、Ascorbic acid ハ $265\text{ M}\mu$ ノ波長ヲ最モヨク吸收スト云ヘリ。

短波光線ノ吸收範圍



第7節 還元反應

被檢液ニ就テ「ニーランデル」及ビ「トロシメル」氏ノ糖反應竝ニ鹽酸「フェニール、ヒドラツオン」ニヨル「オザツオン」ヲ檢スルニ、蜜柑、蓮根、大根、松葉、樫ノ葉ニテハ陽性反應ヲ示セルモノナリ。

又「オザツオン」トシテ黃褐色或ハ帶赤褐色ノ交叉狀或ハ葉狀ナル結晶ヲ鏡下ニ認メ溶融點ハ204—208°Cナリ。第3表ニ示スガ如シ。

第 3 表

被檢物	「ニーランデル」反應	「トロシメル」反應	「オザツオン」溶融點
蜜 柑	陽 性	陽 性	204°C
蓮 根	〃	〃	208°C
大 根	〃	〃	205°C
松 葉	〃	〃	205°C
樫ノ葉	〃	〃	208°C

此處ニ面白キ事實ハ蜜柑及ビ大根ニ就テ實驗セルニ、之等ノ搾リ汁ニ過酸化水素液ヲ加フル時ハ甘味ノ消失スルコトニシテ、「ニーランデル」、「トロシメル」ノ糖反應陰性トナリ、「オザツオン」ハ認メザルニ至ルコトナリ。

尙ホ蜜柑汁ヲ「アルカリ」性トスル時ハ甘味消失スルモ、糖反應ハ陽性ニシテ、更ニ酸性トナス時ハ甘味ノ再ビ現ルルコトナリ。

第8節 其ノ他ノ化學反應

果物、野菜等ノ數種ノ被檢液ニ就テ Eisen-Chlorid 反應, Nitroprussid 反應, Guajak 試驗ヲ行ヘルニ、其ノ成績ハ第4表ニ示スガ如ク、或ルモノハ陽性、或ルモノハ陰性トシテ、其ノ間ニ統一サル可キモノ、即チ被酸化物質ニ於ケル呈色反應及ビ「ヨード」消費トノ間ニ何等ノ連絡ヲ發見シ得ザルモノナリ。

第 4 表

被檢物	Eisen chlorid Reaktion	Nitro prussid Reaktion	Guajak Probe
蓮 根	ア リ	ア リ	アリ
梨	ア リ	ナ シ	ナシ
松 葉	ア リ	ア リ	アリ
柿	ア リ	ア リ	ナシ
ニンニク	ナ シ	ナ シ	アリ
山 葵	ナ シ	ナ シ	アリ
バナナ	ナ シ	ナ シ	アリ
蜜 柑	ア リ	ア リ	ナシ
オレンジ	ナ シ	ア リ	ナシ
林 檎	ア リ	ナ シ	ナシ
大 根	ナ シ	ア リ	アリ
牛副腎皮質	ナ シ	ア リ	アリ

第9節 還元「グルタチオン」

動植物組織内ニ於テ「ヨード」ヲ還元スルモノハ、其ノ組織内ノ被酸化物質ノミナラズ、「グルタチオン」モ關係スルコト明カナルニヨリ、被檢液ニ就テ還元「グルタチオン」ノ「ヨード」消費量ヲ檢シ、組織内ノ被酸化物質ノ「ヨード」消費量ト比較セントスルモノナリ。

第3章ニ於ケル被檢液ノ「ヨード」消費量ハ眞實ノ意味ニ於テハ「グルタチオン」ト被酸化物質トノ「ヨード」消費量ノ合計セルモノニ相當ス。故ニ被檢液ノ「ヨード」消費量ヨリ「グルタチオン」ノモノヲ減ズレバ、即チ被酸化物質ノ消費量トナル可キモノナリ。

還元「グルタチオン」ノ定量法ハ Tunnicliff 氏⁴⁶⁾ノ方法ヲ Pelzweig 及ビ Delure 氏⁴⁷⁾ガ變法セルモノニシテ、果汁、野菜汁ニ就テ行ヘルハ次ノ血液ノ方法ニ依リタルモノナリ。

方 法

被檢汁 5cc = 10% 三鹽化醋酸液 10cc ヲ加ヘ、ヨク攪拌混和セル後濾過シ得タル透明ノ

漏液 5 cc を取り、之ニ N/100「ヨード」液ヲ 1cc 及ビ 25%「ヨード」加里液 2cc を加へ、5 分間ノ後澱粉ヲ示指藥トシ N/100 Thiosulfat 液ヲ以テ過剩「ヨード」ヲ滴定ス。N/100「ヨード」液 1 cc ハ 2.5 mg ノ還元「グルタチオン」ト反應スルヲ以テ、上述ノ定量法ニヨリ還元「グルタチオン」トノ反應ニ用ヒラレタル「ヨード」液ノ量ヲ知り、是レヨリ被檢液中ノ「グルタチオン」量ヲ算出セルモノナリ。

被檢物トシテ蜜柑、「キヤベツ」、林檎、「オレンヂ」、大根、蓮根、「トマト」、夏蜜柑ノ搾汁ヲ用ヒ、上記ノ方法ニテ、被檢汁 5cc 中ノ「グルタチオン」含有量 (mg) 及ビ其ノ百分率ヲ算出セリ。

第5表ニ見ル如ク植物組織内ノ「グルタチオン」量ハ動物組織内ノモノニ比スレバ遙ニ微量ニシテ、略ボ 1/5—1/50 ニ當ル。

第 5 表

被 檢 汁 5 ccm	「グルタチオン」量 (mg)	「グルタチオン」 含有率 (%)
蜜 柑	1.87	0.037
キヤベツ	2.32	0.046
林 檎	0	0
オレンヂ	2.95	0.059
大 根	0.31	0.006
蓮 根	4.00	0.080
ト マ ト	1.62	0.030
夏 蜜 柑	2.81	0.056

Tunneliff ノ云ヘル如ク、1 ccm ノ N/100「ヨード」液ガ、2.5 mg ノ「グルタチオン」ニ反應スルニ依リ、各被檢汁ノ 1 ccm 中ニ存在スル「グルタチオン」量ニ對スル、「ヨード」量ハ第6表ニ示ス如ク逆ニ換算シ得ルモノニシテ、全「ヨード」量ハ前實驗ヨリ得タル、被檢

汁 1 ccm ニ對スル「ヨード」量ナルニヨリ、此「ヨード」量ヨリ、「グルタチオン」ニ反應スル、「ヨード」量ヲ減ズレバ、被檢物組織内ノ「グルタチオン」以外ノ被酸化物質ノ「ヨード」量ニ相當スルモノナリ。

第 6 表

被檢汁 1 ccm	「ヨード」量 (ccm) (a)	「グルタチオン」ノ「ヨード」量 (ccm) (b)	被酸化物質ノ「ヨード」量 (ccm) (a-b)
蜜 柑	0.47	0.15	0.32
キヤベツ	0.42	0.18	0.24
林 檎	0.08	0	0.08
オレンヂ	0.75	0.24	0.51
大 根	0.42	0.03	0.39
蓮 根	2.00	0.32	1.68
トマト	0.50	0.13	0.37
夏蜜柑	0.67	0.23	0.44

之等ノ成績ヨリ見ル時ハ、「グルタチオン」量ハ蓮根ニ最モ多ク、「オレンヂ」、夏蜜柑、「キヤベツ」、蜜柑、「トマト」、大根トナリ、林檎ニハ認メザル所ナリ。

「グルタチオン」ノ「ヨード」消費量ニ就テ見ルニ、蓮根ニ最モ多ク、上述ノ順ニ減少ス。被檢液ノ全「ヨード」量ヨリ「グルタチオン」ノ「ヨード」量ヲ減ズレバ、「グルタチオン」以外ノ被酸化物質ノ「ヨード」消費量ト見做ス可キモノニシテ、蓮根ニ最モ多ク、「オレンヂ」、夏蜜柑次ギ、上記ト稍々同一ノ順序トナル。

即チ「グルタチオン」ノ「ヨード」量ハ少キモ、全「ヨード」量ト略ボ平行スル所ナリ。

第10節 銀反應

牛ノ副腎ヲ切斷シテ 0.4% ノ硝酸銀溶液中ニ浸ス時ハ、15 分間位ニシテ、皮質ガ褐色或

ハ黑色ニ染ルニ比シ、髓質ニハ變化ヲ認メザルモノニシテ、被酸化物質ノ銀ヲ還元スル事實ハ一般ニ認メラルル所ナリ。

尙ホ健康海猿ト、壞血病罹患海猿トノ副腎皮質ヲ同様ニ硝酸銀液ニテ操作セルニ前者ニ於テハ著明ナルニ反シ、後者ニ於テハ微弱ナルヲ認メタルモノニシテ、肝臓組織ニ於テハ著明ナル差異ヲ認メザル所ナリ。

Szent-Györgyi⁴⁸⁾ ハ皮質ノ黑色或ハ褐色ニ染ルハ還元物質即チ Vitamin C が銀ヲ還元スルニ因ルモノトシ、腦、肝臓、筋肉ハ髓質同様、變化ヲ認メザルモノナリト云フ。

然レ共海猿ノ肝臓ニ就テ、「ゴルヂー」染色法、今氏鍍銀法ヲ行ヘルニ、鏡檢シテ、細胞内ニ著明ナル銀顆粒ヲ認メシモノニシテ、且健康及ビ壞血病ノ海猿ニ就テ比較セルニ、著明ナル差異認ムル所ナリ。本實驗ノ詳細ハ後報ニ譲ル。

第5章 總 括

1. 動植物組織ノ搾リ汁及ビ浸出液ニ就テ、呈色反應及ビ「ヨード」消費量ヲ檢セルニ、兩反應ハ被檢物ノ種類ニヨリ其ノ程度ヲ異ニスルモノナリ。是レ燐「ウオルフラム」酸及ビ「ヨード」ハ動植物組織内ノ被酸化物質ニヨリ還元サルルニ因ルモノニシテ、兩反應ハ略ボ平行スルヲ認ムルモノナリ。

2. 被酸化物質ハ「エチール、アルコール」、「メチール、アルコール」、「アセトン」、「チヤン」化物中ニ移行スルモ、「エーテル」中ニハ移行セズ。

3. 被酸化物質ハ中性醋酸鉛液ニテハ沈澱

サレザルモ、鹽基性醋酸鉛液ニテ沈澱サル。

燐「ウオルフラム」酸液ニヨリ沈澱サレザルニヨリ、此物質ハ蛋白質ニ非ザルモノト思惟ス。

4. 被酸化物質ハ過酸化水素液ニ依リ易ク酸化サレ易キモノニシテ、此酸化機轉ハ過酸化物質ノ存在ヲ要スルモノノ如シ。

被酸化物質ノ兩反應ハ太陽光線照射ニヨリ減弱、消失ヲ認ムルモノナリ。

5. 蓮根、松葉、蜜柑、櫚ノ葉ノ被檢汁ニ於テハ糖反應陽性、尙ホ「フェニール、ヒドラツオン」ニ因ル「オザツオン」結晶ハ何レモ認ムルモノニシテ、溶融點ハ 204—208°C ナリ。

6. 被酸化物質ハ酸性ノ狀態ニ於テハ、耐ヘ得ルモ、「アルカリ」性ノ狀態ニ於テハ兩反應ノ減弱、消失ヲ見ルモノナリ。

7. 被酸化物質ハ骨炭ニ吸着サルルモ、白陶土ニヨリ吸着サレズ且「コロヂウム」膜、Fisch Skin、羊皮紙ヲ透過スルモノナリ。

8. 108°Cニ2時間煮沸セルニ蓮根、松葉ニ於テハ殆ド兩反應變化ナキモ、大根、「キヤベツ」、「トマト」ニ於テハ消失ヲ觀ルモノニシテ、反應度強キ程耐熱性強キガ如シ。

9. 還元「グルタチオン」量ハ蓮根、「オレンジ」、夏蜜柑ニ割合多ク、大根ニハ少ク、林檎ニハ認メズ。

「グルタチオン」ノ「ヨード」消費量ハ、「グルタチオン」以外ノ被酸化物質ノ、「ヨード」消費量ニ比スレバ可ナリ少シ。

10. 被檢液ノ吸收線ヲ測定スルニ、何レモ略ボ 290—300 M μ 以下ノ短波長ハ認メ得ズ。

11. 健康牛副腎皮質ハ銀ヲ強く還元シテ黒染ス。

海猿ニ於テモ、健康副腎皮質ハ黒褐色ニ染ルモ、壞血病ニ於ケルモノハ着染微弱ナリ。

撰筆スルニ當リ御懇篤ナル御指導、御校閲ヲ下サレタル恩師生沼教授ニ深甚ノ謝意ヲ表スルモノナリ。

文 獻

- 1) *Szent-Györgyi*, Bioch. Z., Bd. 146, S. 245, Bd. 150, S. 195, 1924. 2) *Szent-Györgyi*, Bioch. Z., Bd. 157, S. 50, 68, Bd. 162, S. 399, 1924. 3) *Szent-Györgyi*, Bioch. Z., Bd. 181, S. 425, 433, 1927. 4) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 5) *Szent-Györgyi*, Nature, Vol. 131, P. 225, 1933. 6) *Zilva*, Nature, Vol. 129, P. 690, 943, 1932. 7) *Tillmann*, Biochem. J., Vol. 26, P. 2027, 1932. 8) *Waugh and King*, J. Biol. Chem., Vol. 97, P. 325, 1932. 9) *Harris and Ray*, Biochem. J., Vol. 26, P. 2067, 1932. 10) *Harris, Mills, Innes*, Luncet, II, 235. 11) *Moore and Ray*, Nature, Vol. 130, P. 997, 1932. 12) *Cox, Hirst, Reynolds*, Nature, Vol. 130, P. 888, 1932. 13) *Birch, Harris, Pay*, Nature, Vol. 131, P. 273, 1932. 14) *Birch, Leslie, Harris, Ray*, Nature, Vol. 131, P. 273, 1932. 15) *Dann*, Nature, Vol. 131, P. 24, 1932. 16) *Bacharach*, Nature, Vol. 131, P. 364, 1933. 17) *Szent-Györgyi*, Nature, Vol. 131, P. 225, 1933. 18) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 19) *Mill*, Biochem. J., Vol. 26, P. 704, 1932. 20) *Harris and Ray*, Biochem. J., Vol. 26, P. 2067, 1932. 21) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 22) *Svirbery and King*, J. Biol. Chem., Vol. 94, S. 483, 1931—32. 23) 辻村, 理研所彙報, 第5輯, 第10號, 大正15年10月. 24) 松岡, 日農化維, 第9卷, 第4號, 昭和8年4月. 25) *Micheel*, Naturwissenschaft, 21, Jg. S. 63, 1933. 26) *Kotake, Nishigaki, Hoppe-Seylers*, Physiol. Chem., Bd. 219, S. 224, 1933. 27) *Cox, Hirst, Reynolds*, Nature, Vol. 130, P. 888, 1932. 28) *Svirbery and Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 27, P. 279, 1933. 29) *Waugh and King*, J. Biol. Chem., Vol. 97, P. 325, 1932. 30) *Beassonov*, Biochem. J., Vol. 17, P. 420, 1923. 31) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 32) *Zilva*, Biochem. J., Vol. 22, 1928. 33) *Harris and Ray*, Biochem. J., Vol. 26, P. 2067, 1932. 34) *Szent-Györgyi*, Nature, Vol. 131, P. 225, 1933. 35) *Kotake, Nishigaki, Hoppe-Seylers*, Physiol. Chem., Bd. 219, S. 224, 1933. 36) *Svirbery and Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 27, P. 279, 1933. 37) *Zilva*, Biochem. J., Vol. 17, P. 410, 1923. 38) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 39) *Sipple and King*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 52, P. 420, 1930. 40) *Svirbery and King*, J. Biol. Chem., Vol. 94, S. 483, 1931—32. 41) *Waugh and King*, J. Biol. Chem., Vol. 97, P. 325, 1932. 42) *Kotake, Nishigaki, Hoppe-Seylers*, Physiol. Chem., Bd. 219, S. 224, 1933. 43) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 44) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928. 45) *Cox, Hirst, Reynolds*, Nature, Vol. 130, P. 888, 1932. 46) *Tunncliffe*, Biochem. J. Vol. 19, P. 941, 1925. 47) *Perlzweig and Debrue*, Biochem. J., Vol. 21, 1927. 48) *Szent-Györgyi*, Biochem. J., Vol. 22, P. 1387, 1928.